



UNIVERSITÄT  
DES  
SAARLANDES

# Design von linearen und verzweigten Blockcopolymer- architekturen mittels anionischer Polymerisation zur Untersuchung des Einflusses auf die Mikrophasenseparation

## **Dissertation**

zur Erlangung des Grades

des Doktors der Naturwissenschaft (Dr. rer. nat.)

der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
der Universität des Saarlandes

vorgelegt von

**Frank Walter Michael Hartmann, M. Sc.**

Saarbrücken, 2024

Tag des Kolloquiums: 13.08.2024

Dekan: Prof. Dr.-Ing. Michael Vielhaber

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

Vorsitz: Prof. Dr. Johann Jauch  
Akad. Beisitzer: Dr. Kevin Bauer

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 02.09.2019 bis 31.08.2023 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 Erstautor:**

F. Hartmann, B.-J. Niebuur, M. Koch, T. Kraus, M. Gallei, *Synthesis and Microphase Separation of Dendrimer-like Block Copolymers by Anionic Polymerization Strategies*, *European Polymer Journal* **2023**, 187, 111894. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2023.111894

F. Hartmann, M. Bitsch, B.-J. Niebuur, M. Koch, T. Kraus, C. Dietz, R. W. Stark, C. R. Everett, P. Müller-Buschbaum, O. Janka, M. Gallei, *Self-Assembly of Polymer-Modified FePt Magnetic Nanoparticles and Block Copolymers*, *Materials* **2023**, 16, 5503. DOI: 10.3390/ma16165503

F. Hartmann, R. Dockhorn, S. Pusse, B.-J. Niebuur, M. Koch, T. Kraus, A. Schießler, B. N. Balzer, M. Gallei, *Design and Self-Assembly of Second-Generation Dendrimer-Like Block Copolymers*, eingereicht

### **Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus Kooperationen:**

M. Plank, F. Hartmann, B. Kuttich, T. Kraus, M. Gallei, *Self-assembly of Amphiphilic Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-Containing Block Copolymers in the Vicinity of Cellulose Fibres*, *European Polymer Journal* **2020**, 141, 110059. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2020.110059.

M. Meier-Merziger, M. Fickenscher, F. Hartmann, B. Kuttich, T. Kraus, M. Gallei, H. Frey, *Scalable Synthesis of Phase-Separated super-H-shaped Triblock Architectures: Polylactide Grafted From Telechelic Polyisoprene*, *Polymer Chemistry* **2023**, 14, 2820. DOI: 10.1039/d3py00230f

M. Meier-Merziger, J. Imschweiler, F. Hartmann, B.-J. Niebuur, T. Kraus, M. Gallei, H. Frey, *Bifunctional Carbanionic Synthesis of Fully Bio-Based Triblock Structures Derived from  $\beta$ -*

---

*Farnesene and LL-Dilactide: Thermoplastic Elastomers, Angewandte Chemie International Edition* **2023**, 62, e202310519, DOI: 10.1002/anie.202310519

**Weitere Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus Kooperationen, welche kein Bestandteil dieser Dissertationsschrift sind:**

G. Rosetta, M. Gunn, J. J. Tomes, M. Butters, J. Pieschel, F. Hartmann, M. Gallei, C. E. Finlayson, *Transparent Polymer Opal Thin Films with Intense UV Structural Color, Molecules* **2022**, 27 (12), 3774. DOI: 10.3390/molecules27123774

P. Baldaguez Medina, V. Ardila Contreras, F. Hartmann, D. Schmitt, A. Klimek, J. Elbert, M. Gallei, X. Su, *Investigating the electrochemically-driven capture and release of PFAS by iron- and cobalt-based redox-metallopolymer sorbents, ACS Applied Interfaces and Materials* **2023**, 15 (18), 22112-22122. DOI: 10.1021/acsami.3c01670

F. V. Frieß, F. Hartmann, L. Gemmer, J. Pieschel, B.-J. Niebuur, M. Faust, T. Kraus, V. Presser, M. Gallei, *Thermo-responsive Ultrafiltration Block Copolymer Membranes Based on Polystyrene-block-Poly(diethyl acrylamide), Macromolecular Chemistry and Engineering*, **2023**, 308, 2300113, DOI: 10.1002/mame.202300113

## Danksagung

Zuallererst gilt mein größter Dank natürlich meinem Doktorvater *Prof. Dr.-Ing. Markus Gallei* für die Möglichkeit zur Promotion in deiner Arbeitsgruppe. Danke für die vielen anregenden Diskussionen und die spannenden Forschungsaufgaben, die du mir gegeben hast. Die verschiedenen wissenschaftlichen Kooperationen ermöglichten mir den Blick von der reinen synthetischen Herausforderung eines Anionikers hin zum Morphologen und zu industriellen Entwicklungsprozessen zu öffnen.

Ein weiterer Dank gilt der ehemaligen Arbeitsgruppe von *Prof. Rehahn* in Darmstadt für das Wecken der Begeisterung zur Forschung auf dem Gebiet der Blockcopolymere und die sehr angenehme Gruppendynamik.

Für das Gelingen dieser Arbeit geht ein besonders großer Dank an alle Mitglieder der Ausflugsgruppe Marburg und Kassel. Aus dieser Gruppe gilt der erste Dank an *Dr. Hanna Hübner*. Danke für deine Hilfe während meiner Masterarbeit und für die vielen folgenden fachlichen Gespräche. Vielen Dank das du nach deinem Wechsel nach Saarbrücken alles so gut vorbereitet und aufgebaut hast. Viel wichtiger war jedoch dein angenehmer Charakter bei der Zusammenarbeit an der GPC, an Emily & Chris und an der Glovebox.

Natürlich geht mein nächster Dank an *Martin Bitsch*, mit dem ich das Büro teilen durfte. Unsere vielen Gespräche über den Ausbau der universitären Infrastruktur bleiben unvergessen. Danke für das gemeinsame Schauen und Besprechen verschiedenster Sportereignisse und natürlich für deine Kochkünste.

Das Kochen, wenn auch mit anderem Anspruch, leitet natürlich wunderbar zu *Dr. Anna Böehm* über. Danke für die lustigen Kochabende mit Weinverkostung und für deinen Kampf gegen die Unordnung im Arbeitskreis.

Danke auch an meine Laborpartnerin *Lea Gemmer* für den guten Musikgeschmack und das Teilen neuer Hits. Zum Glück hast du den Mut nie verloren und dabei immer weiter die Stimmung aufgehellt.

Einen herzlichen Dank an *Blandine Bossmann* für die analytische Arbeit und die vielen angenehmen Gespräche im Labor. *Devid Hero*, danke für deine lockere Art und dass du in der Uni einfach alles weist, insbesondere die Anwendung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. Freiburg bleibt unvergessen.

Wissenschaft ist nichts ohne Nachwuchs, daher auch ein großer Dank an meine Praktikanten *Jiaqi Shen* und *Till Rittner*, an die Masterandinnen *Regina Leiner* und *Kinza Ghulam* und an alle weiteren aktuellen Mitglieder der Arbeitsgruppe Gallei. *Till* danke für den Tee aber bitte lass Dudweiler ganz. *Regina* danke das du den Kampf gegen Windmühlen noch nicht aufgegeben hast.

Ein großer Dank gebührt auch *Aude Haettich* und *Dr. Marcus Koch* für die Hilfe bei der Vorbereitung und Messung der vielen Proben am TEM und natürlich für die vielen schönen Gespräche dabei. Vielen Dank an *Dr. Bart-Jan Niebuur* für die Messung der SAXS-Proben und die vielen Diskussionen und Erläuterungen. Ein herzlicher Dank gebührt auch *Dr. Ron Dockhorn* für die langjährige Zusammenarbeit und die vielen Erklärungen hinsichtlich der theoretischen Betrachtung der Selbstanordnung und natürlich zum Forschungsdatenmanagement. Ich möchte mich natürlich auch bei allen nicht namentlich erwähnten Kooperationspartnern bedanken.

Ein herzliches „Wu Wacke“ geht an den FC St. Arnual für die geistige Entspannung und sportliche Anspannung in den letzten fünf Jahren.

Ich danke meiner Familie für die Unterstützung während der Studienzeit. Anscheinend ist entgegen aller Erwartungen bei meiner Erziehung doch nicht alles schief gegangen.

*Last but definitely not least* geht der letzte Dank an meinen verborgenen Schatz. Du hast die letzte Zeit zur schönsten Zeit meines Lebens gemacht. Ich freue mich sehr auf die gemeinsame Zukunft mit dir.

## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Funktionsweise eines thermoplastischen Elastomers.....	2
2	Stand der Forschung und theoretische Grundlagen.....	5
2.1	Blockcopolymer.....	5
2.2	Selbstanordnung von Blockcopolymeren.....	6
2.2.1	Theoretische Betrachtung der Mikrophasenseparation.....	10
2.2.2	Blockcopolymer-Blendsysteme.....	15
2.2.3	Selbstanordnung von Blockcopolymeren mit Nanopartikeln.....	18
2.3	Anionische Polymerisation.....	24
2.3.1	Kinetik der anionischen Polymerisation.....	25
2.3.2	Anionische Polymerisation in unpolaren Lösungsmitteln.....	27
2.3.3	Polare Lösungsmittel in der anionischen Polymerisation.....	29
2.3.4	Additive in der anionischen Polymerisation.....	30
2.3.5	Besonderheit von Polydienen.....	32
2.3.6	Anionische Polymerisation von substituierten Styrolen.....	36
2.3.7	Anionische Polymerisation von (Meth)Acrylaten.....	38
2.4	Architekturen von Polymeren.....	43
2.4.1	Lineare Multiblockcopolymer.....	44
2.4.2	Pfropfpolymere.....	46
2.4.3	Sternblockcopolymer.....	49
2.4.4	Multifunktionelle Initiatoren für den <i>core-first</i> -Ansatz.....	51
2.4.5	<i>Arm-first</i> Sternpolymere.....	52
2.4.6	Miktoarmsternpolymere.....	54
2.4.7	H-förmige Polymere.....	60
2.4.8	Dendrimerartige Polymere.....	61
3	Aufgabenstellung.....	69
4	Kumulativer Teil.....	71

---

4.1 Anionische Polymerisationsstrategien zur Synthese und Mikrophasen-separation von dendrimerartigen Blockcopolymeren .....	72
4.2 Design und Selbstanordnung dendrimerartiger Blockcopolymerer zweiter Generation. ....	85
4.3 Synthese von phasenseparierten super-H-förmigen Triblockarchitekturen .....	101
4.4 Bifunktionale Carbanionische Synthese von vollständig biobasierten Triblockstrukturen aus $\beta$ -Farnesen und Dilactid .....	111
4.5 Selbstanordnung von polymermodifizierten, magnetischen FePt Nanopartikeln und Blockcopolymeren.....	119
4.6 Selbstanordnung von amphiphilen Blockcopolymeren in Nachbarschaft von Cellulosefasern . .....	135
5 Zusammenfassung und Ausblick.....	148
6 Abbildungsverzeichnis.....	I
7 Literaturverzeichnis.....	V

## Zusammenfassung / Abstract

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Selbstanordnung komplexer Blockcopolymer-Architekturen sowie die Beeinflussung der Selbstanordnung von linearen Blockcopolymeren durch Additive untersucht werden. Dabei dient die anionische Polymerisation als Werkzeug zur Generierung der verschiedenen Blockcopolymeren. Diese Methode ermöglicht ein hohes Maß an Kontrolle bei der Umsetzung von Monomeren hin zu einheitlichen Polymerstrukturen und somit zur Aufklärung von polymeren Struktur-Eigenschaftsbeziehungen.

Die synthetisierten Polymere werden hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Größe charakterisiert. Die Mikrophasenseparation der entstandenen Blockcopolymeren wird über Mikroskopie und Streumethoden analysiert. Auf Basis der erhaltenen Ergebnisse kann der Prozess der Selbstanordnung untersucht werden. Es kann über das gezielte Design der Mikrostruktur der Blockcopolymeren auf eine Krümmung der Grenzfläche für sich ausbildende Morphologien im Zuge der Mikrophasenseparation Einfluss genommen werden. Das so generierte Wissen kann zukünftig den Weg zu neuen Produkten und Anwendungen ebnen. Zu den möglichen kommerziellen Produkten, die auf mikrophasenseparierten Copolymeren beruhen, zählen z.B. die thermoplastischen Elastomere. Neben der stetigen Verbesserung der Produkteigenschaften ist die Umstellung auf Monomere aus nachwachsenden Rohstoffen für die angestrebte Kreislaufwirtschaft essentiell. Somit werden die aufgefundenen Strategien und Syntheserouten auch auf biobasierte Monomere adaptiert.

The scope of this thesis is the analysis of the self-assembly behavior of complex block copolymer architectures, as well as the influence of additives on the self-assembly of linear block copolymers. The used anionic polymerization is a versatile tool to generate different block copolymers. This method allows the synthesis of uniform polymer structures by enabling a high reaction control and is thereby useful in investigating the structure-property-relationship.

The thereby synthesized polymers are characterized each by size and composition. Microphase separation is analyzed by microscopy and scattering methods. These results lead to a deeper understanding of the process of self-assembly. It is possible to gain insights in the role of linking points of different polymer architectures on the curvature of the inter material dividing surface of the resulting morphologies and their influence on microphase separation. This fundamental research is helpful to pave the way to new products and applications. Possible commercial products, which rely on the microphase separation of copolymers are i. e. thermoplastic elastomers. Additional to the optimization of existing products a change to monomers from renewable resources is necessary to get to circular economy. The strategies and synthesis can be adapted towards bio-based monomers.

## Abkürzungsverzeichnis

<u>Abkürzung</u>	<u>Bedeutung und Einheit</u>
4VP	4-Vinylpyridin
$a$	Monomersegmentlänge / nm
ATRP	kontrollierte radikalische Polymerisation durch Atomtransfer (engl. <i>atom transfer radical polymerisation</i> )
bcc	kubisch innenzentriert (engl. <i>body-centered cubic</i> )
BCP	Blockcopolymer
BuLi	Butyllithium
CRP	kontrollierte radikalische Polymerisation (engl. <i>Controlled radical polymerization</i> )
$d$	Domänengröße oder Partikeldurchmesser / nm
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DiDPE	1,4-Bis(1-phenylethylen)benzol
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DPE	1,1-Diphenylethen
DPH-Li	1,1-Diphenylhexyllithium
DVB	<i>para</i> -Divinylbenzol
$f$ oder $\varphi$	Volumenanteil / vol%
fcc	kubisch flächenzentriert (engl. <i>face centered cubic</i> )
$G'$	Speichermodul / Pa
HEMA	2-Hydroxyethylmethacrylat
HIPS	schlagzäh modifiziertes Polystyrol (engl. <i>High-impact polystyrene</i> )
IMDS	Phasengrenzfläche (engl. <i>Inter material dividing surface</i> )
$k$	Geschwindigkeitskonstante (dimensionslos)
KOtBu	Kalium <i>tert</i> -Butoxid
$L$	Domänengröße / nm
MeOH	Methanol
MMA	Methylmethacrylat

<i>N</i>	Polymerisationsgrad (dimensionslos)
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NP	Nanopartikel
OBDD	Doppeldiamantstruktur (engl. <i>Ordered bicontinuous double diamond</i> )
ODT	Übergang einer geordneten in eine ungeordnete Phase oder umgekehrt (engl. <i>Order-disorder transition</i> )
OOT	Übergang zwischen zwei geordneten Phasen (engl. <i>Order-order transition</i> )
P2VP	Poly(2-vinylpyridin)
P4VP	Poly(4-vinylpyridin)
PAA	Polyacrylsäure (engl. <i>Polyacrylic acid</i> )
PB	Polybutadien
PDMS	Polydimethylsiloxan
PEO	Polyethylenoxid
PEP	Poly(ethylen- <i>alt</i> -propylen)
PHEMA	Poly(2-Hydroxyethylmethacrylat)
PMyr	Polymyrcen
PMMA	Polymethylmethacrylat
<i>Pn</i> BuA	Poly( <i>n</i> -butylacrylat)
PPO	Polypropylenoxid
PS	Polystyrol
PVC	Polyvinylchlorid
ROP	Ringöffnende Polymerisation
<i>s</i> -BuLi	<i>sec</i> -Butyllithium
SAXS	Kleinwinkel-Röntgenstreuung (engl. <i>Small angle x-ray scattering</i> )
SBS	Polystyrol- <i>b</i> -Polybutadien- <i>b</i> -Polystyrol
SCFT	Selbstkonsistente Feldtheorie (engl. <i>Self-consistent field theory</i> )
SEBS	Polystyrol- <i>b</i> -Poly(ethylen- <i>co</i> -butylen)- <i>b</i> -Polystyrol
SEPS	Polystyrol- <i>b</i> -Poly(ethylen- <i>alt</i> -propylen)- <i>b</i> -Polystyrol
SIS	Polystyrol- <i>b</i> -Polyisopren- <i>b</i> -Polystyrol
SSL	Grenze einer starken Phasenseparation (engl. <i>strong segregation limit</i> )

---

$T$	Temperatur / °C oder K
$t$ -BuLi	<i>tert</i> -Butyllithium
$t$ -BuOLi	Lithium <i>tert</i> -butanolat
TBDMS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilan
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
$T_g$	Glasübergangstemperatur / °C oder K
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin
TMS	Trimethylsilyl
TPE	Thermoplastisches Elastomer
TPO	Polyolefin blend TPE
TPU	Thermoplastisches Urethan
TPV	Thermoplastisches Vulkanisat
WSL	Grenze einer schwachen Phasenseparation (engl. <i>weak segregation limit</i> )
$\chi$	Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter (dimensionslos)

# 1 Einleitung

„Die einzigartige Schönheit von Polymeren liegt in ihrer Gegenüberstellung des Profanen, der Unvermeidlichkeit (oder zumindest der Wünschbarkeit) in ihrer eventuellen Anwendung durch Ingenieure und die Heiligkeit, ihre Identität als organische Moleküle, denen sie alle zugeordnet sind und auf die die grundlegende Wissenschaft der Synthese angewendet werden kann.“<sup>1</sup> Dieser Satz des Nobelpreisträgers ROBERT H. GRUBBS klingt aufgrund der Länge beim ersten Lesen sehr kompliziert, in ihm steckt allerdings auch eine große Aussagekraft. Er drückt sehr treffend den Zwist in der aktuellen Gesellschaft durch den Einsatz von Polymeren aus. Durch die Zugänglichkeit komplexer, haltbarer Formen infolge der technische Verarbeitung von Polymeren und dem relativ geringen Preis-Leistungs-Verhältnis begegnen uns in der heutigen Welt im Alltag überall Kunststoffe.<sup>2</sup> Meist werden hier einfache Kunststoffmassenprodukte wie Einkaufstüten oder Strohhalme als Plastik assoziiert, dabei handelt es sich jedoch um eine Vielzahl unterschiedlicher, meist erdölbasierter Polymere.

Besonders der negative Effekt durch die Belastung der Umwelt ist bei Plastik im gesellschaftlichen Fokus. Tatsächlich geht eine Studie von einem Eintrag von 19 bis 23 Millionen Tonnen Plastikmüll in das aquatische Ökosystem im Jahr 2016 aus. Dies entspricht 11 % des gesamten globalen Plastikmülls.<sup>3</sup> Hinzu kommt etwa dieselbe Masse an Plastikmüllverschmutzung an Land.<sup>4</sup> Verschiedene Modelle gehen von einer vermutlich stagnierenden Verschmutzung durch den Einfluss von gesellschaftlichen Gegenmaßnahmen bei gleichzeitig steigender Kunststoffproduktion bis 2040 aus.<sup>5</sup> Bei diesen Gegenmaßnahmen kann bspw. das für 2022 beschlossene Verbot für Plastiktüten mit einer Wandstärke von 15 bis 50 mm erwähnt werden. Das Problem dabei kann aber schon anhand der weiterhin erlaubten dünneren Plastiktüten für Obst und Gemüse erkannt werden. Diese werden vom Naturschutzbund *NABU* mit einer besseren Öko-Bilanz versehen als vergleichbare Papiertüten. Für diesen Effekt ist vor allem das achtfache Gewicht der Papiertüten ausschlaggebend. Auch die Beschichtung der Papiertüten mit Kunststoff- oder Aluminiumfolie wird negativ bewertet.<sup>6</sup> Dadurch wird sichtbar, dass Kunststoffe nicht nur als Massenprodukt Anwendung finden, sondern auch häufig für den Endkunden fast unbemerkt in Spezialanwendungen, wie Beschichtungen vorkommen.

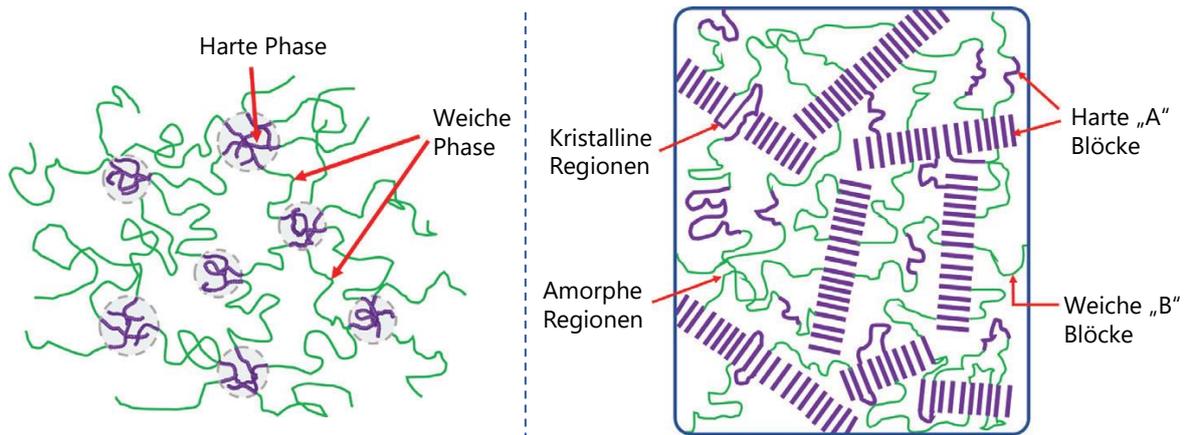
Gerade diese Spezialanwendungen sind im Fokus der chemischen Forschung, da hier die von GRUBBS erwähnte Wissenschaft der Synthese vielfältig angewandt werden kann. Zu diesen, dem Endverbraucher meist unbekanntem Polymeren, zählen zum Beispiel thermoplastische Elastomere (TPE). Diese Produktgruppe umfasst verschiedene Polymerklassen, die sich zum einen durch eine ähnliche Elastizität wie Naturkautschuk auszeichnen, zum anderen aber auch thermoplastisch verarbeitbar sind.<sup>7</sup> Das globale Volumen dieser Produktklasse umfasste im Jahr 2019 26,9 Milliarden US-Dollar.<sup>8</sup> Anwendung finden diese TPE meist im Automobilsektor und sie können dort durch die Reduzierung

des Gewichts einen positiven Einfluss auf den Kraftstoffverbrauch nehmen. Weitere Anwendungen finden diese im Bausektor als Werkzeuggriffe, in Schuhsohlen, Kabelummantelungen und in der Medizintechnik.<sup>7,8</sup> Dabei sei als innovatives Beispiel die Anwendung als Blutbeutel und in Schläuchen erwähnt, welche sowohl flexibel als auch stabil sein müssen. Dabei kann aufgrund der Struktur von thermoplastischen Elastomeren im Vergleich zu Polyvinylchlorid (PVC) auf Halogenide und schädliche Weichmacher verzichtet werden.<sup>9</sup>

## 1.1 Funktionsweise eines thermoplastischen Elastomers

Zum Verständnis der Funktionsweise eines thermoplastischen Elastomers ist zuerst die Spezifizierung eines Thermoplasts und eines Elastomers wichtig. Bei einem Elastomer handelt es sich um ein amorphes Polymer mit einer hohen Kettenflexibilität. Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  liegt unterhalb der Gebrauchstemperatur. Um ein Fließen zu verhindern, werden die Polymerketten kovalent miteinander vernetzt. Durch diese Vernetzung wird die namensgebende Elastizität, also die Fähigkeit des Materials zur Rückkehr in die Ursprungsform, nach Einwirken einer Kraft erreicht. Die einzelnen Polymerketten liegen im Grundzustand als Knäuel vor und werden bei der mechanischen Verarbeitung des Materials in Richtung der einwirkenden Kraft gestreckt. Nach Wegnahme der Kraft besitzen die beweglichen Ketten das Bestreben, in ihren zufällig geknäuelten Grundzustand zurückzukehren. Durch die chemische Vernetzung lässt sich das Polymer durch Temperatureintrag nicht mehr umformen, sondern zersetzt sich bei zu hohem Energieeintrag. Sind die Ketten engmaschig vernetzt, wodurch die Beweglichkeit stark eingeschränkt wird, so wird von einem Duromer gesprochen. Thermoplaste dagegen sind lineare oder verzweigte, aber unvernetzte Polymere. Sie zeigen ein plastisches Verhalten bei Verformung und finden meist unterhalb der  $T_g$  ihre Anwendung.<sup>10</sup>

Thermoplastische Elastomere werden generell als Struktur aus einer weichen, elastomeren Matrix beschrieben, in der feste, plastische Domänen durch Aggregation physikalische Quervernetzungs-punkte bilden.<sup>11</sup> Der Unterschied zu Elastomeren liegt also in der physikalischen Vernetzung, die gleichzeitig eine erneute Verarbeitung ermöglicht. Die Ausbildung der physikalischen Vernetzungs-punkte kann dabei den beiden schematischen Darstellungen in **Abbildung 1** entnommen werden.



**Abbildung 1:** Schematische Darstellung der physikalischen Vernetzung eines thermoplastischen Elastomers. Links: Phasenseparation durch Hart-Weich-Segmente. Rechts: Phasenausbildung eines TPEs mit kristallinen Domänen. Bearbeitet und mit Genehmigung von Wiley Books<sup>®</sup> verwendet.<sup>11</sup>

Die Mikrophasenseparation erfolgt am Beispiel von thermoplastischen Urethanen (TPU) mittels Blockcopolymeren aus einem weichen Polyol und einem harten Diisocyanat. Das Polymer wird durch eine Stufenwachstumspolymerisation hergestellt. Die Diisocyanatkomponente bildet die physikalischen Vernetzungspunkte durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen. Anstelle der H-Brücken können auch ionische Wechselwirkungen, bspw. einer Säureeinheit mit einem Metall, eingesetzt werden. Die Säuregruppe befindet sich dabei in der Seitenkette eines durch Kettenwachstum erzeugten Polymers. Durch Stufenwachstum können weiterhin auch Polyester hergestellt werden. Dabei reagiert ein Polyol erst mit einer Dicarbonsäure wie Terephthalsäure oder deren Ester. Anschließend wird ein kurzes Diol wie z. B. Butandiol und mehr Disäure zugegeben. Der dabei entstehende harte Polyester kann wie in **Abbildung 1** rechts dargestellt kristalline Domänen ausbilden.<sup>11</sup> Zur Vollständigkeit der Beschreibung von TPEs sollte auch die Möglichkeit des Mischens von einem Elastomer mit einem Thermoplast zu einem Polymerblend erwähnt werden. Wird das Elastomer dynamisch vulkanisiert, so wird dies als TPV (thermoplastisches Vulkanisat) bezeichnet. Bei diesem Vulkanisationsprozess wird zuerst das Elastomer mit einem Thermoplast und möglichen Additiven in der Schmelze vermischt. Direkt vor der Ausgabe des Blendsystems wird das Vulkanisationsmittel zugesetzt. Es findet eine Vernetzung des Elastomers bei gleichzeitigem Mischen statt. Die Morphologie des TPV wird beim Mischen generiert und ist von den Bedingungen und den Additiven abhängig.<sup>11</sup> Im Vergleich dazu findet beim Mischen von Polyolefinen meist keine Vernetzung statt. Diese Art ist als TPO (Polyolefin Blend TPE) bekannt.<sup>11</sup> Mittlerweile sind auch pure Polyolefin TPEs bekannt, deren Wirkungsweise auf Phasenseparation beruht.<sup>12</sup>

Mikrophasenseparierte Blockcopolymere (BCP), wie bspw. Polystyrol-*b*-Polybutadien-*b*-Polystyrol (SBS), bilden den Hauptanteil der weltweit hergestellten TPEs. Diese Polymere werden industriell seit den 1960er Jahren durch anionische Polymerisation generiert.<sup>11, 13</sup> Durch Selbstanordnung des harten

PS entstehen die Verknüpfungspunkte in der weichen PB-Matrix. Je nach PS-Anteil kann dabei die Härte des Materials eingestellt werden. Bei hohen Styrolanteilen kann auch sogenanntes *high-impact polystyrene* (HIPS, engl. hochschlagfestes Polystyrol) hergestellt werden.<sup>11</sup> Alternativ wird anstelle von Butadien auch Isopren als Monomer für PS-*b*-PI-*b*-PS (SIS) oder, durch eine Umstellung zu Monomeren aus nachwachsenden Materialien, die Terpene Myrcen oder Farnesen verwendet.<sup>14, 15</sup> Auch die Hart-Komponente kann am Beispiel von Guajacolmethacrylat auf Lignin-basierte, nachwachsende Rohstoffe umgestellt werden.<sup>16</sup>

Ein offensichtliches Problem bleiben bei diesen Materialien die Doppelbindungen des Polydiens. Diese sind besonders gegenüber UV-Strahlung labil und können daher durch Alterung mit der Zeit einen negativen Einfluss auf die Materialeigenschaften nehmen.<sup>17</sup> Daher wurde die Hydrierung der Doppelbindung von SBS zu SEBS (Polystyrol-*b*-Poly(ethylen-*co*-butylen)-*b*-Polystyrol) bzw. SIS zu SEPS (Polystyrol-*b*-Poly(ethylen-*alt*-propylen)-*b*-Polystyrol) kommerziell etabliert. Die Hydrierung von SBS/SIS führt durch die höhere Stärke der Segregation der Polymerblöcke zu einer stärkeren Verfestigung bei Dehnung (engl. *strain hardening*). Es wird angenommen, dass die PS-Blöcke nur durch höhere Beanspruchung die weichen Domänen durchqueren können. Eine Herausforderung stellt hierbei allerdings das Erreichen einer vollständigen Hydrierung des PB-Blocks ohne gleichzeitige Schädigung des Polymerrückgrats oder des aromatischen Systems in den PS-Segmenten dar.<sup>17</sup> Daher rücken hier Polymere mit niedriger Glasübergangstemperatur und ohne verbleibende Doppelbindung, wie Poly(*n*-butylacrylat) (PnBuA) oder Polyisooctylacrylat, in den industriellen Fokus.<sup>11, 18, 19</sup>

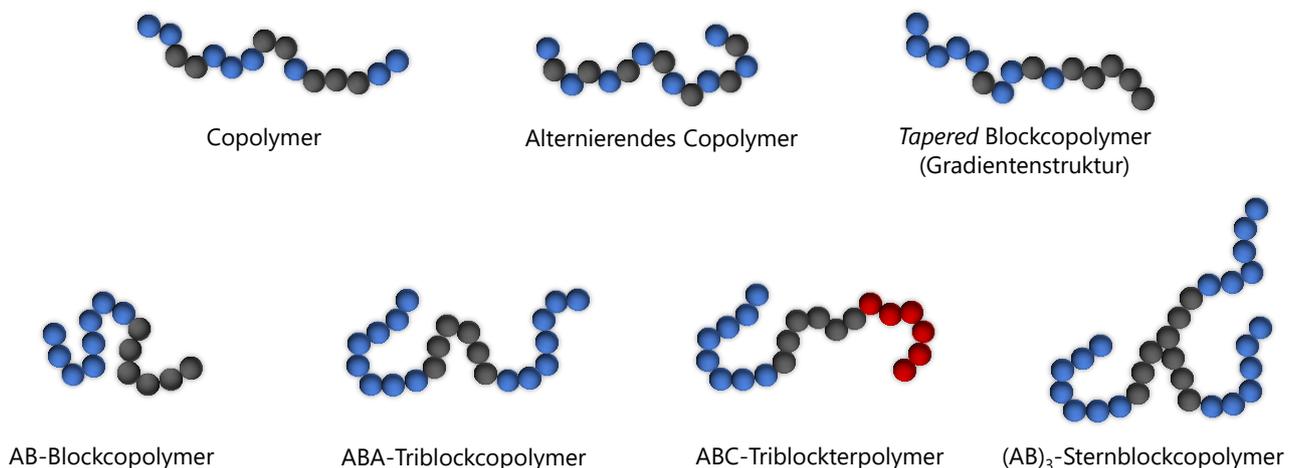
Zur Verbesserung der Materialeigenschaften bei TPEs kann auch deren Architektur variiert werden. Es kann die Anzahl der Verknüpfungspunkte von einem ABA-BCP zu einem (AB)<sub>n</sub>-Multiblockcopolymer erhöht werden.<sup>20</sup> Anstelle eines linearen BCP kann bspw. der weiche B-Block über das Rückgrat eines *graft*-Polymers ausgebildet werden, auf das die harten A-Segmente gepfropft sind. Dies ist sowohl für PI-*g*-PS,<sup>21</sup> als auch auf Acrylatbasis für PnBuA-*g*-PMMA (Polymethylmethacrylat) literaturbekannt.<sup>22</sup> In neuen Studien werden durch Zugabe von Kohlenstoff Nanopartikeln zu SIS die Funktionalitäten des TPEs als Nanokomposit erweitert. Hiermit können bspw. die elastomeren und die elektrischen Eigenschaften der einzelnen Systeme vereint werden.<sup>23</sup>

Am Beispiel der thermoplastischen Elastomere ist zu erkennen, dass durch den Einsatz spezieller Polymerisationsmethoden, der Synthese bestimmter Polymerarchitekturen und durch Additivierung, aus kommerziell bekannten Monomeren auch Hochleistungsprodukte mit verbesserten Materialeigenschaften hergestellt werden können. Im Folgenden wird insbesondere die anionische Polymerisation als Werkzeug für die Synthese verschiedener Polymerarchitekturen vorgestellt. Zuvor erfolgt jedoch die Beschreibung des theoretischen Hintergrunds der Selbstanordnung von Blockcopolymeren und deren Klassifizierung.

## 2 Stand der Forschung und theoretische Grundlagen

### 2.1 Blockcopolymerere

Die Erforschung von Blockcopolymeren begann zu Beginn der 1950er Jahre mit der Entwicklung verschiedener Blockcopolymerere der Pluronic<sup>®</sup>-Familie. Dabei handelt es sich um nicht-ionische Tenside auf Basis von PEO-*b*-PPO-*b*-PEO (PEO: Polyethylenoxid, PPO: Polypropylenoxid), welche eine ABA-Triblockcopolymerstruktur ausweisen.<sup>24</sup> Die allgemeinen Strukturen verschiedener Copolymerere sind zur Verdeutlichung der im Folgenden verwendeten Begriffe in **Abbildung 2** dargestellt. Die einzelnen Monomereinheiten sind dabei durch farbige Kugeln dargestellt.



**Abbildung 2:** Strukturen verschiedener Copolymerarten.

Die statistischen Copolymerere und alternierenden Copolymerere sind für die Beschreibung der Mikrophasenseparation ungeeignet. Sie sind hier zur Vollständigkeit aufgelistet, werden jedoch nicht weiter betrachtet. Die Entstehung der Gradientenstruktur bei *tapered* Blockcopolymereren ist vor allem in der Kinetik der anionischen Polymerisation von Bedeutung und wird in Kapitel 2.3.5 näher behandelt. Ein besonderes Augenmerk dieser Arbeit richtet sich in Kapitel 2.4 auf verschiedene Polymerarchitekturen. Hier ist beispielhaft ein Dreiarmssternblockcopolymer der Struktur (AB)<sub>3</sub> dargestellt. Begonnen wird mit der Erläuterung der physikochemischen Grundlagen der Selbstanordnung von Polymeren. Hier sind klassische AB-Blockcopolymerere von besonderer Relevanz. Allerdings finden im Rahmen dieser Arbeit auch ABA- und ABC-Systeme Erwähnung.

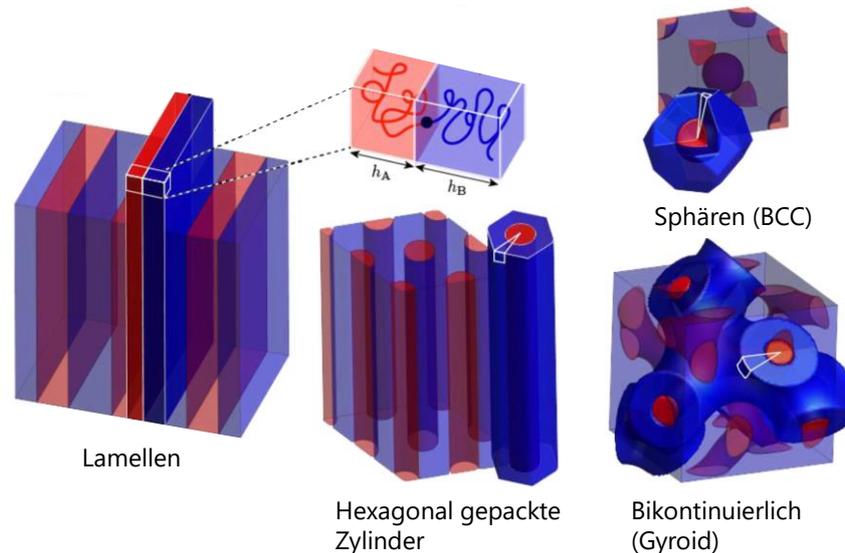
## 2.2 Selbstanordnung von Blockcopolymeren

Blockcopolymere verfügen über die einzigartige Eigenschaft, sich ohne externen Stimulus in definierten Mikrostrukturen anzuordnen. Diese Selbstanordnung ist ein Phänomen, welches uns in der Natur sehr häufig begegnet. Beispielhaft sind hier biologische Zellmembranen zu nennen, welche aus einer Anordnung von Phospholipiden bestehen. Auch die aus dem Alltag bekannten Seifenblasen entstehen durch die Anordnung von Tensiden. Hier beruht die Selbstanordnung auf der Amphiphilie von vergleichsweise kleinen organischen Molekülen. Ähnlich ist es bei der Ausbildung von Mizellen aus amphiphilen Blockcopolymeren in flüssigen Medien.<sup>25</sup> Blockcopolymermizellen spielen bspw. eine wichtige Rolle in der Arzneimittelabgabe (engl. *drug delivery*), als Biosensoren oder auch in der Katalyse.<sup>26, 27</sup> Aufgrund ihres komplexeren Aufbaus, sind Mizellen aus BCPs in ihren Eigenschaften im Regelfall den Mizellen aus Lipiden überlegen.<sup>28</sup> Trotz ihrer enormen wissenschaftlichen Bedeutung wird auf Blockcopolymermizellen hier nicht weiter eingegangen.

In dieser Arbeit wird die Selbstanordnung in der Bulkphase, das heißt in Polymermasse betrachtet. Die chemische und thermodynamische Inkompatibilität der einzelnen Polymersegmente untereinander führt auch in der Bulkphase zu deren Entmischung und damit zu einer sogenannten Phasenseparation. Durch die kovalente Verknüpfung der Homopolymere zu einem Blockcopolymer kann diese Phasenseparation nicht auf makroskopischer Ebene erfolgen. Vielmehr erfolgt die Ausbildung von Domänen im Maßstab von 5 - 100 nm, was dann als Mikrophasenseparation bezeichnet wird.<sup>29, 30</sup> Dies macht sie sehr interessant für Anwendungen in der Nanotechnologie.<sup>31</sup>

Auf mikroskopischer Skala bilden sich Domänen aus den beiden Polymeren A und B mit sehr hohen Anteilen an internen Grenzflächen. Die Größe wird dabei zwischen der Spannung der Grenzflächen für große Domänen und der entropischen Dehnungsenergie für kleine Domänengrößen bestimmt. Bei ungefähr gleichen Volumenanteilen der beiden Polymerblöcke erscheint die Grenzfläche gerade. Es bildet sich die in **Abbildung 3** gezeigte flache, sogenannte lamellare Struktur. Je größer jedoch der Unterschied im Polymerisationsgrad ist, desto stärker krümmt sich die Grenzfläche hin zum kleineren Polymerblock.<sup>32</sup> Die Morphologie ändert sich dabei mit zunehmender Asymmetrie des Verhältnisses der Polymerblöcke über hexagonal gepackte Zylinder hin zu meist kubisch raumzentrierten Sphären.<sup>33</sup> Die Anordnung des BCPs ist primär abhängig vom Volumenanteil der Polymerblöcke. Dieser Volumenanteil hängt wiederum vom Polymerisationsgrad ab, kann aber auch durch das verwendete Lösungsmittel und die Temperatur beeinflusst werden.<sup>34</sup> Die entstehenden Strukturen bilden sich durch die Mittelung zweier Triebkräfte: Erstens durch das Bestreben der Grenzflächenspannung zur Ausbildung einer gleichmäßigen Durchschnittskrümmung, um die Grenzfläche möglichst klein zu halten. Zweitens sollte eine Streckung der Polymerketten vermieden

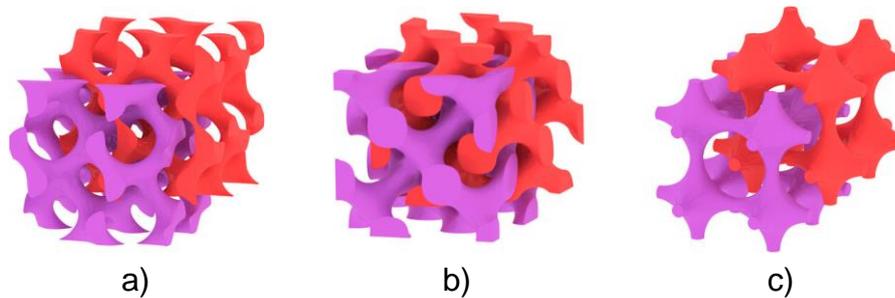
werden, wodurch die Dicke der Phasen möglichst gleich sein sollte.<sup>33</sup> Die typischen Morphologien sind in **Abbildung 3** dargestellt. Dabei ist auch der Platzbedarf eines BCPs in der lamellaren Anordnung hervorgehoben. In den weiteren Phasen ist dies durch einen Keil (engl. *wedge*) dargestellt.



**Abbildung 3:** Typische Morphologien der Selbstanordnung von Blockcopolymeren. Lamellen, Zylinder, Sphären und Gyroid. Bearbeitet und durch eine *Creative Commons* Lizenz von REDDY *et al.* übernommen.<sup>35</sup>

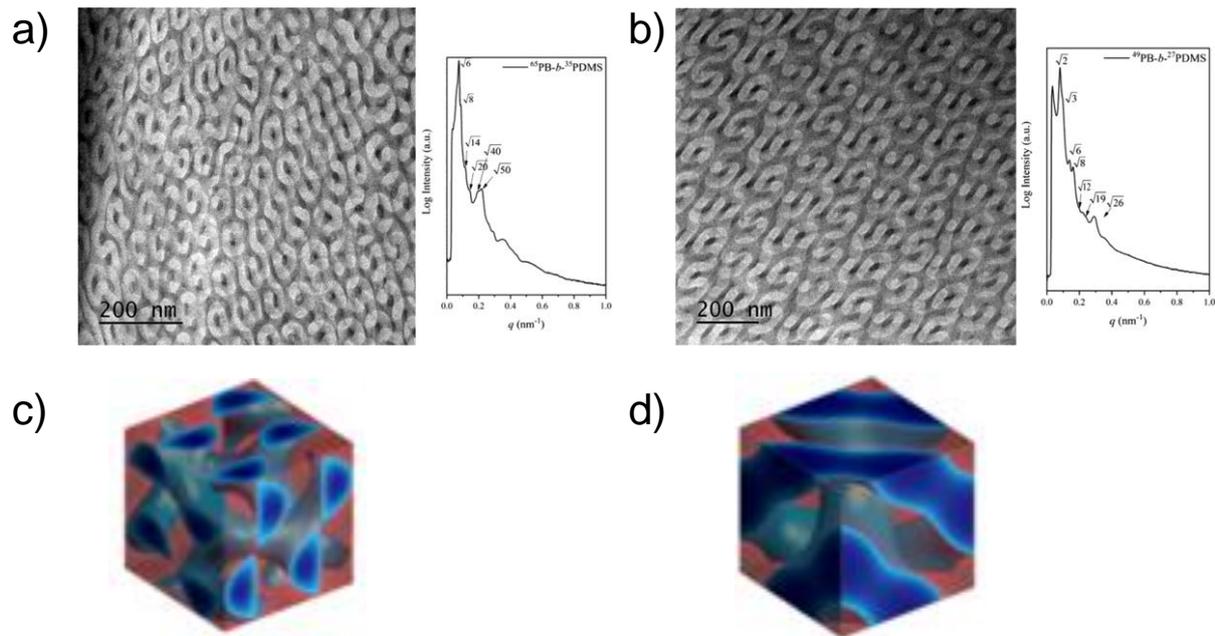
An der Grenze der Krümmung zwischen Lamellen und Zylindern liegen komplexe, gyroidale Phasen.<sup>33, 36</sup> Zur Umwandlung einer Lamelle in diese Phase sorgt die Entspannung der Unterschusskomponente. Durch die entstehende Krümmung der Grenzfläche muss sich die Überschusskomponente entlang der Grenzfläche strecken. Dies führt zu einer Instabilität dieser Phase, da es sehr schwer ist gleichzeitig eine konstante Krümmung der Grenzfläche zu erreichen ohne dabei eine hohe entropische Restriktion durch die Streckung des Polymers zu erhalten.<sup>37</sup> Bei der gyroidalen Phase bildet die Komponente im Unterschuss kontinuierliche Kanäle, welche in einer ebenfalls kontinuierlichen Matrix eingebettet sind. Diese Struktur wurde zuerst 1994 von HAJDUK *et al.* für lineare Blockcopolymeren beschrieben.<sup>38</sup> Bereits 1986 wurden geordnete, bikontinuierliche Phasen bei  $AB_n$  Sternpolymeren (siehe Kapitel 2.4.5) beobachtet.<sup>39</sup> Die gyroidale Phase wurde zu Beginn häufig auch als geordnete Doppeldiamantstruktur (OBDD, *ordered bicontinuous double diamond*) bezeichnet, da die Unterschusskomponente hier zwei, sich gegenseitig durchdringende Diamantstrukturen mit entgegengesetzter Chiralität bilden.<sup>40, 41</sup> Die Symmetrie ist durch die  $Pn\bar{3}m$  Punktgruppe gegeben. Mittlerweile wird allerdings eher von der  $Ia\bar{3}d$  Struktur ausgegangen und diese wird lediglich als Gyroid- bzw. Doppelgyroid-Struktur bezeichnet. Beide Strukturen sind sich sehr ähnlich, unterscheiden sich jedoch durch die Bildung von zwei dreifach-kordinierten Schichten der Unterschusskomponente in  $Ia\bar{3}d$  im Vergleich zu einer Vierfach-kordinierung in der Diamantstruktur  $Pn\bar{3}m$ .<sup>32</sup>

Zusätzlich existiert die sogenannte doppelt primitive Struktur (Punktgruppe  $Im\bar{3}m$ ) mit einer Sechsfachkoordinierung.<sup>41</sup> Diese Struktur wird auch als „Albtraum eines Klempners“ (engl. *plumber's nightmare*) bezeichnet. Die primitive Packung wurde bei BCPs bis vor kurzem nur in thermischen Ungleichgewichten beobachtet und konnte erst durch attraktive Wechselwirkungen von endfunktionalisierten PS-*b*-PEO stabilisiert werden.<sup>42</sup> Die Netzwerke der drei gyroidalen Phasen sind schematisch in **Abbildung 4** dargestellt.



**Abbildung 4:** Schematische Darstellung der Doppelgyroidstruktur (a), der Doppeldiamantstruktur (b) und der doppelprimitiven Struktur. Es sind jeweils beide kontinuierlichen Netzwerke in unterschiedlichen Farben dargestellt. Bearbeitet und mit Genehmigung der *American Chemical Society*® übernommen.<sup>37</sup>

Durch die unterschiedlich koordinierten Netzwerke ändern sich die mechanischen Eigenschaften der kontinuierlichen Morphologien.<sup>34</sup> Die Strukturen mit ausgeprägter Fernordnung lassen sich durch SAXS-Messungen (Kleinwinkel-Röntgenstreuung engl. *small angle x-ray scattering*) unterscheiden. In den zweidimensionalen TEM-Abbildungen (Transmissionselektronenmikroskopie) gibt es allerdings Symmetrieelemente, die in beiden Strukturen vorkommen. Hier ist eine Unterscheidung deutlich schwieriger.<sup>38</sup> In **Abbildung 5** ist die Doppeldiamant- und die Doppelgyroidstruktur in einer für die praktische Ausführung selten deutlichen Form dargestellt und mit den simulierten Einheitszellen verglichen.

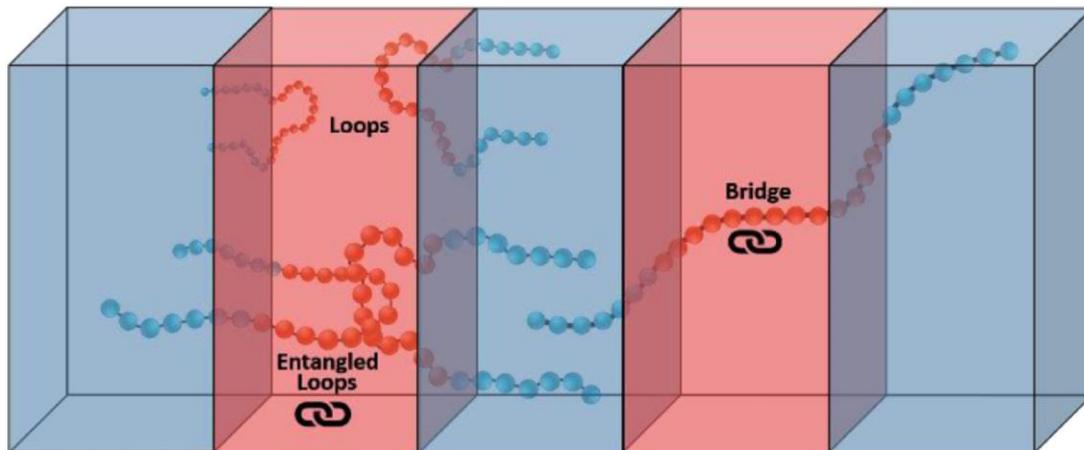


**Abbildung 5:** Unterschied in der Selbstanordnung von gyroidalen Strukturen in verschiedenen Punktgruppen in TEM und SAXS. a) die  $Ia\bar{3}d$  Doppelgyroidstruktur von  $PB^{65}\text{-}b\text{-}PDMS$  (Polydimethylsiloxan)<sup>35</sup>, b) die  $Pn\bar{3}m$  Doppeldiamantstruktur von  $PB^{49}\text{-}b\text{-}PDMS$ <sup>27</sup>. Mit Genehmigung der *American Chemical Society*® verwendet.<sup>31</sup> c) zeigt die simulierte Einheitszelle der  $Ia\bar{3}d$ -Doppelgyroidstruktur und d) die Doppeldiamantstruktur der Punktgruppe  $Pn\bar{3}m$ . Durch eine *Creative Commons* Lizenz von PARK *et al.*<sup>41</sup> übernommen.

Der Volumenbereich, in dem eine gyroidale Anordnung vorkommt, ist sehr gering. Daher ordnen sich Polymere, bei denen der Volumenanteil auf eine Gyroidstruktur schließen lässt, manchmal auch in einer zylindrischen oder lamellaren Morphologie an.<sup>43</sup> Durch Einflussnahme auf die Polymerarchitektur des BCPs (siehe Kapitel 2.4) oder auch schon durch eine Gradientenstruktur in einem linearen *tapered* BCP kann der Gyroidbereich im Phasendiagramm allerdings erhöht werden.<sup>44</sup>

Wie schon für die unterschiedlichen bikontinuierlichen Phasen beschrieben, so wirken sich entsprechend alle Morphologien auf die mechanischen Eigenschaften eines Polymersystems aus.<sup>34</sup> Bei der sphärischen und der zylindrischen Struktur gibt es eine durchgehende Matrix, welche bestimmend auf die Mechanik des Werkstücks wirkt. Sind wie bei der gyroidalen Struktur beide Phasen kontinuierlich, so müssen sie sich gemeinsam verformen und wirken daher zusammen.<sup>9</sup> Auch die Anordnung der Phasen hat einen Einfluss auf die Dehnbarkeit. Blockcopolymere mit geordneten Lamellen weisen eine deutlich geringere Reißfestigkeit gegenüber Dehnungen im Vergleich zu den jeweiligen Homopolymeren auf. Die Homopolymere sind hingegen weniger belastbar als ungeordnete Lamellen in der sogenannten Fingerabdruck-Orientierung.<sup>45</sup> Auch die spezifische Anordnung der Polymerketten in der Morphologie kann bedeutend sein, was bei der ABA-Struktur in TPEs deutlich wird. Der B-Block in dieser Struktur kann entweder Brücken (engl. *bridges*) oder Schlaufen (engl. *loops*) ausbilden. Verschiedene *loops* können sich nun auch noch untereinander

verschlaufen (engl. *entangled loops* oder *knotted loops*) und es resultiert somit in einer erhöhten Elastizität des Materials.<sup>46</sup> Diese Anordnungen sind vereinfacht in **Abbildung 6** gezeigt.

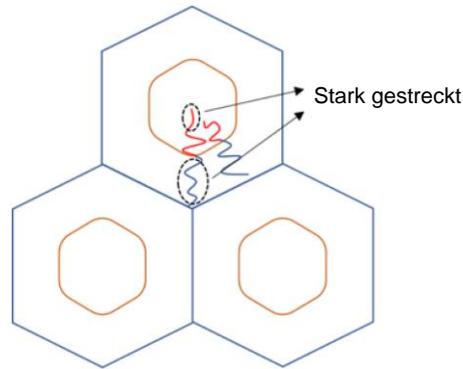


**Abbildung 6:** Darstellung der Schlaufen (*loops*) und Brücken (*bridges*) bei einem ABA-Blockcopolymer. Mit Genehmigung von Elsevier<sup>®</sup> verwendet.<sup>47</sup>

Aus statistischen Gründen steigt der Anteil an *bridges* von Lamellen über Zylinder zu Sphären an, da es bei Zylindern und Sphären mehr benachbarte Domänen gibt.<sup>48</sup> Außerdem bilden sich bei höheren Molekulargewichten vermehrt Brücken aus, da der mögliche Übergang der A-Kette durch den großen B-Block stärker verhindert wird. Der gesteigerte Brückenanteil verringert dabei die Größe der B-Domäne im Vergleich zur Erwartung.<sup>49</sup> Der Anteil an Brücken und Schlaufen kann bspw. durch dielektrische Messungen untersucht werden.<sup>50</sup>

### 2.2.1 Theoretische Betrachtung der Mikrophasenseparation

Die lamellare und die sphärische Phase bei der Selbstanordnung leuchten für die Extremfälle der Symmetrie bzw. Asymmetrie eines BCPs auf den ersten Blick ein. Die hexagonale Packung der Zylinder erscheint dagegen eher als „Mischform“ der beiden Phasen. Tatsächlich bietet diese Struktur jedoch den idealen Ausgleich zwischen minimaler Grenzfläche und geringer Streckung der Polymerketten. Die Grenzflächenenergie in der hexagonal gepackten Zylinderphase führt zu einer Bevorzugung eines runden Zylinders. Um aber zu einer gleichmäßigeren Füllung des Zylinders zu kommen und Streckungen des Polymers zu verringern, wäre ein Prisma mit sechseckiger Grundfläche besser geeignet. Dieser Gegensatz zwischen minimaler Grenzfläche in der Anordnung und Streckung der Polymerketten wird als *packing frustration* bezeichnet, und ist in **Abbildung 7** gezeigt.<sup>51</sup>

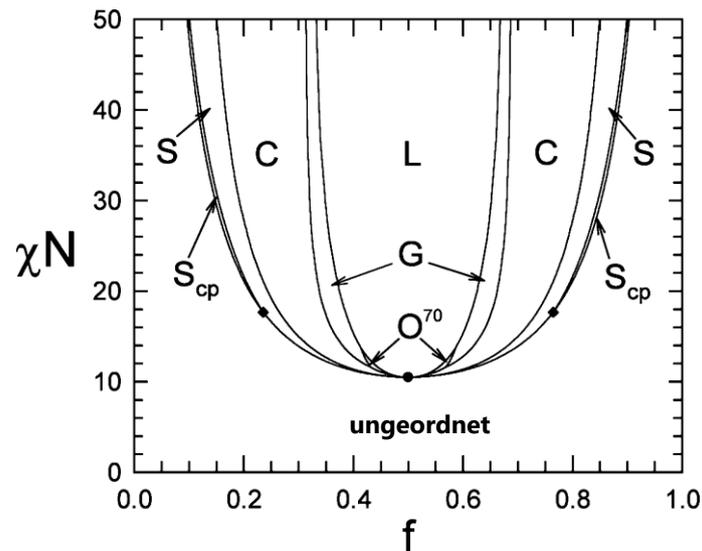


**Abbildung 7:** Schematischer Ursprung der *packing frustration* in einer hexagonalen Anordnung. Gezeigt ist die sechseckige Grundfläche eines Prismas um Vergleich zur runden Fläche eines Zylinders. Bearbeitet und mit Genehmigung von *John Wiley and Sons*® übernommen.<sup>51</sup>

Der negative energetische Eintrag der *packing frustration* steigt mit  $\chi N$ . Hier bezeichnet  $\chi$  den Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter, welcher im Normalfall im Bereich  $10^{-1}$  bis  $10^{-3}$  liegt,  $N$  stellt den Polymerisationsgrad dar.<sup>52</sup> Bei identischen Polymeren steigt die energetische Restriktion für die *packing frustration* also mit steigendem Polymerisationsgrad.<sup>33</sup> Der Polymerisationsgrad ist außerdem maßgebend für die Domänengröße  $d$ . Für die Abschätzung der Domänengröße unter Berücksichtigung der Monomersegmentlänge  $a$  wurde 1985 von SEMENOV auf Basis energetischer Berechnungen folgende Beziehung etabliert und mittlerweile experimentell bestätigt:<sup>52</sup>

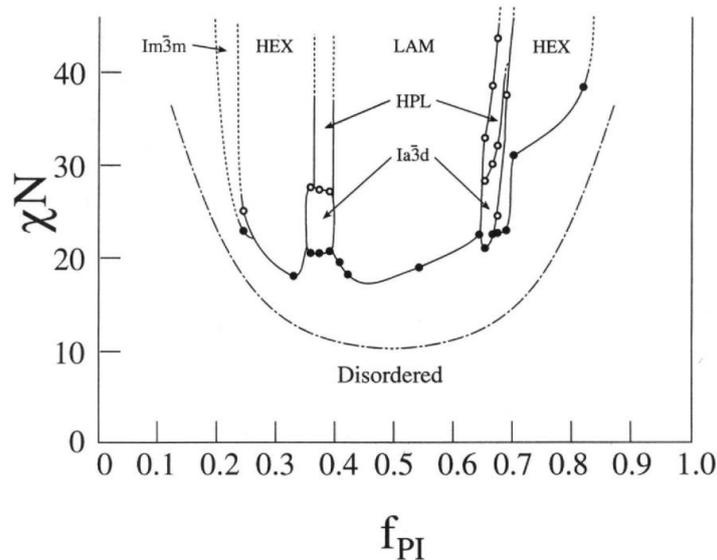
$$d \sim a N^{\frac{2}{3}} \chi^{\frac{1}{6}} \quad (1)$$

Wenn möglichst kleine Mikrostrukturen erreicht werden sollen, muss durch die Wurzelbeziehung ein Blockcopolymersystem mit möglichst hohem  $\chi$ -Parameter und geringem Polymerisationsgrad verwendet werden.<sup>53</sup> Die direkte Abhängigkeit der Morphologie von linearen Blockcopolymeren von  $\chi N$  und dem Volumenanteil  $f$  oder  $\varphi$  der Polymere wurde schon 1979 von LEIBLER theoretisch durch Übertragung der *Mean-Field theory* (engl. Molekularfeldtheorie) auf Polymere gezeigt.<sup>54</sup> Ein darauf basierendes Phasendiagramm ist in **Abbildung 8** gezeigt.



**Abbildung 8:** Abhängigkeit der Morphologie von  $\chi N$  und  $f$  im *Mean-Field*-Phasendiagramm für ein AB-Blockcopolymer. Hier steht S für bcc Sphären, S<sub>cp</sub> für Sphären in hexagonal dichtester Packung, C für Zylinder, G für Gyroid und L für Lamellen. O<sup>70</sup> ist eine seltene sphärische Netzwerkphase in der Fddd-Punktgruppe. Bearbeitet und mit Genehmigung der *American Chemical Society*® verwendet.<sup>55</sup>

In dieser Theorie werden jedoch einige Vereinfachungen, wie gleiche Kuhn-Segmentlängen oder die Inkompressibilität der Polymere getroffen. HELFAND veröffentlichte dagegen 1975 schon seine *self-consistent field theory* (engl. Selbstkonsistente Feldtheorie, SCFT) auf Grundlage von EDWARDS (1965), unter Berücksichtigung der Dichtefunktionen von Polymeren.<sup>56, 57</sup> Beide Theorien dienen noch heute als Grundlage der Simulation von Polymerphasen und werden als Anhaltspunkt für die Synthese von Blockcopolymeren verwendet. Vergleichend zu den theoretischen Phasenübergängen zeigten KHANDPUR *et al.* 1995 ein experimentelles Phasendiagramm am Beispiel von PS-*b*-PI.<sup>58</sup> Dies ist in **Abbildung 9** dargestellt. Die real beobachteten Phasenübergänge unterscheiden sich hier von der theoretischen Berechnung, welche durch die Strichpunktlinie angedeutet ist. Besonders das Auftreten einer perforierten Lamelle (HPL) als weitere stabile Gleichgewichtsstruktur ist nicht berechnet worden.<sup>58</sup>



**Abbildung 9:** Experimentelles Phasendiagramm am Beispiel von PS-*b*-PI.  $Im\bar{3}m$  zeigt die Punktgruppe, welche allgemein als bcc (*body-centered cubic* engl. kubisch innenzentriert) Sphären beschrieben wird. HEX steht für hexagonal gepackte Zylinder,  $Ia\bar{3}d$  ist die Punktgruppe der Doppelgyroidphase. HPL zeigt perforierte Lamellen und LAM die lamellare Phase. Die Strichpunktlinie zeigt die theoretische Berechnung des Übergangs zur ungeordneten (engl. *disordered*) Phase. Mit Genehmigung der *American Chemical Society*<sup>©</sup> verwendet.<sup>58</sup>

Bei einem bekannten Wechselwirkungsparameter sollte durch das Phasendiagramm durch Synthese eines BCPs mit bestimmten Polymerisationsgrad und Volumenanteil sehr leicht eine bestimmte Anordnung generiert werden. Wie schon einleitend beschrieben, ist die Anordnung von Blockcopolymeren aber auch stark von der Wechselwirkung verschiedener Energien abhängig. Die Berechnung der Energie erfolgt immer in Bezug auf die Temperatur des Systems. Die energetisch günstigste Anordnung ist daher entsprechend von dieser Temperatur abhängig, was mit einer Temperaturabhängigkeit des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter  $\chi$  einhergeht.<sup>29, 59</sup> Daher ergibt sich bspw. für ein System aus PS und PMMA die folgende Formel:<sup>60</sup>

$$\chi_{PS-PMMA} = 0,0129 + \frac{1,96}{T} \quad (2)$$

Die Morphologie eines Blockcopolymeren kann also nicht nur durch Änderung des Volumenanteils der einzelnen Blöcke zwischen zwei geordneten Phasen (OOT, engl. *order-order transition*) oder von geordneter zu ungeordneter Phase (ODT, engl. *order-disorder transition*) wechseln, sondern auch durch Temperaturänderung ( $T_{ODT}$  oder  $T_{OOT}$ ).<sup>29</sup> Diese Temperaturen werden meist rheologisch über den Speichermodul  $G'$  oder über temperaturabhängige Messungen der Streukurven bestimmt.<sup>58</sup> Allgemein sinkt die Inkompatibilität der Polymere (und damit  $\chi$ ) mit steigender Temperatur.<sup>29</sup> Der ODT liegt nach LEIBLER, wie in **Abbildung 8** zu sehen ist, bei  $\chi N = 10,5$  für  $f = 0,5$ .<sup>54</sup> Durch diesen Grenzwert wird der Bereich von  $\chi N < 10$  als *weak segregation limit* (WSL, engl. Grenze einer

schwachen Phasenseparation) bezeichnet. Vergleichend existiert auch das *strong segregation limit* (SSL, engl. Grenze einer starken Phasenseparation) bei  $\chi N \gg 10$ .<sup>25</sup> Daher kann also der Temperatureinfluss durch ein erhöhtes Gesamtmolekulargewicht ausgeglichen werden.

Durch unterschiedliche Wechselwirkungen zu den beteiligten Polymeren kann auch das Lösungsmittel(gemisch), aus dem die Morphologiebildung erfolgt, einen Einfluss auf die sich bildende Struktur nehmen.<sup>34, 61</sup> Zur weiteren Beeinflussung der Morphologieausbildung kann auch die Postfunktionalisierung eines Polymerblocks eingesetzt werden. Vor allem die Einführung von funktionellen Gruppen kann schon bei geringen Funktionalisierungsgraden die Ausbildung von geordneten Strukturen fördern.<sup>62</sup> Der Einfluss der Postfunktionalisierung auf den Volumenanteil, vor allem jedoch auf den Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter  $\chi$ , muss dabei natürlich immer mit beachtet werden. In theoretischen Studien wird  $\chi$  meist nur in Abhängigkeit des Polymerrückgrats betrachtet. Dies ist allerdings in der Praxis nicht vollständig zutreffend.<sup>62</sup>

Eine starke Abhängigkeit des Produkts  $\chi N$  zeigt auch die in **Abbildung 8** dargestellte  $O^{70}$  Phase, welche eine orthorhombische Netzwerkstruktur beschreibt. Diese Phase lässt sich durch die Punktgruppe Fddd beschreiben und wurde entweder durch Berechnungen, oder praktisch zuerst nur bei PI-*b*-PS-*b*-PEO Triblockterpolymeren, gefunden.<sup>63, 64</sup> Mittlerweile ist diese Struktur aber auch für PS-*b*-PI-Systeme nachgewiesen. Wie in dem Phasendiagramm in **Abbildung 8** erkennbar ist, lässt sich diese Phase nur in der Nähe der ODT in ganz speziellen Temperaturbereichen und schmalen Fenstern der Volumenanteile finden.<sup>65</sup> Sie gehört daher zu den Exoten der Mikrophasenseparation. Zu diesen untypischen Vertretern zählen auch die komplexen Frank-Kasper-Phasen. Diese außergewöhnlichen sphärischen Phasen wurden zuerst 1958 in Metalllegierungen gefunden und beschrieben.<sup>66, 67</sup> Sie können mit steigenden Konformationsasymmetrien in Mikroarmsternpolymeren (siehe Kapitel 2.4.3) ausgebildet werden.<sup>68</sup>

Die Anzahl möglicher Morphologien steigt zudem mit der Zahl unterschiedlicher Polymersegmente, was schon durch ABC-Triblockterpolymere verdeutlicht werden kann.<sup>69</sup> In solchen Systemen können sich die einzelnen Polymere bspw. in Lamellen mit Zylindern, Strickmustern, Zylinder in Zylindern oder Helices an Zylindern anordnen.<sup>70</sup> Dies erweitert entsprechend den möglichen Einsatzbereich der Polymere enorm. Am Beispiel der ABC-Triblockterpolymere wurde auch *in situ* der Einfluss eines elektrischen Feldes auf die Selbstanordnung überprüft. Dabei zeigt sich die Entwicklung einer lamellaren Struktur entlang der Feldlinien aus einer ungeordneten Phase. Mit fortschreitender Zeit werden außerdem Defektstrukturen abgebaut.<sup>71</sup> Diese sind für diese Arbeit von übergeordnetem Interesse. Die möglichen Defektstrukturen von Lamellen werden in einem vierteiligen Werk der Arbeitsgruppe THOMAS sehr ausführlich hergeleitet und zusammengefasst.<sup>72-75</sup> Da die Morphologie

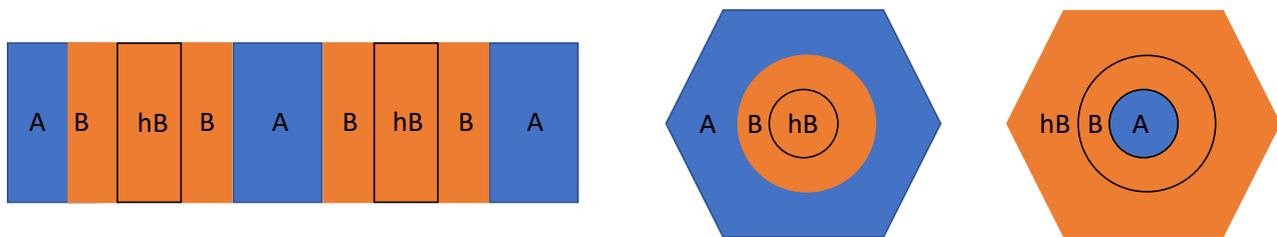
in einem thermodynamisch kontrollierten Prozess gleichzeitig von vielen Stellen im Polymer ausgerichtet wird, treffen diese Strukturen unweigerlich an verschiedenen Grenzen aufeinander. Das Volumen, in dem eine Ausrichtung vorherrscht, wird als *grain* (engl. Korn) bezeichnet und besitzt im Normalfall eine Größe im Bereich von mehreren Mikrometern. Durch thermische Behandlung vergrößert sich das Korn.<sup>72</sup> Dies wird experimentell durch das Tempern (engl. *temperature annealing*) oberhalb der höheren Glasübergangstemperatur der beiden beteiligten Polymerblöcke ausgenutzt. Die dabei stattfindende Bewegung der Ketten wird noch untersucht und ist nicht vollständig aufgeklärt.<sup>76</sup> Wird allerdings zu nah an der  $T_{ODT}$  getempert, so verbreitert sich die Grenzfläche IMDS (engl. *inter material dividing surface*).<sup>77</sup> Dies kann sich auf die mechanischen Eigenschaften des Werkstücks auswirken, erschwert aber insbesondere die Analyse der Mikrophasenseparation. Untersuchungen an den Korngrenzen (engl. *grain boundaries*) können in der TEM-Analytik aufgrund der Zweidimensionalität der Messmethode zu einer Fehlinterpretation der vorliegenden Morphologie führen. Entsprechend sollte das erhaltene visuelle Ergebnis stets über zusätzliche Streumessungen bestätigt werden.

Die Faktoren zur Bestimmung der Geometrie der Morphologie eines Diblockcopolymers sind, wie vorangehend beschrieben, weitgehend bekannt und erforscht.<sup>32</sup> Die Komplexität des Systems wird jedoch deutlich gesteigert, wenn ein Additiv zu dem Blockcopolymer gegeben wird. Hierbei kann es sich um klassische organische Moleküle oder Tenside handeln, welche durch Wechselwirkungen mit mindestens einer beteiligten Polymerspezies die Morphologie beeinflussen.<sup>78</sup> Umgekehrt kann auch die BCP-Phase die Eigenschaften des Additivs beeinflussen. Bekannt ist bspw. die Verbesserung der Leitfähigkeit von ionischen Flüssigkeiten bei der Einbettung in eine BCP-Phase, verglichen mit der Einbettung in ein Homopolymer. Dabei wirkt sich die ionische Flüssigkeit durch Erhöhung des effektiven Wechselwirkungsparameters  $\chi_{eff}$  auch direkt auf die Phasenseparation aus. So können, wie in Gleichung (1) von SEMENOV beschrieben, Morphologien mit geringer Domänengröße erreicht werden.<sup>79</sup> Handelt es sich dagegen bei dem zugesetzten Additiv um ein weiteres Polymer, so wird von einem Blendsystem gesprochen.

### 2.2.2 Blockcopolymer-Blendsysteme

Der einfachste Fall bei Blendsystemen ist das Mischen eines Blockcopolymers mit einem Homopolymer. Wird beim Blenden das Homopolymer B (hB) zu einem AB-Blockcopolymer gemischt, so sammelt sich das Homopolymer im Zentrum der B-Phase und verringert dabei die *packing frustration*.<sup>32, 37</sup> Dies geschieht, indem das Homopolymer den Entropiefaktor im Gleichgewicht der Selbstanordnung senkt. Es füllt den Raum der Morphologie, in dem sich normalerweise das Polymer stark strecken muss.<sup>80</sup> Daher führt die Zugabe von Homopolymer zu einer Morphologie mit stärkerer

Krümmung.<sup>40</sup> Bei der Betrachtung einer sphärischen Morphologie ist das Quellen des Kerns aufgrund des entropischen Einflusses deutlich effektiver als die Zugabe eines Homopolymers zur Matrix, um die resultierenden Phasen zu stabilisieren.<sup>81</sup> Dies ist besonders interessant, um bestimmte Anordnungen zu forcieren, wenn die gewünschte Struktur nur in einem schmalen Fenster der Zusammensetzung der Polymere erreichbar ist.<sup>51</sup> Die Anordnung eines hB-Polymers im Zentrum der B-Phase eines Blockcopolymers ist für Lamellen und Zylinder in **Abbildung 10** dargestellt. Es ist dabei zu beachten, dass in diesen Studien die Polymerlänge von hB und B in etwa gleich ist.<sup>82</sup>

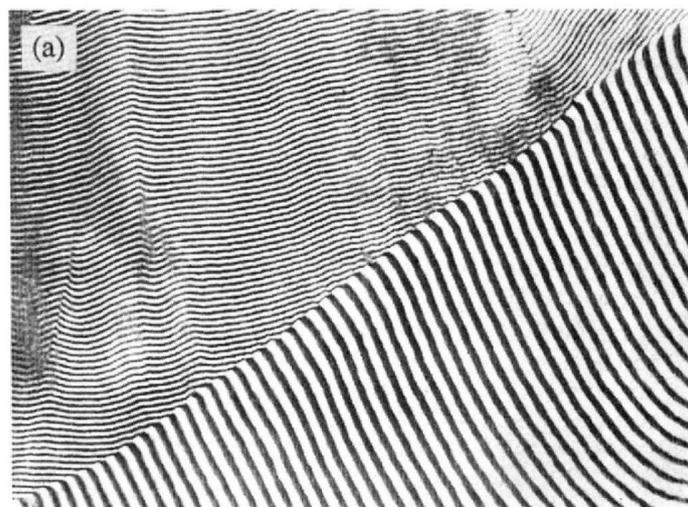


**Abbildung 10:** Mikrophasenseparation des Blends eines AB-Blockcopolymers mit einem hB-Homopolymer in lamellarer und zylindrischer Anordnung nach LIKHTMAN und SEMENOV.<sup>40</sup>

Beweisen lässt sich dieses Verhalten der Homopolymere durch die abnehmende Anzahl an *Bridges* im Vergleich zu *Loops* in einem BAB-Polymer mit beigemischem A-Homopolymer.<sup>83</sup> Dabei vergrößert sich die Domäne A und der Abstand der Verbindungsstellen zwischen A und B steigt.<sup>84</sup> Wird das Molekulargewicht des Homopolymers erhöht, so beginnt sich auch dieses an der Grenzfläche zu sammeln und verringert dabei die Krümmung der Grenzfläche. Die B-Polymersegmente können sich durch die Einwirkung des Homopolymers auf die Grenzfläche zusammenziehen und verringern so die Gesamtgröße der Domäne B.<sup>32</sup> Ein großer Einfluss auf die Krümmung der Grenzfläche kann auch durch das Mischen verschiedener Blockcopolymere genommen werden.<sup>85</sup> Wird ein BAB-Polymer mit einem AB-Polymer mit erhöhtem A-Anteil gemischt, so sammelt sich das BAB-Polymer an der Grenzfläche und der Anteil an Brücken sinkt wie schon bei der Zugabe eines A-Homopolymers. Wird dagegen ein BCP mit geringerem A-Anteil zugegeben, so sammelt sich dieses an der Grenzfläche und es entstehen mehr Brücken des BAB-Polymers. Dies erinnert an das Verhalten der Brücken bei der Zugabe eines B-Homopolymers.<sup>83</sup> Diese Kenntnisse können durch lineare Multiblockcopolymere  $(AB)_n$  für TPEs ausgenutzt werden, welche morphologisch einen AB/BAB-Blend darstellen. Die Änderung des verbrückten Anteils ändert die mechanischen Eigenschaften des Polymersystems.<sup>86</sup>

In einem anderen Ansatz können durch das Blenden von zwei BCPs mit geringen  $\chi N$ , welche sich einzeln betrachtet im ungeordneten Bereich der Phasenseparation (*weak segregation limit*) befinden, im Blend eine geordnete Struktur erkannt werden.<sup>87</sup> Die Mischung eines stärker asymmetrischen

BCPs mit einem symmetrischen BCP führt zu einer Anordnung des asymmetrischen BCPs in den Bereichen höherer Krümmung.<sup>88</sup> COURT und HASHIMOTO untersuchten speziell den Einfluss der Mischung eines kurzkettigen, symmetrischen BCPs, welches lamellare Phasen bildet, auf die Phasenseparation eines hochmolekularen (langen) asymmetrischen BCPs, welches sphärische Phasen bildet. Gerade das geringe Molekulargewicht des symmetrischen Polymeres ist hier hilfreich: Es kontrolliert die Krümmung der Phasengrenzfläche und sorgt so für eine lamellare Anordnung bis zu Volumenanteilen von A zu B von 25 %. Die Mischung der Blockcopolymeren sorgt hierbei vor allem für eine Verbreiterung der Lamellen.<sup>89</sup> Die Domänengröße wird dabei von den längsten Polymeren und nicht von der Polymermischung bestimmt.<sup>90</sup> Dagegen zeigt sich, wenn zwei Blockcopolymeren mit gleichen Volumenanteilen der Polymeren, aber stark unterschiedlichen Molekulargewichten geblendet werden, so ordnen sich diese getrennt voneinander an und zeigen nur eine Mischbarkeit bis 30 wt% des kleineren Polymeren. Es liegt eine Makrophasenseparation vor.<sup>85, 91</sup> Dies ist durch die unterschiedliche Domänengrößen in der TEM-Aufnahme in **Abbildung 11** sehr gut zu sehen.



**Abbildung 11:** TEM-Aufnahme eines 50/50 w/w Blendsystems aus PS-*b*-PI mit unterschiedlichen Molekulargewichten von 31,6 kg/mol und 524 kg/mol und etwa gleichen Volumenanteilen von PS und PI. Die PI-Domänen erscheinen durch Kontrastierung mit OsO<sub>4</sub> dunkel, PS hell. Bearbeitet und mit Genehmigung der *American Chemical Society*<sup>®</sup> verwendet.<sup>91</sup>

Ebenso kann bei Blockcopolymeren mit hoher Dispersität je nach Blickwinkel auch von Blends verschiedener BCP gesprochen werden. Durch die unterschiedlichen Kettenlängen der Polymeren sinkt dabei die *packing frustration*. Diese Verringerung senkt den Einfluss der freien Energie zwischen den einzelnen Morphologien auf ein Minimum und verringert die Fernordnung der Phasen durch thermische Ungleichheiten.<sup>92</sup> Wird nur bei dem Polymerblock im Überschuss die Dispersität gesteigert, so entsteht ein ähnlicher Effekt wie bei der Zugabe eines Homopolymers und eine Krümmung der Grenzfläche hin zu diesem Block wird stabilisiert.<sup>93</sup> Wird dagegen die Dispersität der Überschusskomponente asymmetrisch gesteigert, so sinkt die Krümmung. Auch diese Beobachtung stimmt mit der theoretischen Erwartung an die *packing frustration* überein.<sup>94</sup> Bei komplexeren

Architekturen der polydispersen Blends, zum Beispiel bei ABA-Polymeren, stabilisiert die Polydispersität die Ordnung von Phasen auf noch geringere  $\chi N$  und erweitert dabei bspw. den Volumenbereich der Gyroid-Phase.<sup>95</sup> In Blendsystemen können auch die komplexen Frank-Kasper-Phasen durch unterschiedlich große Unterschusskomponenten stabilisiert werden.<sup>96</sup> Es können somit metastabile Phasen, welche durch BCPs nicht zugänglich sind, durch geeignete Blendsysteme hergestellt werden.<sup>82</sup>

Alternativ können nicht nur Homopolymere zu Blockcopolymeren gegeben werden, sondern es kann auch ein ternäres Gemisch aus einem BCP und zwei Homopolymeren gebildet werden. Dabei dienen die BCPs als Phasenvermittler (engl. *compatibilizer*), indem sie die Domänengröße verringern, die Adhäsion an der Grenzfläche verbessern und damit eine entscheidende Auswirkung auf die mechanischen Eigenschaften des Homopolymerblends nehmen.<sup>97</sup> Dies ist interessant für die Anwendung im *Recycling* und *Upcycling* (engl. stoffliche Aufwertung bei der Wiederverwendung) von Polymermischungen aus Abfallplastikströmen.<sup>98</sup> Für das zweifellos bedeutende Thema unserer aktuellen Wirtschaftssituation wird hier auf einen aktuellen *Review*-Artikel verwiesen.<sup>99</sup>

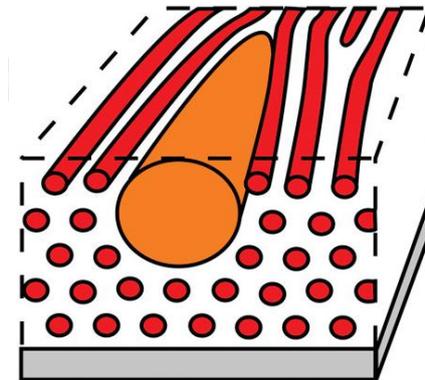
### 2.2.3 Selbstanordnung von Blockcopolymeren mit Nanopartikeln

Anstelle von weiteren Polymeren können, wie zu Beginn erwähnt, auch andere Additive zu BCPs gegeben werden. Sehr bedeutend für die Mikroelektronik oder Optik ist die Anordnung von Nanopartikeln (NP) in definierte, hierarchische Strukturen. Die Selbstanordnung von Blockcopolymeren im Bereich bis 100 nm ist meist zu klein, um die photonische Bandlücke zu erreichen.<sup>100</sup> Der optisch relevante Bereich kann bei Blockcopolymeren eigentlich nur durch die Verwendung von ultrahochmolekularen BCPs im Molekulargewichtsbereich von mehreren Millionen g/mol erreicht werden.<sup>101</sup> Einen anderen Ansatz stellt die Einbettung von Nanopartikeln in eine Blockcopolymermatrix dar. Durch diese kann der Brechungsindexkontrast der zwei Phasen stark erhöht werden und damit optisch aktive Materialien erschaffen werden.<sup>102</sup> Die resultierenden Nanokomposite besitzen die funktionellen Eigenschaften der Partikel und die mechanischen Eigenschaften der Polymere.<sup>103</sup>

Die Nanopartikel verhalten sich beim Einführen in die spezifische Domäne eines Blockcopolymeren wie ein Homopolymer in einem Blend als Füllstoff und führen effektiv zu einem Anschwellen der gefüllten Phase durch einen erhöhten Volumenanteil.<sup>104, 105</sup> Die Anordnung der Partikel in der Polymerdomäne kann durch einen Anstieg der Glasübergangstemperatur belegt werden, was durch eine Einschränkung der Bewegungsfreiheit der Polymerkette durch die Partikel begründet werden kann. Bei einer Makrophasenseparation hingegen würde dieser Effekt nicht auftreten.<sup>106</sup> Bei hohen

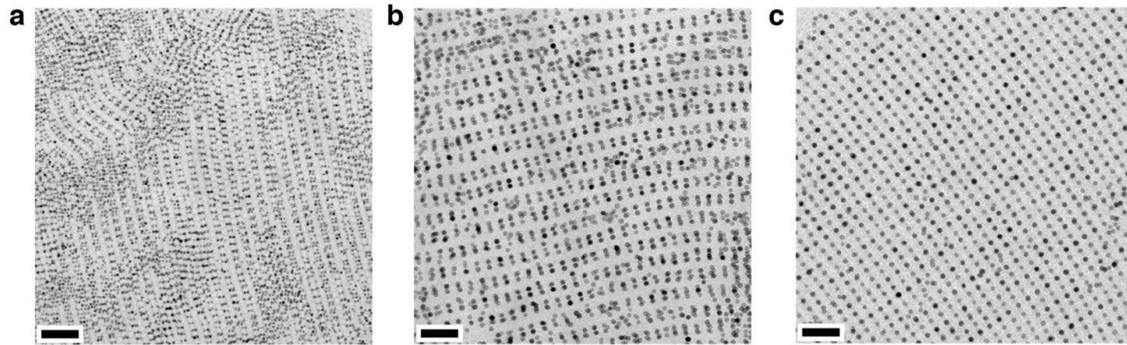
Konzentrationen der Partikel, krümmen diese die Polymerphasen.<sup>107</sup> Dies kann ebenfalls zu einer Änderung der Morphologie des Blockcopolymers in weitere geordnete Mikrophasen durch die Erhöhung des Volumenanteils führen.<sup>108-111</sup> Die Partikel haben aufgrund ihrer sphärischen Form ein hohes Oberfläche-zu-Volumen Verhältnis. Dies führt zu vielen Wechselwirkungen zwischen Polymer und Partikeln.<sup>112</sup> Hier ist schon bei geringer Konzentration der Einfluss der NP auf die Phasen sehr viel höher als bei der Zugabe von Polymeren, was oberhalb einer kritischen Konzentration zu ungeordneten Phasen führt.<sup>107, 113</sup>

Die Verwendung von stäbchenförmigen Partikeln (engl. *rods*) anstelle runder Nanopartikeln führt zu einer Ausrichtung der Morphologie entlang deren Rotationsachse. Gleichzeitig besitzen *Nanorods* eine deutlich höhere Oberfläche bei gleichem Volumen wie Sphären und wirken sich dadurch stärker auf die Morphologie des BCPs aus.<sup>105</sup> Durch ihre Form richten sich magnetische *Nanorods* entlang eines Magnetfelds aus. Damit kann auch die Ausrichtung der BCP-Phasen entlang eines Magnetfelds erfolgen.<sup>114</sup> Die Beeinflussung der Anordnung einer Zylindermorphologie durch NPs, sowie deren spezielle Ausrichtung durch *Nanorods* ist in **Abbildung 12** dargestellt.



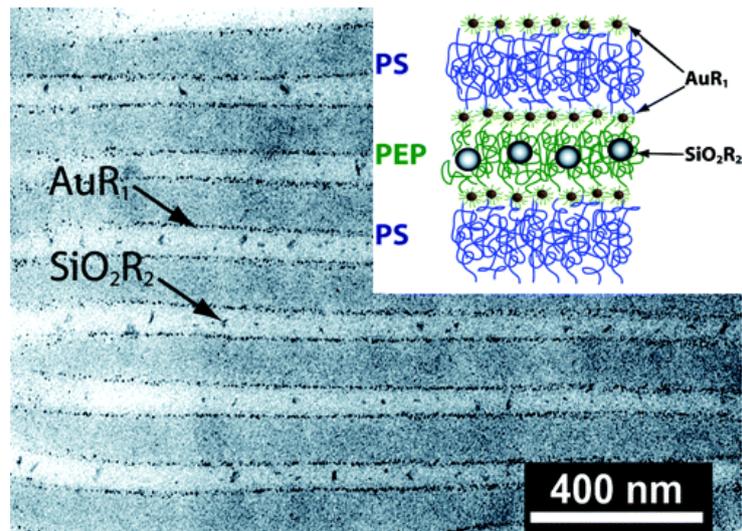
**Abbildung 12:** Ausrichtung einer zylindrischen Morphologie in Abhängigkeit der Ausrichtung des orangenen *Nanorods*. Bearbeitet und mit Genehmigung der *American Chemical Society*® verwendet.<sup>114</sup>

Die Anordnung sphärischer Partikel im BCP ist allgemein sehr interessant und vielseitig untersucht. Entspricht die Partikelgröße in etwa der Phasengröße, so kann sich das Polymer ohne starke Krümmung nicht mehr in den klassischen Morphologien des *Mean-Field*-Phasendiagramms (siehe **Abbildung 8** und **Abbildung 9**) anordnen. Es entstehen gänzlich neue Morphologien, was bspw. für die Anordnung in Zuggleisen (engl. *train tracks*) durch Simulation bereits gezeigt werden konnte. Bei dieser Morphologie brechen die Partikel die Symmetrie einer hexagonalen Anordnung auf.<sup>115</sup> Die Morphologien sind in **Abbildung 13** gegenübergestellt.



**Abbildung 13:** Gegenüberstellung der *train track* Morphologie (a und b) und der hexagonalen Anordnung von NPs in einem BCP-Film. Bearbeitet und mit Genehmigung der *American Chemical Society*<sup>®</sup> übernommen.<sup>115</sup>

Die gezeigte *train track* Morphologie ist aber ein Extremfall in der Partikelgröße. Ansonsten ordnen sich größere Partikel bevorzugt im Zentrum der Domäne an, damit die Polymerketten sich nicht um diese herum ausdehnen müssen und damit eine entropische Restriktion vermeiden.<sup>116</sup> Dabei erleiden die NP selbst eine translationale entropische Restriktion, da sie sich nicht mehr frei im Raum bewegen können.<sup>117</sup> Dieser negative Effekt ist jedoch geringer als die Streckung der Polymerketten.<sup>118</sup> Kleinere Partikel sind bevorzugt an der Phasengrenzfläche (IMDS) der beiden Blockcopolymeren zu finden und verringern hier die Wechselwirkungen der Polymerblöcke untereinander.<sup>118</sup> Allgemein lassen sich die Partikel durch den Term  $d/L$  nach ihrer Größe einordnen. Dabei steht  $d$  für den Partikeldurchmesser und  $L$  für die Domänengröße.<sup>119</sup> Je nach Quelle liegt die Grenze der kleinen bzw. großen Partikel bei einem Wert von  $d/L = 0,15$  bis  $0,3$ .<sup>119, 120</sup> Die Anordnung der NP nach deren Größe kann auch bei gleichzeitigem Einbringen von kleinen und großen Partikeln in ein BCP beobachtet werden. In einer zylindrischen Anordnung würden so in der Polymermatrix Hohlzylinder der kleinen Partikel entstehen welche mit großen Partikeln gefüllt sind.<sup>118</sup> Die größenabhängige Anordnung der Partikel ist in **Abbildung 14** für kleine Goldpartikel ( $d/L \approx 0,06$ ) und große Silikapartikel ( $d/L = 0,26$ ) gezeigt.

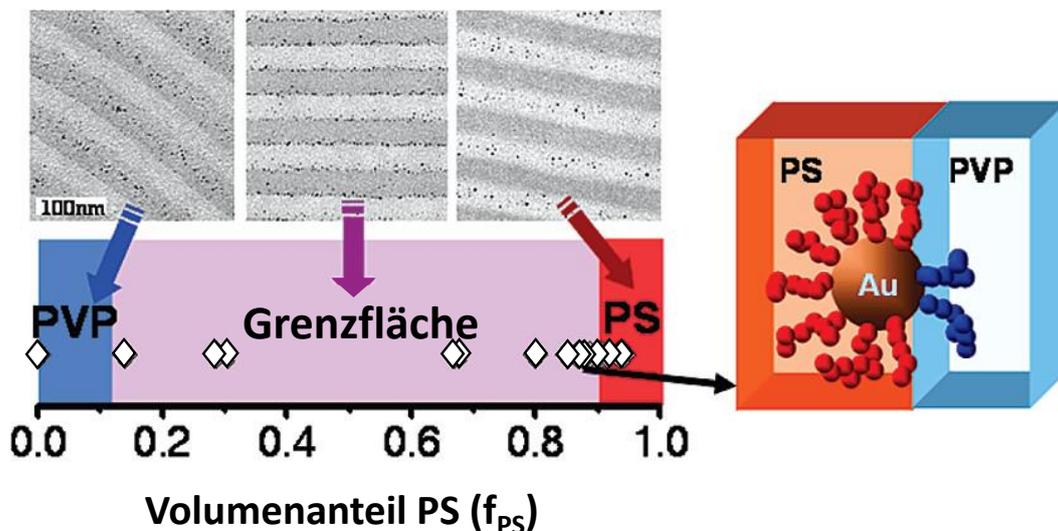


**Abbildung 14:** schematische und elektronenmikroskopische Aufnahme der gröbenselektiven Anordnung von großen Silika- und kleinen Goldpartikeln in einer lamellaren PS-*b*-PEP (Poly(ethylen-*alt*-propylen)) Matrix. Mit Genehmigung der *American Chemical Society*<sup>®</sup> verwendet.<sup>119</sup>

Im Gegensatz zu dem gezeigten Phänomen in **Abbildung 14** konnte die Anordnung der Partikel je nach Größe im Zentrum oder an der Grenzfläche durch moderne Simulation nicht bestätigt werden. Hier wurde als ausschlaggebender Punkt auf die unterschiedliche chemische Natur der Partikel verwiesen.<sup>121</sup> Auch der bereits einleitend beschriebene Füllstoffeffekt zur Vergrößerung der Domänen bei steigendem Partikelanteil wurde schon widerlegt. Die Domänengröße gilt als unabhängig von der Partikelkonzentration.<sup>122, 123</sup> Dies steht im starken Widerspruch zu der Morphologieänderung mit steigender Partikelkonzentration und muss weiter untersucht werden.<sup>108, 109</sup> Ein weiteres Problem bildet auch die bevorzugte Anordnung der Partikel in den Defektstrukturen der Blockcopolymeren. Die NPs stabilisieren Defektstellen sogar und erschweren damit ihre gleichmäßige Verteilung in den geordneten Strukturen. Verantwortlich hierfür ist vermutlich die vorliegende Streckung der Polymere an den Fehlstellen. Die Partikel ersetzen die gestreckten Polymerketten und verringern die energetische Strafe des Systems. Dies ist beim Blenden mit Homopolymeren ebenfalls beobachtbar, jedoch ist hier die Analyse erschwert.<sup>124</sup>

Grundvoraussetzung für die stabile Anordnung der Partikel ist eine Verhinderung der Selbstaggregation.<sup>125</sup> Außerdem weist ein anorganischer NP im Vergleich zu einem organischen Polymer eine grundverschiedene chemische Natur auf.<sup>123</sup> Für eine Kompatibilität muss die Oberfläche der NP deswegen funktionalisiert werden. Hierzu eignen sich kovalente Bindungen an der Oberfläche, aber auch Ligandenbindung.<sup>126</sup> Die Beschichtung beeinflusst die enthalpischen Wechselwirkungen zwischen Polymer und Partikel.<sup>112</sup> Es entstehen im Idealfall attraktive Wechselwirkungen zu einem Polymerblock und eine Abstoßung des anderen Polymerblocks.<sup>125, 127</sup> Wenn die NPs mit einem Polymer beschichtet sind, ordnen sie sich grundsätzlich in der Phase mit dem gleichen Polymer an.

Bei einer Mischung der Beschichtung aus beiden Polymeren, aus denen auch das BCP besteht, ordnen sich die NPs erwartungsgemäß an der Grenzfläche der Phasen an.<sup>117</sup> Wird der Anteil eines der beteiligten Polymere in der Beschichtung am Partikel stärker reduziert, so führt dies wieder zu einer Anordnung in der entsprechend anderen Polymerphase, welche die Hauptfunktionalität der beschichteten Partikel bildet.<sup>128</sup> Diese Anordnung ist in **Abbildung 15** für Goldpartikel mit einer Funktionalisierung aus PS und P2VP in einer lamellaren PS-*b*-P2VP Matrix gezeigt in der ebenfalls die Positionierung eines Partikels schematisch abgebildet ist.



**Abbildung 15:** Partikelanordnung in einer lamellaren PS-*b*-P2VP Morphologie in Abhängigkeit des Volumenanteils der Funktionalisierung der Partikel mit PS und P2VP. Bearbeitet und mit Genehmigung der *American Chemical Society*® verwendet.<sup>128</sup>

Die NPs können auch mit Blockcopolymeren funktionalisiert werden. Hier zeigten bspw. ALDAKHEEL *et al.* die Synthese von PS-*b*-PI@SiO<sub>2</sub> durch einen STÖBER-Prozess und deren Einbringung in ein thermoplastisches Elastomer auf Basis von SIS. Die hergestellten Nanokomposite zeigten deutlich verbesserte Eigenschaften in den Zug-Dehnungs-Versuchen als die pure SIS-Matrix. Eine erhöhte Pfpfddichte führte dabei auch zu einer Erhöhung des Elastizitätsmoduls.<sup>129</sup>

Die beschriebene Beschichtung der Partikel mit mindestens einem der im BCP vorkommenden Polymere führt zu einem geringen enthalpischen Energiegewinn aufgrund der alleinig vorliegenden VAN-DER-WAALS-Kräfte. Für eine erhöhte Stabilisierung der Partikel können stärkere Wechselwirkungen, wie bspw. Wasserstoffbrücken, ionische Wechselwirkungen oder Dipol-Dipol-Wechselwirkungen eingesetzt werden.<sup>127</sup> Besonders bei magnetischen Partikeln ist der Einsatz von Blockcopolymeren als Matrix sinnvoll, um die interpartikulären Wechselwirkungen zu reduzieren und die NPs zu stabilisieren. Hier lagert sich bspw. PAA an Ölsäure-funktionalisierte CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Partikel an. Der PS-Block des PS-*b*-PAA sorgt dabei für die Löslichkeit in organischen Medien. Auf diesem Weg kann ein

Magnetspeicher mit definierter Struktur der Partikel hergestellt werden.<sup>130</sup> Attraktive Wechselwirkungen fördern die Ausbildung einer Fernordnung in der Morphologie des BCP.<sup>123</sup> Durch Wasserstoffbrückenbindungen können auch sehr hohe Partikelanteile in die Blockcopolymermorphologie eingearbeitet werden. Es sind dabei Anteile von 40 wt% Amin-funktionalisierte Si-Partikel in PS-*b*-PEO eingebracht worden. Natürlich gehen solch hohe Partikelanteile mit einer Morphologieänderung einher, wie sie schon in Polymerblendsystemen bekannt ist.<sup>131</sup>

Physikalisch ergeben sich bei der Selbstanordnung von Blockcopolymeren mit Nanopartikeln drei Wechselwirkungsparameter. Es bleibt bei der Wechselwirkung zwischen Block A und B ( $\chi_{A-B}$ ). Hinzu kommt die Wechselwirkung des jeweiligen Polymers mit den NP, also  $\chi_{A-NP}$  und  $\chi_{B-NP}$ .<sup>122</sup> Um die Anordnung der Partikel in einer Polymerphase zu erreichen, können daher nicht nur attraktive Wechselwirkungen zwischen einem Polymer des BCP mit der funktionalisierten Partikeloberfläche genutzt werden. Auch Unterschiede in der Inkompatibilität können zu einer Bevorzugung der Anordnung führen. Bei der Verwendung von Polymeren zur Funktionalisierung der Partikel führen bei dieser Methode höhere Molekulargewichte der Polymerketten an den NPs zu höheren Inkompatibilitäten. Gleichzeitig führt die höhere Kettenlänge auch zu einer beschleunigten Selbstanordnung. Während eine erste Grundausrichtung der Polymere in die jeweilige Mikrostruktur sehr schnell stattfindet, glätten sich bei einem langen Tempern über mehrere Tage die Phasengrenzen. Weiterhin sinkt dabei die Anzahl an Defektstellen, während sich dabei die Domänengröße bei dem Erreichen der energetischen Gleichgewichtsstruktur nur noch geringfügig ändert.<sup>132</sup>

Die Mikrostruktur der Polymerphasen bei Zugabe von Nanopartikeln ist auch sehr stark von den vorherrschenden Prozessbedingungen abhängig. So konnten bspw. HALEVI *et al.* zeigen, dass die Zugabe von PEO-funktionalisierten Gold-NPs die Morphologie eines PS-*b*-PMMA Polymers von perforierten Lamellen zu einer zylindrischen PMMA-Phase in einer PS-Matrix ändert. Dies ist besonders interessant, da die Partikel eigentlich den Volumenanteil der PMMA-Phase erhöhen. Die Prozessbedingungen überlagern in diesem Fall die eigentlich thermodynamisch begünstigte Anordnung an der Filmoberfläche.<sup>105</sup> Nanopartikel erleiden an der Oberfläche eines dünnen Films eine starke energetische Restriktion und ordnen sich daher bevorzugt im Film an.<sup>111</sup> Bei der Anordnung an der Grenzfläche des Films ist aber weiterhin der Morphologie-Ausbildungsprozess entscheidend. Umgekehrt beeinflussen die vorliegenden NPs auch die Prozessbedingungen, wie bspw. die Verdampfungsrate des Lösungsmittels. Bei der Anordnung ist die Stärke der Wechselwirkungen der NPs mit den Polymeren und dem Lösungsmittel entscheidend. Die Anordnung der Partikel wurde dabei auch schon *in situ* untersucht.<sup>133</sup> Wenn die NP in der Komponente mit geringeren Volumenanteil angeordnet werden, ist ihre Konzentration und damit ihr

Eigenvolumen im Vergleich zum zugehörigen Polymer relativ hoch. Daher ist in diesem Fall ihr Einfluss auf die Struktur ebenfalls höher. In der Hauptkomponente dagegen ist bei gleicher Konzentration die Wechselwirkung der Partikel untereinander geringer und damit wirken sie sich nicht so konstruktiv auf die Strukturbildung aus.<sup>107</sup>

In einem alternativen Ansatz kann die Strukturbildung eines BCP auch als Templat für die NPs nach einem Ätzverfahren dienen. Bspw. lässt sich PMMA durch Vakuum-UV-Strahlung gezielt aus einem PS-*b*-PMMA Film entfernen. In die entstehenden Hohlräume können sich nun Partikel durch Wechselwirkung mit der Polymerwand festsetzen. Es werden geordnete Strukturen der Partikel an der Polymer-Luft-Grenzfläche erhalten. Diese Ordnung kann bei der Verwendung von magnetischen FePt-NPs für Speichermedien verwendet werden<sup>134, 135</sup>

Die Beschreibung der Grundlagen und der Möglichkeiten, welche die Selbstanordnung von Blockcopolymeren liefert, führt unweigerlich zu der Frage der Synthese von BCPs. In den letzten Jahren wurde dabei vermehrt die kontrollierte radikalische Polymerisation (CRP, engl. *controlled radical polymerization*) vorangetrieben. Diese wird im späteren Verlauf der Arbeit bei der Synthese verschiedener Polymerarchitekturen in Kapitel 2.4 erneut kurz aufgegriffen. An dieser Stelle liegt der Fokus allerdings auf der anionischen Polymerisation als Methode der Wahl für die Synthese sich selbstanordnender Polymere. Diese zeichnet sich durch eine einfache Einstellung der Molekulargewichte im Bereich von  $10^3$  bis  $10^6$  g/mol und besonders geringe Dispersitäten im Bereich von 1,05 oder niedriger aus.<sup>136</sup> Die historische Entwicklung, Mechanismus und die Vor- und Nachteile der anionischen Polymerisation werden im Folgenden behandelt.

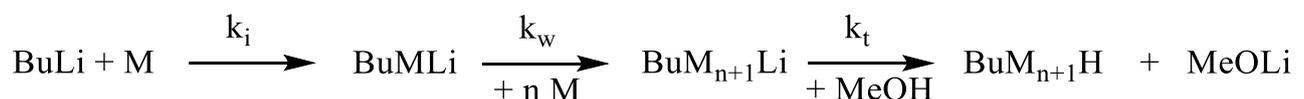
## 2.3 Anionische Polymerisation

Die Möglichkeit zur Polymerisation von Styrol durch Natrium wurde schon im Jahr 1914 von SCHLENK *et al.* beschrieben.<sup>137</sup> Die Autoren sprechen zu diesem Zeitpunkt noch von einer katalytischen Wirkung des Natriums. Um diese Entwicklung zeitlich einordnen zu können, hilft ein Blick auf STAUDINGERS Polymerdefinition. Diese damals umstrittene Definition zum Aufbau eines Polymers aus Monomeren erfolgte zunächst im Jahr 1920 und setzte schließlich sich erst in den 1930er Jahren final durch.<sup>2, 138</sup> Die Polymerisation selbst wurde demgegenüber schon seit längerem großtechnisch angewandt, obwohl die Weiterentwicklung aufgrund fehlender Kenntnisse im Bereich der makromolekularen Chemie nur empirisch erfolgen konnte.<sup>2, 139</sup> Im Jahr 1927 veröffentlichten der spätere Nobelpreisträger ZIEGLER und BÄHR einen vermuteten Mechanismus der Polymerisation von Styrol und 2,3-Dimethylbutadien durch Alkalimetalle. Sie sprechen dabei von einer Kettenreaktion,

die erst durch Zugabe eines Alkohols ihre typische Färbung verliert.<sup>139</sup> Auch die anionische Kettenreaktion von Ethylenoxid durch Ringöffnung mit wässrigem Kaliumhydroxid zu Polyethylenoxid (PEO) wurde schon 1933 von HIBBERT und PERRY postuliert.<sup>140</sup> Im Jahr 1936 zeigten ABKIN und MEDVEDEV die Kinetik der Polymerisation von 1,3-Butadien, welche bei geringen Monomerkonzentrationen verarmt und fortgeführt werden kann, wenn neues Monomer zugegeben wird.<sup>141</sup> Es dauerte schließlich noch bis 1956 als SZWARC *et al.* den „lebenden“ Charakter der anionischen Polymerisation beschrieben und damit den Weg zur Synthese von Blockcopolymeren und den Grundstein für deren Erforschung ebneten.<sup>142</sup> SZWARC belegte dies anhand der roten Färbung des aktiven Polystyrylnatrium-Kettenendes in THF, welches sich nicht farblich ändert, wenn weiteres Styrol in THF zugegeben wird. Es führt zu einer Erhöhung der Viskosität, was als ein weiteres Kettenwachstum ohne Terminierungs- oder Transferreaktionen interpretiert wurde. Zum Abbruch der Reaktion muss ein weiteres Reagenz wie Wasser oder Sauerstoff zugegeben werden, da ansonsten über mehrere Tage keine Farbänderung auftrat.<sup>143</sup>

### 2.3.1 Kinetik der anionischen Polymerisation

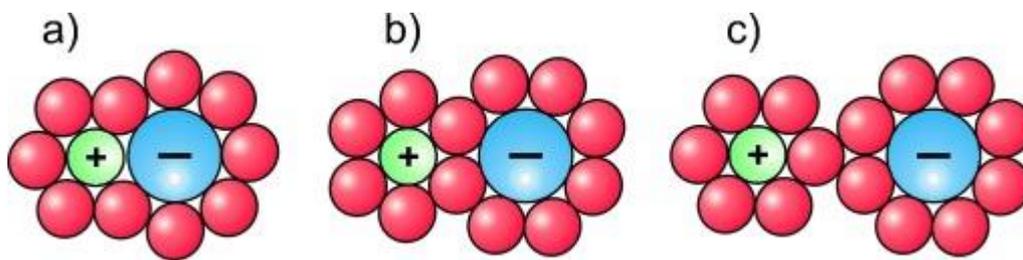
Obwohl anionische Polymerisationssysteme in der Praxis sehr komplex sein können, ist die grundsätzliche Funktionsweise sehr einfach: Jedes Initiator-molekül initiiert gleichzeitig eine wachsende Polymerkette, welche aufgrund fehlender Abbruchreaktion wächst, bis das Monomer vollständig verbraucht ist. Das zahlenmittlere Molekulargewicht ergibt sich aus dem verbrauchten Monomer und dem eingesetzten Initiator. Die erreichte Dispersität ist vereinfacht nur von der relativen Geschwindigkeit der Initiierung zum Wachstum abhängig.<sup>144</sup> Die grundlegenden Schritte der anionischen Polymerisation von der Initiierung über das Kettenwachstum hin zur Terminierung werden schon von SZWARC beschrieben.<sup>143</sup> Der Mechanismus ist in **Schema 1** für das Monomer M mit dem gängigen Initiator BuLi (Butyllithium) gezeigt.



**Schema 1:** Grundlegender Mechanismus einer anionischen Polymerisation.

In **Schema 1** werden die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  mit dem jeweiligen Kürzel für die Initiierung ( $i$ ), das Kettenwachstum ( $w$ ) und für den Abbruch ( $t$ , engl. *termination*) dargestellt. Für den Abbruch wird, wie praktisch üblich, Methanol (MeOH) als protische Verbindung verwendet. Die Geschwindigkeit der Abbruchreaktion ist schnell und der Abbruch wird meist erst nach vollständiger Polymerisation durchgeführt. Daher wird auf die Abbruchreaktion erst im Zusammenhang mit

Endfunktionalisierung und Architekturen wieder detaillierter eingegangen. Da protische Verbindungen schon in geringen Mengen die anionische Polymerisation terminieren, können diese nicht als Lösungsmittel dienen. Das bereits erwähnte Lösungsmittel THF hat sich als der Standard für ein polar aprotisches Lösungsmittel etabliert. In seltenen Fällen wird hier auf Diethylether zurückgegriffen. Bei den unpolaren Lösungsmitteln kommen in der Literatur vor allem Cyclohexan, *n*-Hexan und Benzol zum Einsatz. Aufgrund der Toxizität wird Benzol heute meist durch Toluol ersetzt, die zusätzliche Methylgruppe kann aber Protonenaustauschreaktionen mit dem aktiven Kettenende eingehen.<sup>145</sup> Durch die Wahl des Lösungsmittels kann entscheidend die Reaktivität des aktiven Kettenendes beeinflusst werden. In polaren Lösungsmitteln liegen die Ionen im FUOSS-WINSTEIN-Gleichgewicht separiert vor und sind daher sehr reaktiv. In unpolaren Lösungsmitteln hingegen bestehen Kontaktionenpaare oder aggregierte Ionen, welche die Reaktion stark hemmen und verlangsamen.<sup>146</sup> Dieses Gleichgewicht ist in **Abbildung 16** dargestellt.



**Abbildung 16:** Schematische Darstellung der verschiedenen Ionenpaare im FUOSS-WINSTEIN-Gleichgewicht mit rotem Lösungsmittel: a) Kontaktionenpaar, b) solvatgeteiltes Ionenpaar c) solvatgetrenntes Ionenpaar. Mit Genehmigung von Wiley-VCH<sup>®</sup> verwendet.<sup>147</sup>

Zur Beschreibung der Grundlagen der anionischen Polymerisation wird hier bspw. die Polymerisation von Styrol und von Dienen mit Alkylolithiumverbindungen verwendet. Styrol ist dabei gerade historisch gesehen zu Beginn der experimentelle Standard. An Dienen lassen sich dagegen sehr gut die Einflüsse der verschiedenen Bedingungen zeigen. In einem Einschub muss hier erwähnt werden, dass die Doppelbindungen in Styrol und Dienen sehr schwache Elektrophile und daher unreaktiv sind. Daher müssen mit Alkylolithium-Verbindungen sehr starke Nukleophile und damit sehr reaktive Initiatoren eingesetzt werden, um die Polymerisation zu starten. Das entstehende aktive Polystyryllithium-Kettenende ist ähnlich wie die Initiatoren sehr reaktiv. Es besteht ein direkter Zusammenhang zwischen unreaktivem Monomer und reaktivem Kettenende und umgekehrt.<sup>148</sup> Dies muss bei der Synthese von Blockcopolymeren über die Reihenfolge der sequentiellen Monomerzugabe bedacht werden. Begonnen wird nun aber chronologisch mit den Grundlagen der Initiierung in unpolaren Lösungsmitteln.

### 2.3.2 Anionische Polymerisation in unpolaren Lösungsmitteln

Die klassischen Alkylolithium-Initiatoren sind bereits seit den 1960er Jahren ausgiebig erforscht und werden auch heute noch standardmäßig eingesetzt. Vor allem wird hier *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) und *sec*-Butyllithium (*s*-BuLi) verwendet. In unpolaren Lösungsmitteln formen die Initiatoren stabile Aggregate, um die Ladungsdichte zu verringern. Die Aggregation senkt die Nukleophilie der Butylgruppe und die damit verbundene Reaktivität.<sup>146</sup> *s*-BuLi bildet in unpolaren Lösungsmitteln hauptsächlich tetramere Anordnungen des Lithiums im Zentrum, umgeben von den Butylresten.<sup>149</sup> Bei *n*-BuLi bilden sich dagegen größtenteils Hexamere.<sup>150</sup> Ein geringer Teil der Initiatoren liegt in aliphatischen Lösungsmitteln durch die starken Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, je nach Konzentration, in sehr großen Aggregaten mit der Aggregationszahl  $N_{Agg}$  über 1000 vor.<sup>151, 152</sup> Daher wird bei höheren Initiatorkonzentrationen auch proportional weniger Initiator umgesetzt.<sup>153</sup>

Obwohl die Aggregation seit den 1960er Jahren intensiv untersucht wird, gibt es hier mechanistisch noch viele Spekulationen. Besonders die Kreuzaggregation zwischen den wachsenden Spezies bei der Initiierung oder beim Wechsel der Monomere bereitet Probleme durch die resultierende komplexe Kinetik.<sup>154, 155</sup> Es wurde zu Beginn angenommen, dass nur unaggregierte BuLi-Spezies das Kettenwachstum initiieren können und sich gleichzeitig im Gleichgewicht unreaktive „schlafende“ Aggregate bilden.<sup>156-158</sup> Wenn die Dissoziation der Aggregate entscheidend ist, sollte der Initiator *tert*-Butyllithium (*t*-BuLi), welcher ebenfalls Tetramere bildet, in der Reaktivität aufgrund des tertiären Anions immer zwischen *s*-BuLi und *n*-BuLi liegen. Dies stimmt für Diene, bei Styrol hingegen ist *t*-BuLi jedoch der langsamste Initiator der drei BuLi-Spezies. Die Stabilisierung der Ladung und sterische Faktoren spielen also auch eine bedeutende Rolle.<sup>149, 153, 159</sup> Zusätzlich ist die gemessene Energie zur Initiierung deutlich zu gering für eine vollständige Dissoziation der Aggregate. Auch die geringe Anzahl an deaggregierten Spezies führt zur Annahme, dass der Mechanismus der Initiierung auch bestehende Aggregate enthalten muss.<sup>154, 160</sup>

In den aromatischen Lösungsmitteln Benzol und Toluol wird die Dissoziation der Aggregate im Vergleich zu aliphatischen Lösungsmitteln beschleunigt und die resultierende Polymerisationsgeschwindigkeit ist höher. Für die Kinetik der Initiierung ergibt sich hier mit  $\frac{1}{4}$  eine Abhängigkeit von der Dissoziation der Aggregate. Im Vergleich verläuft die Kinetik der Initiierung in Cyclohexan erster Ordnung und ist damit unabhängig von der Aggregation. Es tritt hier allerdings zu Beginn eine Induktionsperiode auf.<sup>153, 155, 157, 160</sup> Interessanterweise ist im Vergleich zur Initiierung die Kinetik des Wachstums vom verwendeten Lösungsmittel unabhängig, in aromatischen Lösungsmitteln aber schneller als in aliphatischen Lösungsmitteln.<sup>160</sup>

Grundsätzlich sollte die Initiierung deutlich schneller als die Wachstumsgeschwindigkeit sein, um möglichst geringe Dispersitäten zu erhalten. Allerdings lässt sich die Geschwindigkeitskonstante der Initiierung nicht getrennt von dem Wachstum beobachten, da sich ein Gleichgewicht mit Kreuzaggregationen der aktiven Kettenenden der wachsenden Polymerketten einstellt.<sup>146</sup> Für die Kreuzaggregation wurde bereits ein autokatalytisches Einwirken auf den Initiierungsmechanismus der aggregierten Alkyllithium-Initiatoren berechnet.<sup>154, 155</sup> Die Initiierung führt also zu einer kurzen Verzögerung des Wachstums. Damit ist die Polymerisationskinetik abhängig von dem verwendeten Initiator.<sup>156</sup> Dies widerspricht der Lehrmeinung, dass für eine geringe Dispersität die Initiierung durch ihre vergleichsweise hohe Geschwindigkeit von der Betrachtung der Polymerisation ausgeschlossen werden kann. Dies trifft vor allem für *n*-BuLi bei Styrol und Dienen nicht zu. Hier ist das Kettenwachstum entweder gleich schnell oder sogar schneller als die Initiierungsreaktion selbst.<sup>146</sup> Initiierung und Wachstum werden daher zu einer Polymerisationsgeschwindigkeit zusammengefasst.<sup>153</sup> Diese kann in Abhängigkeit der Monomerkonzentration mit einer Kinetik erster Ordnung beschrieben werden.<sup>161</sup> Erst bei höheren Konzentrationen gilt der Zusammenhang erster Ordnung nicht mehr.<sup>162</sup>

Um den Einfluss der Initiierung in unpolaren Lösungsmitteln auszuschließen und engere Molekulargewichtsverteilungen zu erhalten, kann zuerst ein geringer Teil des Monomers bei erhöhten Temperaturen umgesetzt werden. Es wird in einem Präpolymerisationsprozess die Polymerspezies am Kettenende gebildet, welche später gleichmäßiger reagiert.<sup>144</sup> Die Ladung ist beim Wachstum nicht nur durch die Aggregation, sondern auch durch die benzyliche Position bei Styrol bzw. die allyliche Position von Dienen stabilisiert.<sup>146</sup> Diese Stabilisierung ist aufgrund der hohen Basizität der jeweiligen Carbanionen auch notwendig.<sup>163</sup> In unpolaren Lösungsmitteln ist die Wachstumsgeschwindigkeit von Styrol deutlich höher als bei Isopren, welches schneller als Butadien propagiert.<sup>162</sup> Sowohl bei Isopren als auch bei Butadien wurde in unpolaren Lösungsmitteln von tetrameren Aggregaten ausgegangen.<sup>151, 164</sup> Durch einen Vergleich der Viskosität nach der Verzweigung zu Sternpolymeren wurde später für aktive Polydiene eine dimere Struktur in unpolaren Lösungsmitteln bestätigt.<sup>165</sup> Allerdings ist zu beachten, dass es bei der Bestimmung der Aggregation in der Anfangszeit Probleme durch die verwendete Viskositätsmessung zur Analyse gab.<sup>164</sup> Mittlerweile ist bekannt, dass die Ausbildung der Aggregate konzentrationsabhängig ist und sich bei geringeren Konzentrationen Dimere bilden, bei höheren Konzentrationen jedoch auch Tetramere beobachtet werden können.<sup>166</sup>

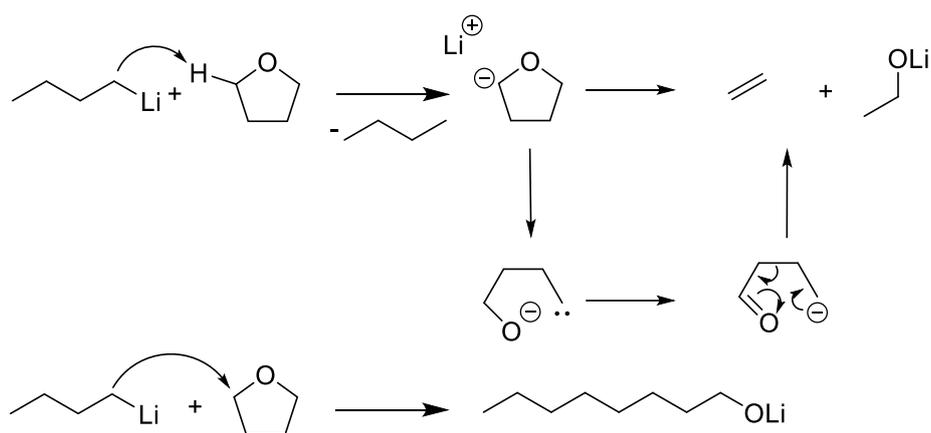
Trotz der beschriebenen Komplexität des Mechanismus ist die anionische Polymerisation in unpolaren Medien der Standard für die kommerzielle Herstellung von TPEs. Dies liegt nicht nur an der Reaktionstemperatur im Bereich von RT bis 100 °C, sondern auch an der erhaltenen Mikrostruktur der Diene.<sup>144</sup> Dies wird in Kapitel 2.3.5 näher erläutert. Zuerst wird allerdings folgerichtig auf die

Verwendung von polaren Lösungsmitteln eingegangen und auf die Unterschiede zu den eben behandelten aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln verwiesen.

### 2.3.3 Polare Lösungsmittel in der anionischen Polymerisation

Die Verwendung von polar aprotischen Lösungsmitteln wie Ethern oder Aminen führt zu deutlich höheren Reaktionsgeschwindigkeiten als die Verwendung unpolarer Lösungsmittel. Schon die geringe Zugabe als Additiv ist hier ausreichend, um die Reaktion deutlich zu beschleunigen.<sup>167</sup> Es wurde bei der Verwendung von polaren Lösungsmitteln erst von einer Deaggregation des Initiators bzw. des aktiven Kettenendes durch eine Verschiebung des FUOSS-WINSTEIN-Gleichgewichts (siehe **Abbildung 16**) ausgegangen. So läge Polystyryllithium (PS-Li) in THF als solvatgetrenntes Ionenpaar bzw. in Form freier Ionen vor.<sup>168</sup> Die Kinetik zeigt hier aber die Bildung eines Komplexes aus der Organolithiumspezies und des beteiligten Ethers. Bspw. bildet sich bei hohen THF-Konzentrationen das Dietherat.<sup>146</sup>

Ein Problem bei der Polymerisation in THF ist die geringe Halbwertszeit der BuLi-Spezies, bspw. 107 Minuten für *n*-BuLi bei 20 °C.<sup>169</sup> Die mögliche Bildung von Lithiumalkoholaten durch die Reaktion von BuLi und THF bei Raumtemperatur durch Etherspaltung ist schon seit 1972 bekannt.<sup>170, 171</sup> Außerdem kann auch der Furanring geöffnet werden und sich das langkettigere Alkoholat bilden.<sup>172</sup> Diese beiden Möglichkeiten sind in **Schema 2** für *n*-BuLi gezeigt.



**Schema 2:** Mechanismus der Nebenreaktion von *n*-Butyllithium mit THF bei Raumtemperatur.<sup>170</sup>

Größere Ringsysteme des Ethers verringern dessen Reaktivität bei der gezeigten Nebenreaktion.<sup>170</sup> Außerdem findet die Etherspaltung bei der Verwendung von 1,1-Diphenylhexyllithium (DPH-Li) erst nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur statt.<sup>173</sup> Ansonsten kann die Bildung dieser

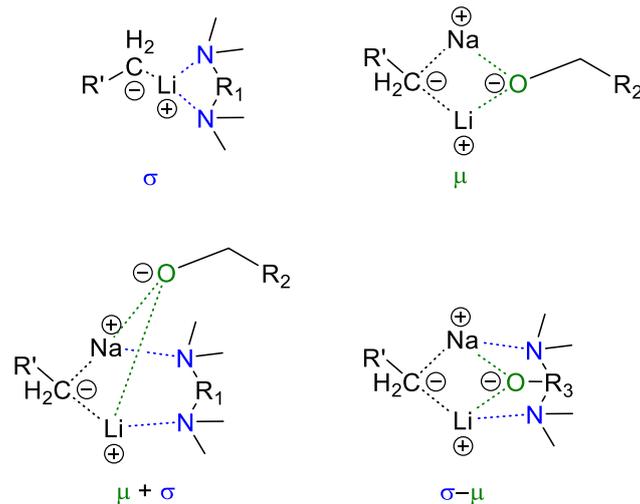
Lithiumalkoholate durch gezielte Vorbehandlung des Lösungsmittels mit BuLi zur Stabilisierung (siehe Kapitel 2.3.4) der späteren Polymerisation genutzt werden.<sup>174</sup>

Auch Polystyryllithium geht die in **Schema 2** gezeigte Reaktion mit THF ein. Gleichzeitig kann verbliebenes PS-Li eine Monomereinheit des entstehenden Ethylens addieren. Diese Nebenreaktion kann daher durch die gestiegene Masse analysiert werden.<sup>168</sup> Um Nebenreaktionen am aktiven Kettenende zu unterdrücken und eine enge Molekulargewichtsverteilung zu erhalten, muss die Polymerisation von Styrol in THF bei geringen Temperaturen (meist -78 °C) erfolgen. Bei höheren Temperaturen wäre die rasche Polymerisation durch die schlagartig freiwerdende Energie sogar gefährlich. Diene reagieren dagegen bei diesen niedrigen Temperaturen nicht und werden bei Temperaturen um 0 °C polymerisiert.<sup>148</sup> Dies kann in der Eintopfreaktion von Styrol und Myrcen eingesetzt werden, um bei niedriger Temperatur zuerst PS zu bilden und nach Temperaturerhöhung das Blockcopolymer PS-*b*-PMyr (Polymyrcen) zu generieren.<sup>175</sup>

Im Gegensatz zum standardmäßigen Einsatz von THF ist die Verwendung von Stickstoffverbindungen als Lösungsmittel eher ungewöhnlich. Ein Beispiel für die Verwendung von stickstoffhaltigen Verbindungen als Lösungsmittel ist die Polymerisation von 4-Vinylpyridin (4VP) in THF:DMF (*N,N*-Dimethylformamid) 4:1 bei -78 °C oder Pyridin:THF 9:1 bei 0 °C. Diese Lösungsmittel werden nur verwendet, da in reinem THF hochmolekulares P4VP nicht mehr löslich wäre und ausfällt.<sup>176, 177</sup> Amine werden dagegen häufiger als Additiv der anionischen Polymerisation in unpolaren Medien zugesetzt.

### 2.3.4 Additive in der anionischen Polymerisation

Die einer anionischen Polymerisation zusetzbaren Additive werden nach ihrer Wirkung in verschiedene Klassen unterteilt. So gehört THF als Ether oder auch Amine wie TMEDA (*N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin) als Elektronendonator zu den LEWIS-Basen. Sie bilden  $\sigma$ -Komplexe mit dem Gegenion und erhöhen die Reaktivität des aktiven Kettenendes. Im Gegensatz dazu stabilisieren LEWIS-Säuren das aktive Kettenende durch bimetallische Komplexierung ( $\mu$ -Komplexe). Hierzu gehören bspw. die bereits erwähnten Alkoholate. Es kann auch gleichzeitig eine LEWIS-Säure und eine LEWIS-Base zugegeben werden, welche als  $\sigma + \mu$ -Komplexe zusammen auf die Komplexierung des Kettenendes auswirken. Es gibt auch Additive, welche beide Komplexierungen als  $\sigma$ - $\mu$ -Komplexe in einem Molekül vereinen.<sup>47, 178</sup> Die verschiedenen Komplexe sind in **Abbildung 17** dargestellt.



**Abbildung 17:** Schematische Darstellung der verschiedenen Komplexierungsmöglichkeiten eines aktiven Kettenendes durch Lewis-Säuren und Lewis-Basen. Abbildung in Anlehnung an KOZAK und MATLENGIEWICZ.<sup>178</sup>

Wie bereits beschrieben, führt THF als  $\sigma$ -Additiv in der anionischen Polymerisation zu einer schwachen Komplexierung am Gegenion. Diese Komplexierung stört die Aggregation zwischen den Kettenenden und beschleunigt das Kettenwachstum, vor allem aber die Initiierung.<sup>179</sup> Es wird dabei von einer solvatisierten, tetrameren Form der Aggregation ausgegangen.<sup>150</sup> Im Vergleich zum zyklischen THF wirken sich lineare Ether deutlich schwächer auf die Solvatisierung des Kettenendes aus. Vor allem, wenn diese, wie bspw. Diphenylether, zusätzlich noch sterisch abgeschirmt sind, verringert dies die Aktivität. Erhöht werden kann der Effekt des polaren Additivs, wie in **Abbildung 17** gezeigt, durch eine Chelatbildung von mehrzähligen Liganden wie TMEDA.<sup>180</sup> Dabei ist auch eine Kombination aus Ethern und Aminen in einem Liganden möglich.<sup>181</sup>

Die  $\mu$ -Komplexe führen zu einer Stabilisierung des Kettenendes, brechen aber auch gleichzeitig die Aggregation in unpolaren Lösungsmitteln auf.<sup>146</sup> Sie haben dabei einen großen Einfluss auf die Mikrostruktur des entstehenden Polymers. Bspw. erhöht *t*-BuOLi (Lithium *tert*-Butanolat) den Anteil an isotaktischem Styrol in der Polymerkette.<sup>182</sup> Trotz dessen hat die Zugabe von *t*-BuOLi keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Erst die Verwendung von anderen Alkalimetallen beschleunigt das Wachstum der Polymere, da das Lithiumion des Kettenendes hier ausgetauscht wird. Dabei ist der Einsatz von Kalium als Gegenion am effektivsten. Hier kann dann allerdings nur Cyclohexan als unpolares Lösungsmittel dienen, da Toluol oder Benzol von diesem System durch eine Übertragungsreaktion selbst metalliert werden.<sup>183</sup> In polaren Lösungsmitteln ist dagegen die Reaktivität vom Gegenion unabhängig, da die Ionen hier separiert vorliegen.<sup>184</sup> Es ist sogar bekannt, dass durch die Zugabe von KO*t*Bu (Kalium-*tert*-Butanolat) zur Stabilisierung des Kettenendes in THF lineares *para*-Divinylbenzol (DVB) erhalten werden kann. Nach der Polymerisation an der ersten Doppelbindung ist die Reaktivität an der zweiten Vinylgruppe durch sterische Hinderung etwas

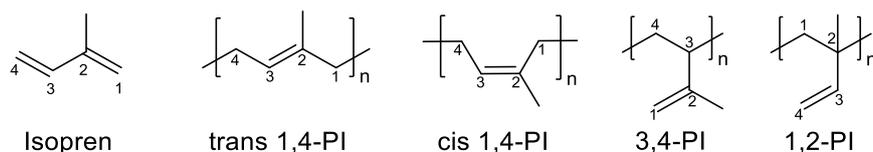
gehemmt. Normalerweise würde nun trotzdem eine Quervernetzung an der freien Doppelbindung stattfinden. Der geringe Unterschied der Reaktivität kann aber durch Koordination mit KOtBu ausgenutzt werden, um die Quervernetzung zu vermeiden. Dabei werden allerdings auch tiefe Temperaturen und geringe Reaktionszeiten im Bereich von einer Minute benötigt.<sup>185, 186</sup>

Ebenso wie Butanolate können auch metallorganische Verbindungen die Aggregation von Lithiumorganen aufbrechen.<sup>187</sup> Die Addition von Diethylzink führt zu einer Deaggregation, bildet eigene Mischkomplexe und verringert dabei die Viskosität. Dies ist besonders hilfreich, wenn sich die Initiatoren aufgrund der hohen Ladungsdichte nur schlecht in unpolaren Lösungsmitteln lösen. Durch Komplexbildung steigt hier die Löslichkeit stark an und die Dispersität des entstehenden Polymers wird deutlich verringert. Interessanterweise wird die Wachstumsgeschwindigkeit von Butadien oder Styrol durch die Zugabe von Diethylzink nicht verändert, sondern nur die Initiierung selbst. Es ist hier nur Vorsicht bei der gleichzeitigen Zugabe von THF geboten, da dies Transferreaktionen der Ladung auf die Metallspezies fördert.<sup>188</sup>

Anders verhält es sich bei der Zugabe von Dibutylmagnesium oder Triisobutylaluminium zu derselben Polymerisation von Butadien oder Styrol in Cyclohexan. Hier sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit, da die Kohlenstoff-Magnesium- (bzw. Aluminium-)Bindung des Mischkomplexes die neue Reaktionsstelle für das Kettenwachstum wird. THF hat hier einen solvatisierenden Effekt, dissoziiert die Komplexe und beschleunigt das Wachstum.<sup>189</sup> Durch die neue Reaktionsstelle beeinflusst die Zugabe dieser Organometalle auch die Mikrostruktur von Polydienen zu einem höheren Anteil an 1,2-Regioisomeren.<sup>190</sup> Die Mikrostruktur von Polydienen beeinflusst zum Einen die thermischen und mechanischen Eigenschaften. Zum anderen kann die Zugänglichkeit der Doppelbindung für Postmodifikationen, wie bspw. eine Hydroborierung und anschließende Oxidation zum Hydroxid, ausschlaggebend sein.<sup>191</sup> Die Besonderheit von Dienen, je nach Polymerisationsbedingungen verschiedene Mikrostrukturen zu bilden, wird im Folgenden behandelt.

### 2.3.5 Besonderheit von Polydienen

Zur Übersicht sind in **Abbildung 18** die Mikrostrukturen von Polyisopren (PI), als Beispiel für ein Polydien dargestellt. In PI besteht durch die zusätzliche Methylgruppe im Vergleich zu PB die Möglichkeit zur Unterscheidung der 1,2- und 3-4-Struktur. In der anionischen Polymerisation ist die 3,4-Struktur bevorzugt.<sup>192</sup> Da folgend die Konfigurationen von PB eingehender beschrieben werden, wird lediglich zwischen 1,2- und 1,4-Strukturen unterschieden.



**Abbildung 18:** Isopren und die möglichen Mikrostrukturen von Polyisopren (PI).

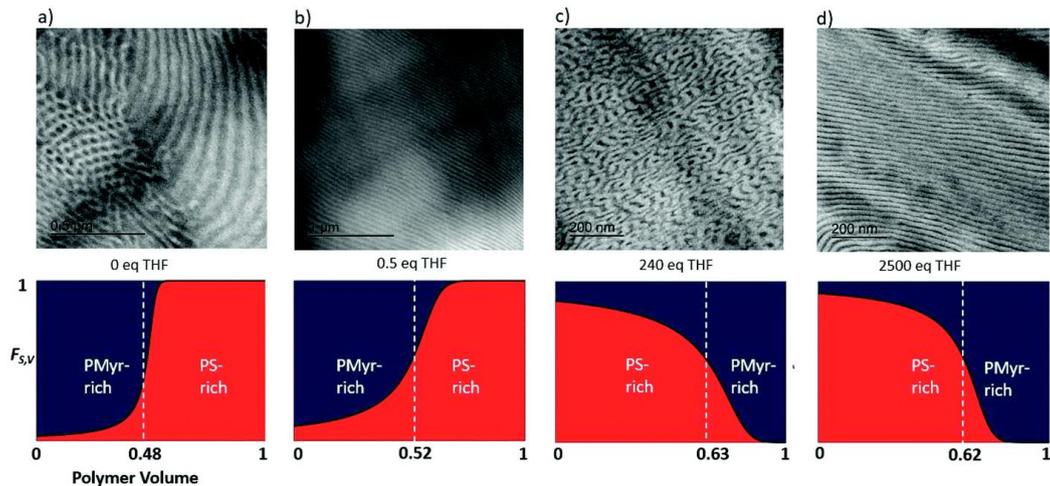
Bekanntermaßen liegen Polydiene, welche in unpolaren Lösungsmitteln synthetisiert wurden, größtenteils in 1,4-Konfiguration vor.<sup>192</sup> Die *trans*-Isomerie wird dabei aufgrund der energetisch stabileren Form (2 - 6 kJ/mol für Polybutadien) bevorzugt gebildet.<sup>193, 194</sup> Die höchste Energiebarriere liefert die 1,2-Konfiguration mit 5 - 10 kJ/mol für Polybutadien.<sup>194</sup> Der *cis*-Anteil kann durch geringe Ionen- und Lösungsmittelkonzentration gesteigert werden.<sup>195</sup> Der *trans*-Anteil wird dagegen durch die Verwendung von aromatischen Lösungsmitteln erhöht. Eine Erhöhung der Initiatorkonzentration führt auch zur Bildung höherer 1,2-Anteile.<sup>160</sup> Dagegen ist die Mikrostruktur unabhängig von der Monomerkonzentration und vom verwendeten Butylrest am Initiator.<sup>193</sup> Wird gleichzeitig die Temperatur erhöht, führt dies dagegen zu einem geringeren Vinylanteil im Polydien.<sup>196, 197</sup> Allerdings sind auch unterschiedliche Konfigurationen in unterschiedlichen Abschnitten der Polymerisation bevorzugt: Bei geringen Umsätzen zu Beginn der Polymerisation ist der 1,2-Anteil aber aufgrund der erst später einsetzenden Autokatalyse noch auf 15 - 20 % erhöht und sinkt erst später auf etwa 5 - 6 %.<sup>152</sup> Die Endgruppe liegt vorwiegend in der stabilsten Form, der *trans*-1,4-Struktur, vor.<sup>198</sup> Auch das Gegenion spielt für die erhaltene Mikrostruktur eine entscheidende Rolle. Elektropositivere Alkalimetalle wie Cäsium oder Rubidium erhöhen den vinylischen Anteil der 1,2-Struktur stark.<sup>144</sup>

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass es bei der Strukturausbildung sehr stark auf die Stabilisierung der negativen Ladung am Kettenende ankommt. Durch den Einsatz von THF ist es sogar möglich, die Delokalisierung der Ladung in allylischer Stellung herbeizuführen.<sup>192</sup> In polaren Lösungsmitteln dominiert daher die kinetisch präferierte 1,2-Konfiguration (bzw. 3,4 für Polyisopren und andere Terpene).<sup>178, 194</sup> Durch die Verwendung von polaren Komponenten als Additiv kann also auch der Anteil an 1,2- und 1,4-PB eingestellt werden. Es ist dabei unabhängig, ob es sich um eine LEWIS-Säure oder LEWIS-Base handelt, es wird jeweils der 1,2-Anteil erhöht.<sup>178, 183</sup> Dabei führt erwartungsgemäß eine starke Chelatbildung mit dem Lithium-Gegenion von mehrzähligen Ethern bzw. Aminen zu einem stärkeren Einfluss bei geringerer Anzahl der eingesetzten Äquivalente. Sind die Alkylgruppen der Additive gleichzeitig noch in einer Ringstruktur gebunden, wie bei THF oder DABCO (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan), so ist der Einfluss auf die Mikrostruktur am höchsten.<sup>196</sup> Der Effekt verschiedenster polarer Additive wurde dabei von BECKELMANN und BANDERMANN klassifiziert. Dies ermöglicht eine Abschätzung der Mikrostruktur des resultierenden Polydiens über Menge und Art des Additivs.<sup>199</sup>

Die Diene weisen außerdem eine weitere Besonderheit in der anionischen Polymerisation auf. Es ist schon zu Beginn dieses Kapitels beschrieben, dass Styrol schneller als Diene polymerisiert. Schon 1959 wurde allerdings herausgefunden, dass bei der Copolymerisation von Styrol und verschiedenen Dienen zuerst das Dien in einer Gradientenstruktur eingebaut wird.<sup>200</sup> Dies wurde ursprünglich über die unterschiedliche Färbung des aktiven Kettenendes beobachtet.<sup>201</sup> Heutzutage kann der graduelle Einbau der verschiedenen Monomere in Echtzeit mittels *in situ* IR- oder NMR-Spektroskopie verfolgt werden.<sup>202-204</sup>

Auf den ersten Blick erscheint dieser bevorzugte graduelle Einbau des Diens seltsam. Es ist allerdings einleitend beschrieben, dass unreaktivere Monomere das reaktivere Kettenende bilden.<sup>148</sup> Daher können zur Beschreibung der entstehenden Gradientenstruktur die verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten der Homopolymerisation von bspw. Isopren ( $k_{II}$ ) und Styrol ( $k_{SS}$ ) im Vergleich zu der Kreuzreaktion von PI-Lithium zu Styrol ( $k_{IS}$ ) und umgekehrt ( $k_{SI}$ ) herangezogen werden. Dabei gilt  $k_{SI} > k_{SS}$  und  $k_{II} > k_{IS}$ . Es wird also von beiden möglichen aktiven Kettenenden bevorzugt das Dien angegriffen und in die wachsende Polymerkette eingebaut, da es sich hier um die reaktivere Monomerspezies handelt.<sup>204, 205</sup> Es muss beachtet werden, dass in unpolaren Medien die aktiven Dienyllithium-Spezies in einer aggregierten Form vorliegen. Es bilden sich nur langsam Mischaggregate mit PS-Li und bspw. PI-Li, wenn die Isoprenkonzentration gegen 0 sinkt. Dieser relativ langsame Übergang im Vergleich zur Wachstumsgeschwindigkeit von Polystyrol führt zu einem Anstieg der Dispersität des *tapered* Blockcopolymers.<sup>206</sup>

Zur Beeinflussung des Gradientenverlaufs kann bspw. ein Temperaturanstieg verwendet werden. Dieser führt zu einem steigenden Anteil von Styrol zu Beginn der Copolymerisation.<sup>207</sup> Werden polare Additive zu der Copolymerisation von Styrol und Butadien gegeben, so steigt ebenfalls der zu Beginn eingebaute Anteil an Styrol im graduellen Copolymer mit steigendem Additivanteil an.<sup>208, 209</sup> Früher wurde von einer Randomisierung des Einbaus der beiden Monomere gesprochen. Mittlerweile ist bekannt, dass es bei hohen Additivanteilen zu Beginn, wie in reinen polaren Lösungsmitteln, zu einer Bevorzugung des Styrols im Gradienten kommt.<sup>210</sup> Der Effekt wird verstärkt und findet daher schon bei geringen Anteilen statt, wenn die verwendeten polaren Additive wie TMEDA gleichzeitig Chelatbildner sind.<sup>211</sup> Dabei darf die Erhöhung der 1,2- bzw. 3,4-Mikrostruktur durch das polare Additiv nicht vernachlässigt werden.<sup>208-210</sup> Es ist sowohl praktisch, als auch durch Simulation nachgewiesen, dass je nach Verlauf des Gradienten ein BCP mit gleichen Monomeranteilen unterschiedliche Mikrostrukturen ausbilden kann.<sup>210, 212</sup> Der Einfluss des Gradientenverlaufs durch Zugabe von THF zur Polymerisation von Myrcen und Styrol und die daraus resultierende Mikrostruktur bei gleich eingestelltem Monomerverhältnis kann in **Abbildung 19** erkannt werden.

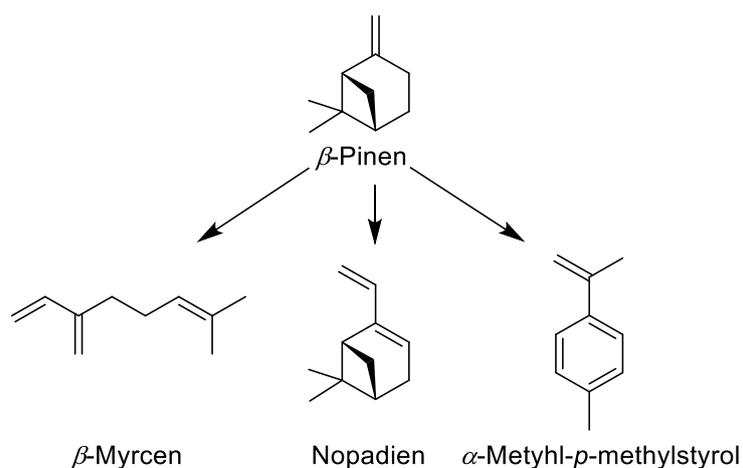


**Abbildung 19:** Einfluss eines steigenden THF-Anteils auf den Gradientenverlauf eines PS-*b*-PMYr tapered-Blockcopolymer mit festgelegten Volumenanteil von 45 vol% PMYr und die resultierende Mikrostruktur. Der Größenbalken der TEM-Bilder zeigt 0,5  $\mu\text{m}$  bei a, bei b 1  $\mu\text{m}$  und in c und d jeweils 200 nm. Der Kontrast der TEM Aufnahmen wird durch Bedampfen mit  $\text{OsO}_4$  erhalten. Daher sind die PMYr-Domänen dunkel und die PS-Domänen hell dargestellt. In der Darstellung des Gradientenverlaufs ist der Einbau von Styrol ( $F_s$ ) in Rot in Abhängigkeit des Gesamtpolymer Volumens dargestellt. Die blaue Farbe zeigt den Einbau von PMYr. Durch die weiße, gestrichelte Linie wird die Fraktion mit überwiegend PS von überwiegend PMYr getrennt. Mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry<sup>®</sup> verwendet.<sup>208</sup>

Die Diene sind vor allem aufgrund ihrer niedrigen Glasübergangstemperatur von hoher Relevanz und kommen wie in der Einleitung beschrieben in TPE industriell zum Einsatz. Mit Blick auf eine steigende Nachhaltigkeit rückt dabei der Bezug der Diene aus nachwachsenden Rohstoffen in den Fokus. Schon 1911 veröffentlichten STAUDINGER und KLEVER die Herstellung von Isopren aus biobasierten Terpenen.<sup>213</sup> Heute werden weitere Diene wie Myrcen und Farnesen aus dem Terpen  $\beta$ -Pinen gewonnen. Diese Monomere zeigen mit steigendem Molekulargewicht (Farnesen > Myrcen > Isopren) einen steileren Verlauf des Gradienten im tapered BCP.<sup>203</sup> Ein Analogon zu Myrcen stellt Ocimen dar, bei dem aufgrund der zweifachen Substitution an der Doppelbindung der Dieneinheit durch die unterschiedliche Elektronendichte eine deutlich unterschiedliche Reaktivität des *cis*- und *trans*-Isomers vorliegt.<sup>214</sup> Durch Hydroxylierung oder (Post-)Epoxidierung von Dienen können auf diesem Weg auch amphiphile BCPs aus nachwachsenden Rohstoffen erhalten werden.<sup>215-217</sup> Für einen noch stärkeren Blick auch Nachhaltigkeit ist des Weiteren der Einsatz von Limonen oder 2-Methyl-tetrahydrofuran als Lösungsmittel in der anionischen Polymerisation beschrieben.<sup>15, 218</sup> Dies führt jedoch am Ziel dieser Arbeit vorbei. Entscheidender für die später folgenden Polymerarchitekturen ist die Reaktivität von verschiedenen Substitutionsstellen an Aromaten wie bspw. Styrol.

### 2.3.6 Anionische Polymerisation von substituierten Styrolen

Wie schon Myrcen oder Farnesen kann aus  $\beta$ -Pinen auch Nopadien oder  $\alpha$ -Methyl-*p*-methylstyrol hergestellt werden. Beide weisen als Polymer eine hohe  $T_g$  von über 160 °C auf.<sup>219, 220</sup> Aufgrund der sterischen Hinderung der  $\alpha$ -Methylgruppe weist  $\alpha$ -Methyl-*p*-methylstyrol eine vergleichsweise niedrige *Ceiling*-Temperatur auf. Dennoch können auf Basis dieser Monomere bspw. Thermoplastische Elastomere auf biologischer Basis hergestellt werden.<sup>220</sup> Die Monomere Myrcen, Nopadien und  $\alpha$ -Methyl-*p*-methylstyrol sind in **Abbildung 20** dargestellt.

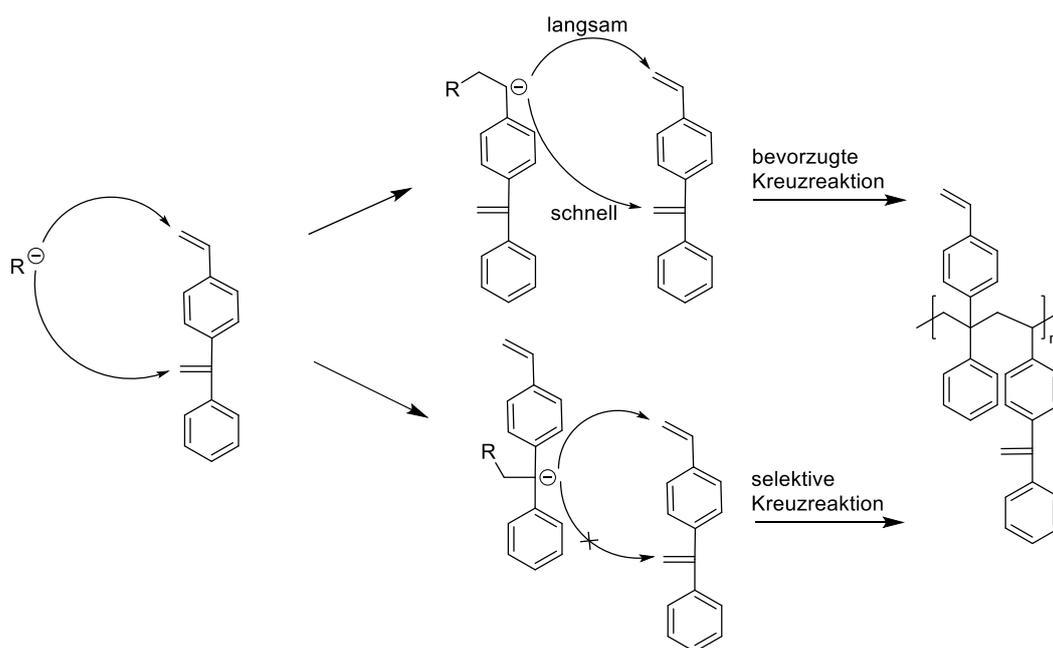


**Abbildung 20:** Chemische Struktur von  $\beta$ -Pinen,  $\beta$ -Myrcen, Nopadien und  $\alpha$ -Methyl-*p*-methylstyrol.

Interessant ist auch der Effekt von Substituenten am Benzolring in Styrol. Eine Methylgruppe in *para*-Position verlangsamt die Polymerisation durch einen positiven induktiven Effekt und steigert dabei den Gradientenverlauf im BCP mit einem Dien. Es bildet sich auch ein gradueller Verlauf bei der Copolymerisation mit Styrol, in der zuerst Styrol und anschließend 4-Methylstyrol polymerisiert wird.<sup>221</sup> Zur (Post-)Funktionalisierung von PS können in *para*-Position bspw. Allylgruppen eingebracht werden.<sup>222</sup> Auch azide funktionelle Gruppen können in *para*-substituierten Styrolen mit entsprechenden Schutzgruppen anionisch polymerisiert werden.<sup>136</sup> Dabei muss jedoch darauf geachtet werden, dass keine 1,4-Eliminierung stattfinden kann, welche letztendlich zu einem Abbruch der anionischen Polymerisation und einer radikalischen Vernetzungsreaktion führt.<sup>223</sup>

Die Reaktivität von  $\alpha$ -Methylstyrol ist durch die Stabilisierung der negativen Ladung in tertiärer Position deutlich geringer.<sup>220</sup> Dieser Effekt kann durch eine Phenylgruppe in  $\alpha$ -Position erweitert werden, wodurch 1,1-Diphenylethylen (DPE) entsteht. Dieses Molekül ist in der anionischen Polymerisation sehr verbreitet, da die negative Ladung hier eine hohe sterische Hinderung erfährt. Nur durch sehr hohe Überschüsse (11 eq) kann DPE reversibel dimerisiert werden.<sup>224</sup> Eine

Dimerisierung kann auch erfolgen, wenn die Elektrophilie der Doppelbindung der zweiten DPE-Einheit durch Substitution in *para*-Position stark erhöht wird.<sup>225</sup> Bis auf diese untypischen Sonderfälle ist eine Homopolymerisation von DPE jedoch nicht möglich. DPE bildet dagegen mit Styrol in Benzol durch die unterschiedlichen Reaktivitäten und den sterischen Anspruch ein nahezu alternierendes Copolymer. Dadurch kann die Glasübergangstemperatur deutlich gesteigert werden.<sup>226</sup> Interessant ist dies auch bei 4-VinylDPE (siehe **Schema 3**), welches sozusagen aus einem Styrol-Baustein und einem DPE-Baustein besteht. Es polymerisiert alternierend erst in disubstituierter DPE-Position und anschließend in monosubstituierter Styrolposition und liefert ein Homopolymer mit freien Doppelbindungen.<sup>227</sup> Die alternierende Polymerisation ist dabei von zwei Effekten getrieben: Die DPE-artige Doppelbindung ist etwas reaktiver und wird daher von einem Styryllithium-artigen Kettenende bevorzugt angegriffen. Das DPE-artige Kettenende hingegen kann aufgrund der sterischen Hinderung nicht mit der reaktiveren DPE-Doppelbindung reagieren und muss an die Styrol-artige Vinylgruppe addieren. Dies ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Polymerisation, was mechanistisch **Schema 3** in verdeutlicht wird.<sup>228</sup>



**Schema 3:** Mechanismus der Polymerisation von 4-VinylDPE mit Darstellung der unterschiedlichen Kreuzreaktionen. Die Initiierung zeigt dabei noch keine Bevorzugung einer Doppelbindung. In Anlehnung an KIM *et al.*<sup>228</sup>

Durch die gezeigte Reaktion wird verdeutlicht, wie es zu den unterschiedlichen Kreuzreaktionen kommt. Gleichzeitig ist die Abhängigkeit der einzelnen Polymerisationsgeschwindigkeiten von der Elektrophilie der Doppelbindung und deren Auswirkung auf das entstehende Polymer gezeigt.<sup>228</sup>

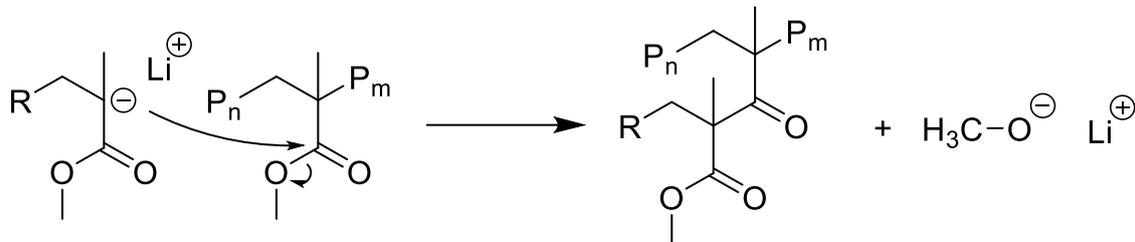
DPH-Li kann die Polymerisation von Styrol oder Dienen in unpolaren Lösungsmitteln nur initiieren, jedoch wird DPE selbst nur sehr langsam innerhalb einiger Stunden von PS-Li an das Kettenende addiert. Noch bedeutend langsamer ist die Reaktion mit Polyisoprenyllithium oder Polybutadienyllithium über mehrere Tage bzw. Wochen. Beschleunigt wird dies durch die Zugabe von THF als Additiv. Hier beschleunigt wieder das Aufbrechen der Aggregate am lebenden Kettenende die Endfunktionalisierung mit DPE.<sup>229</sup> Die geringere Reaktivität und sterische Hinderung von DPH-Li im Vergleich zu PS-Li kann auch bei der Reaktion mit Glycidylmethacrylat angewendet werden. Hier greift DPH-Li gezielt die Doppelbindung an und reagiert nicht mit dem Ester oder dem Oxiran.<sup>230</sup> Daher liegt der Haupteinsatzort von DPE in der anionischen Polymerisation von Methacrylaten, deren Polymerisation in dem folgenden Kapitel eingehender beschrieben werden sollen.

### 2.3.7 Anionische Polymerisation von (Meth)Acrylaten

Die Polymerisation von Methacrylaten ist dank der einfachen Zugänglichkeit von funktionellen Gruppen von besonderer Bedeutung. Hier ist bspw. die Polymerisation von 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) mit Trimethylsilyl-Schutzgruppe (TMS) interessant.<sup>231, 232</sup> Auch geschützte Amine wie in 2-(*tert*-Butylamino)ethylmethacrylat sind für die anionische Polymerisation zugänglich.<sup>233</sup> Erstmals wurde die Polymerisation von Methacrylaten durch anionisches Kettenwachstum im Jahr 1958 von FOX *et al.* beschrieben. Die Autoren stellen PMMA in Dimethoxyethan und in Toluol bei -60 °C her und verwenden dabei Fluorenyllithium als Initiator. Dabei beschreiben sie schon den Einfluss des Lösungsmittels auf die resultierende Glasübergangstemperatur und damit auf die Taktizität des Polymers.<sup>234</sup> Die meisten Methacrylate weisen in etwa die gleiche Nukleophilie auf und reagieren daher etwa gleich schnell. Daher können statistische Copolymere aus verschiedenen Methacrylaten gebildet werden und auch die Reihenfolge bei Blockcopolymeren kann frei gewählt werden.<sup>235, 236</sup>

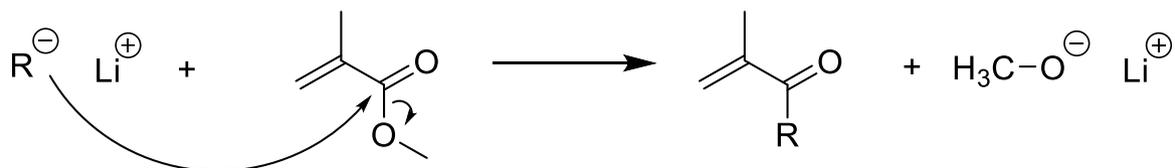
Die Polymerisation der Methacrylate unterscheidet sich jedoch stark von der vorher beschriebenen Polymerisation der Diene und Styrole. Das aktive Kettenende von (Meth)Acrylaten liegt als Enolether vor, wodurch die Reaktivität im Vergleich zu Carbanionen wie PS-Li nochmals deutlich verringert ist.<sup>13</sup> Diese Enoletheranionen haben das starke Bestreben, sich durch Aggregation zu stabilisieren und damit in eine „schlafende“ Spezies umzuwandeln.<sup>237, 238</sup> Diese hohe Stabilisierung des Kettenendes in den Aggregaten führt zu einer Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung. Daher liegt der Hauptansatz für eine geringe Dispersität in der anionischen Polymerisation von Methacrylaten in der Verwendung von Additiven, welche die Aggregate aufbrechen.<sup>239, 240</sup> Dazu können insbesondere Additive eingesetzt werden, welche das „lebende“ Kettenende stark koordinieren.<sup>136</sup> Bei diesem Ansatz darf aber die Reaktivität nicht zu sehr gesteigert werden, da sonst Nebenreaktionen auftreten,

die zum Abbruch des Kettenwachstums führen. Es handelt sich dabei hauptsächlich um Reaktionen mit der Carbonylgruppe.<sup>241, 242</sup> Eine zu hohe Reaktivität des Kettenendes kann zu einem nukleophilen Angriff an der Carbonylgruppe im Polymer und somit zu einer Selbstterminierung des Kettenendes führen, wie in **Schema 4** gezeigt.<sup>239</sup>



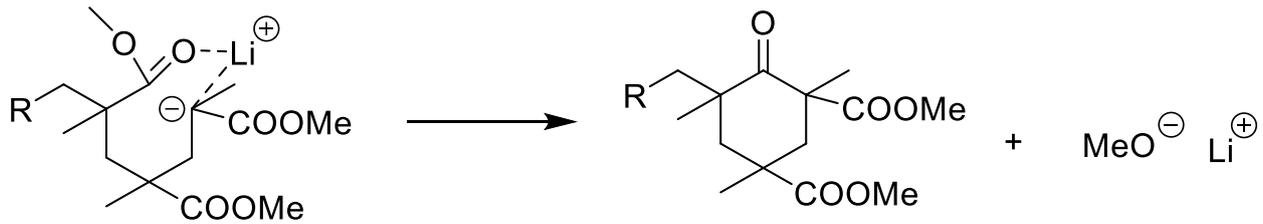
**Schema 4:** Selbstterminierung des aktiven Kettenendes durch intermolekularen nukleophilen Angriff an eine Carbonylgruppe.

Auch der Initiator kann, wie in **Schema 5** gezeigt, nukleophil an der Carbonylgruppe angreifen. Um dies zu verhindern, wird als Initiator hauptsächlich sterisch gehindertes, vergleichsweise unreaktives DPH-Li, das Additionsprodukt aus DPE und BuLi, verwendet. Auch Benzyllithium führt zu einer vollständigen Initiierung. Es ist ebenfalls unreaktiver als PS-Li und greift daher nicht an der Carbonylbindung an.<sup>243</sup> Zur Vereinfachung können auch Initiatoren verwendet werden, welche strukturell den Enolethern des aktiven Kettenendes ähneln. Hier wurden zu Beginn  $\alpha$ -lithierte Isobuttersäureester verwendet.<sup>244</sup>



**Schema 5:** Nukleophiler Angriff des Initiators an der Carbonylgruppe des Monomers.

Am bekanntesten und am weitest verbreitetsten ist jedoch das sogenannte *back-biting*. Dabei findet eine Reaktion des aktiven Kettenendes mit der vor-vorletzten Wiederholungseinheit des wachsenden Polymers statt. Dies wird durch die intramolekulare Komplexierung des Gegenions in einem Sechsring begünstigt.<sup>239</sup> Diese Nebenreaktion ist in **Schema 6** dargestellt.



**Schema 6:** Intramolekulare Abbruchreaktion eines aktiven Polymethacrylats durch *back-biting*.

Die intramolekulare Komplexierung kann durch sterisch anspruchsvolle Alkylreste beeinflusst werden. Diese stabilisieren zusätzlich zu einer geringen Temperatur und dem verwendeten Lösungsmittel das Kettenende besser gegen Abbruchreaktion. Daher kann bei sehr großen Alkylresten die Polymerisationstemperatur von Methacrylats auf Raumtemperatur gesteigert werden.<sup>245</sup>

Durch die fehlende  $\alpha$ -Methylgruppe und den verbundenen induktiven Effekt sind Acrylate reaktiver, aber auch anfälliger für Abbruchreaktionen.<sup>246</sup> Außerdem sind die Wasserstoffatome in  $\alpha$ -Position durch die Nachbarschaft zur Carbonylgruppe im Vergleich zum aktiven Carbanion azide. Durch den Einsatz geeigneter Additive ist aber sogar die Polymerisation von Acrylats möglich, welche sonst im Regelfall durch die anionische Polymerisation nicht zugänglich wären. Eine Ausnahme bildet *tert*-Butylacrylat, welches aufgrund der sterischen Hinderung des *tert*-Butylrests schon mit dem Standardsystem THF, LiCl und  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  quantitative Umsätze und geringe Dispersitäten liefert.<sup>247</sup> Des Weiteren besitzt die *tert*-Butylgruppe einen positiven induktiven Effekt, erhöht die Ladungsdichte am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom, der das Gegenion stärker koordiniert. Dies senkt die Reaktivität der wachsenden Enoleterspezies.<sup>239</sup> Die mögliche Polymerisation von *tert*-Butylacrylat ist interessant, da der *tert*-Butylrest eine gute Abgangsgruppe darstellt und Umesterungsreaktionen ausgeführt werden können.<sup>248</sup> Hier kann auch Diethylzink als LEWIS-Säure verwendet werden. Es verringert die Reaktionsgeschwindigkeit des aktiven Polyacrylats und führt dabei zu engen Molekulargewichtsverteilungen.<sup>249</sup>

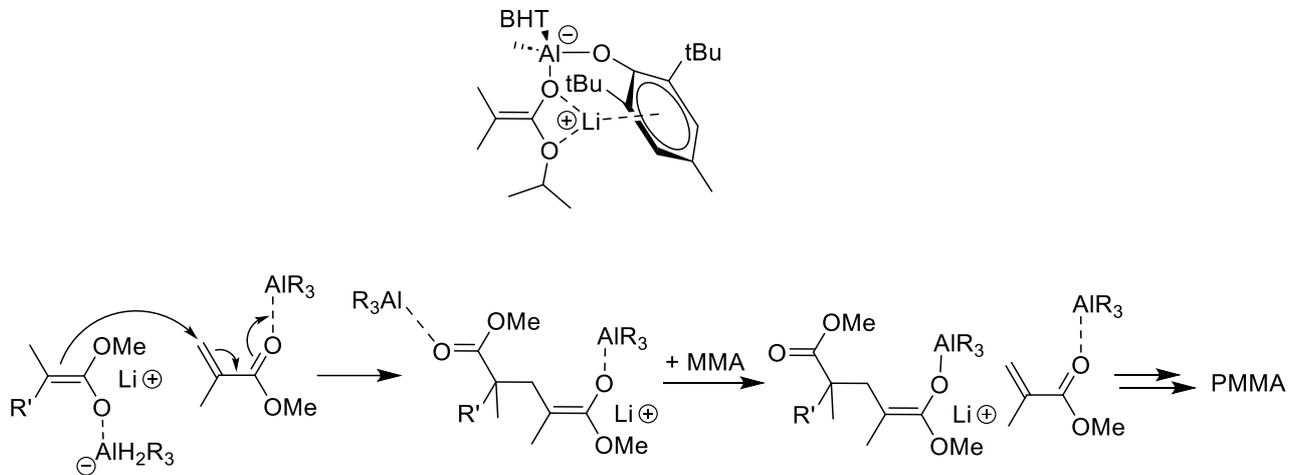
Wie für *tert*-Butylacrylat gezeigt, kommen auch bei der anionischen Polymerisation von Methacrylats wieder die zuvor beschriebenen  $\sigma$ - oder  $\mu$ -Liganden zum Einsatz. LiCl wirkt als  $\mu$ -Ligand und hat in THF auf die Polymerisation von MMA einen ähnlichen Effekt wie die Zugabe von THF zur Polymerisation von Styrol in Benzol. Es ersetzt jeweils ein Enolat in den tetrameren Aggregaten.<sup>237</sup> LiCl beeinflusst damit vor allem die Polymerisationsgeschwindigkeit durch ein Aufbrechen der Aggregate und die Bildung von eigenen Multikomplexen.<sup>237, 239, 240, 242, 250</sup> Auch andere Salze wie LiClO<sub>4</sub> oder LiBF<sub>4</sub> verringern die Dispersität durch Deaggregation.<sup>239</sup> Im Vergleich dazu stabilisiert *t*-BuOLi, welches auch ein  $\mu$ -Ligand ist, das Kettenende und verhindert Abbruchreaktionen.<sup>240, 251, 252</sup> Als  $\sigma$ -Ligand kann wieder TMEDA zum Einsatz kommen und das

Gegenion komplexieren.<sup>243</sup> Zum Aufbrechen der Lithiumenoether-Aggregate werden bei Methacrylaten aber eher Kronenether verwendet.<sup>246</sup> Diese Effekte sind allerdings nicht ausreichend um das Kettenwachstum oberhalb von  $-40\text{ °C}$  in THF zu stabilisieren.<sup>243</sup> Hier hilft der gleichzeitige Effekt von  $\sigma$ - $\mu$ -Liganden, wie Lithiumpolyetheralkoxiden. Eine sehr enge Molekulargewichtsverteilung wird durch Lithiumdiethylglykolphmethylether erreicht, welches bei  $-100\text{ °C}$  in Toluol:THF 9:1 sogar die Polymerisation von Acrylaten stabilisiert.<sup>253</sup> Dabei ist die Effizienz besser, je länger und sterisch anspruchsvoller des Alkylrest des Acrylesters ist.<sup>254, 255</sup> Werden dagegen Lithiumsilanolate verwendet, kann die Temperatur in Toluol auf  $0\text{ °C}$  gesteigert werden, um MMA kontrolliert zu polymerisieren.<sup>256</sup> In diesem System können keine (Meth)Acrylate mit sterisch anspruchsvollen Resten polymerisiert werden, da diese die Komplexbildung des Silanolats stören.<sup>257</sup>

Besonders die im Regelfall notwendige niedrige Temperatur bei der Polymerisation von polaren Monomeren ist industriell schwierig. Durch Zugabe von geringen Mengen THF zu Cyclohexan kann die Reaktion von MMA bei  $0\text{ °C}$  gelingen. Allerdings ist die Löslichkeit von PMMA in Cyclohexan sehr gering und das Polymer fällt bei höheren Polymerisationsgraden aus.<sup>258</sup> Zur Stabilisierung des Kettenendes können auch Yttriumamidkomplexe verwendet werden. Allerdings ist hierbei die Dispersität bei  $0\text{ °C}$  noch im Bereich  $>1,5$ .<sup>259</sup> Deutlich kontrollierter ist die Polymerisation bei der Verwendung eines  $\text{KO}t\text{Bu}/\text{Et}_3\text{Al}$ -Systems als Additiv und Präinitiator. In diesem System bildet sich *in situ* ein Hydrid-Anion als Initiator. Die Komplexbildung erfolgt mit dem Kettenende, aber auch der vorletzten Wiederholungseinheit.<sup>260, 261</sup> Die Triorganoaluminiumspezies koordiniert außerdem mit dem Carbonyl-Sauerstoffatom des Monomers und erhöht dabei die Reaktivität der Doppelbindung.<sup>262</sup> Gegen die Annahme einer Aktivierung des Monomers spricht die gleichbleibende Reaktivität bei deutlich erhöhten Aluminiumanteilen in der Reaktion.<sup>239</sup> Für eine Bindung am Monomer spricht die schwach gelbe Färbung der Reaktionslösung, welche nach vollständigem Monomerumsatz verschwindet. Diese Färbung ist schon von der Trocknung von Methacrylaten mit Organoaluminiumverbindungen bekannt.<sup>263</sup>

Am effektivsten für die Stabilisierung der Polymerisation zeigen sich Aluminium-Spezies mit zwei sterisch anspruchsvollen organischen Resten wie 2,6-Di(*tert*-butyl)phenol oder 2,6-Di(*tert*-Butyl)hydroxytoluol (BHT). Das dritte Organyl muss dabei eine Alkylkette sein, um die Ausbildung von Komplexen mit der Ester- bzw. Esterenolatgruppe weiterhin zu ermöglichen. Auch hier erzeugt ein gesteigerter Platzbedarf des Alkyls eine bessere Reaktionskontrolle.<sup>264</sup> Mit diesen Liganden kann die Polymerisationstemperatur gesteigert werden und auch sterisch ungehinderte Acrylate können polymerisiert werden. Dank der Aktivierung des Monomers kann auch die Reihenfolge der Addition von Methacrylaten und Acrylaten gewechselt werden.<sup>265</sup> Ein weiterer Vorteil der Aluminiumver-

bindung liegt in der Generierung einer stabilisierten, deaggregierten monomeren Form des Lithium-enoetheraluminats.<sup>238</sup> Dieser Komplex und der Wachstumsmechanismus ist in **Schema 7** gezeigt.



**Schema 7:** Struktur des Lithiumenoetheraluminats aus Lithiumisopropylisobutyrat und  $\text{Me}(\text{BHT})_2\text{Al}$  (oben) und des Wachstumsmechanismus der anionischen Polymerisation von MMA mit der Zugabe einer Organoaluminiumverbindung (unten). Nach RODRIGUEZ-DELGADO und CHEN.<sup>238</sup>

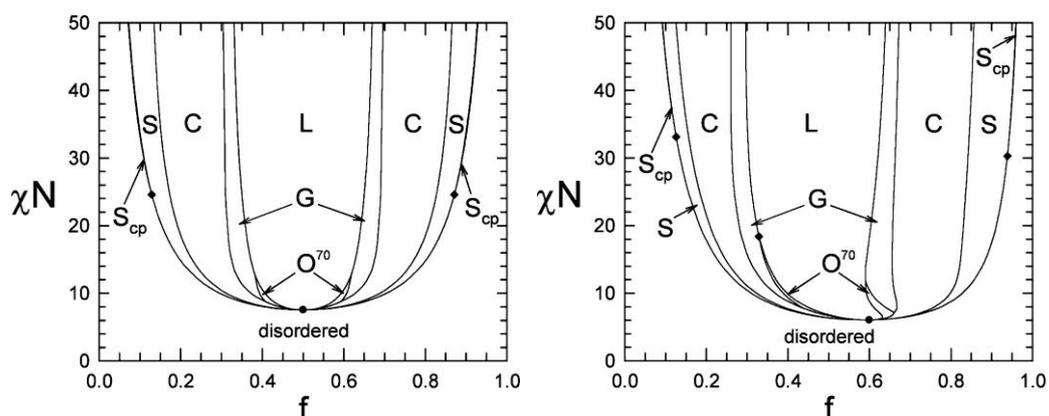
Die Interaktion des Monomers mit dem Gegenion führt zu einer Vorordnung der Monomere. Durch den gezeigten  $\text{Me}(\text{BHT})_2\text{Al}$ -Komplex kann bei niedriger Temperatur heterotaktisches PMMA hergestellt werden. Es wechselt sich bei dieser Spezialform der Einbau des Monomers in *meso*- und *racemo*-Form ab.<sup>266</sup> Wenn gezielt eine Taktizität erreicht werden soll, so kann dies über das Lösungsmittel, die Temperatur und das Additiv beeinflusst werden.<sup>245</sup> Isotaktisches PMMA kann in Toluol bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit Butylmagnesiumbromid als Initiator hergestellt werden. Syndiotaktisches PMMA hingegen kann durch Zugabe von Tributylaluminium bei ähnlichen Bedingungen mit einem  $\text{BuLi}$ -Initiator hergestellt werden.<sup>242, 267</sup> Dies wird durch die Vororientierung des Monomers durch die Bildung eines „at“-Komplexes mit dem Metall induziert.<sup>268</sup>

Wie schon für die genannten komplexierten Polymerisationssysteme kann auch der Radius des Gegenions einen Einfluss auf die Taktizität des entstehenden Polymers nehmen.<sup>269</sup> Durch große Gegenionen wie  $\text{Cs}^+$  kann sogar auf ein Additiv verzichtet werden und die Polymerisation verläuft dennoch *ideal*.<sup>237</sup> Wird  $\text{KOtBu}$  als Initiator verwendet, kann die Polymerisation von MMA auch bei erhöhter Temperatur von  $0\text{ }^\circ\text{C}$  in THF ohne Nebenreaktion stattfinden. Die Dispersitäten sind dabei aber  $>1,2$  und die Initiierung erfolgt nicht vollständig und liefert damit höhere Molekulargewichte als erwartet.<sup>270</sup> Wenn auf Metalle als Gegenion verzichtet werden möchte, so können auch Phosphazenenbasen verwendet werden.<sup>271</sup> Auch ein Initiatorsystem mit Diethylmalonat und Tetrabutylammonium als Gegenion ist zur Polymerisation von MMA geeignet.<sup>272</sup> Hier können zusätzlich zu dem großen organischen Gegenion auch wieder Organoaluminiumverbindungen zugegeben werden, um

die Polymerisation bei höheren Temperaturen zu stabilisieren.<sup>273</sup> Die Dispersität kann weiter verringert werden, wenn gleichzeitig LEWIS-Basen als weiteres Lösungsmittel hinzugegeben werden.<sup>274</sup> Durch die Zugabe von sterisch gehinderten Organoaluminium-Additiven kann durch Erhöhung der Reaktivität des Monomers sogar Tetrabutylammoniumazid als Initiator verwendet werden. Das Azid am Kettenanfang kann für nachfolgende *Click*-Reaktionen verwendet oder auch zum Amin umgesetzt werden.<sup>262</sup> Die Endfunktionalisierung der erhaltenen Polymere ist entscheidend für die anschließende Herstellung komplexer Polymerarchitekturen. Deren Herstellung und der Einfluss auf die sich ausbildende Mikrostruktur wird im Folgenden ausführlich behandelt.

## 2.4 Architekturen von Polymeren

Der Einfluss der Polymerarchitektur auf die Ausbildung der verschiedenen, in Kapitel 2.2 beschriebenen Morphologien ist immens. Dort wurde im Phasendiagramm für ein AB-BCP (**Abbildung 8**) ein spiegelsymmetrisches Verhalten, mit der Spiegelachse bei 50 vol%, unabhängig von der Belegung von A und B erhalten. Wird die Anzahl an Verknüpfungspunkten in einem ABAB... Multiblockcopolymer gesteigert (**Abbildung 21**, links), so wird die Symmetrie nur geringfügig gebrochen. Dagegen wird für ein  $(AB)_9$  Sternblockcopolymer (**Abbildung 21**, rechts), bei welchem 9 AB-BCPs an den freien B-Enden verknüpft sind, eine starke Asymmetrie der zu erwartenden Morphologien erreicht.<sup>55</sup> Durch das weitere Steigern des Verzweigungsgrads zu hochverzweigten (engl. *hyperbranched*) Blockcopolymeren ist nur noch eine Nah-, jedoch keine Fernordnung mehr erkennbar.<sup>275</sup>

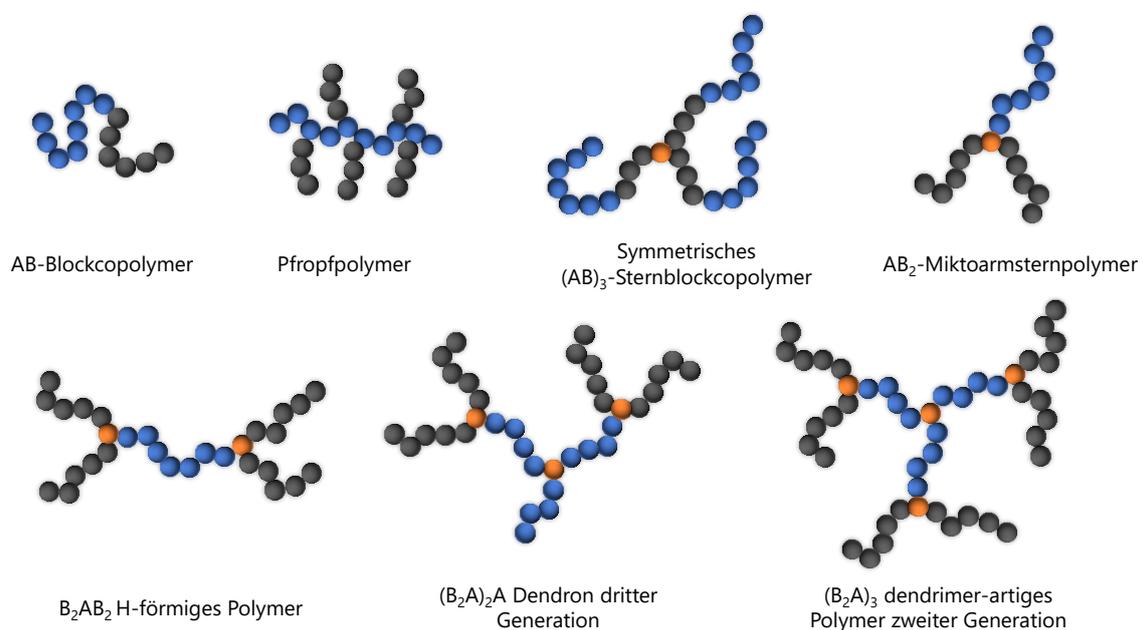


**Abbildung 21:** Phasendiagramm eines ABAB... Multiblockcopolymers (links) und eines  $(AB)_9$  Sternblockcopolymers (rechts) nach MATSEN. Mit Genehmigung der *American Chemical Society*® verwendet.<sup>55</sup>

Ein weiterer Effekt der Polymerarchitektur auf die Ausbildung einer Morphologie ist in den Phasendiagrammen in **Abbildung 21** erst bei genauerer Betrachtung sichtbar: Der Phasenübergang

zwischen geordneten und ungeordneten Zustand liegt für Multiblockcopolymeren schon bei  $\chi N < 10$  und damit geringer als bei AB-Diblockcopolymeren. Bei gleichen  $\chi$  tritt hier also bei geringerer Kettenlänge eine geordnete Phasenseparation auf.<sup>276</sup>

Die Herstellung und Phasenseparation von Blockcopolymerarchitekturen sind äußerst komplex. Daher werden zunächst erneut lineare Multiblockcopolymeren aufgegriffen. Anschließend erfolgt die Erklärung der Substitutionen am Beispiel von Pfropfpolymeren, bevor die Komplexität der Architektur von Sternpolymeren über H-förmige Polymere zu dendrimerartigen Polymeren immer weiter gesteigert wird. Diese Architekturen der Blockcopolymeren sind beispielhaft in **Abbildung 22** gezeigt.



**Abbildung 22:** Strukturen verschiedener Blockcopolymerarchitekturen.

### 2.4.1 Lineare Multiblockcopolymeren

Die simpelste Form eines linearen Multiblockcopolymeren stellen die in der Einleitung erwähnten ABA-Blockcopolymeren dar. Diese sind aufgrund der mechanischen Eigenschaften für die Verwendung als TPE sehr interessant, auch wenn das Polymer meist nur als Additiv zugesetzt wird.<sup>277</sup> Bei  $(AB)_nA$ -Multiblockcopolymeren sinkt die Domänengröße mit steigender Anzahl an Blöcken  $n$  bei gleichem Gesamtmolekulargewicht. Dabei steigt das Verhältnis von *Loops* zu *Bridges*.<sup>9</sup> Natürlich kann auch die strukturelle Vielfalt erweitert werden, wenn ein drittes Polymer C in ein Multiblockterpolymer eingebracht wird.<sup>278</sup> Auch diese ABC-Polymeren sind für TPE interessant, da die B-Fraktion Brücken zwischen der A- und C-Domäne bilden muss und sich keine *Loops* bilden können.<sup>279</sup> In einer

sphärischen Struktur belegen die A- und C-Domänen eines ABC-Polymers alternierend die Positionen einer kubisch dichtesten Kugelpackung.<sup>280</sup> Die *packing frustration* kann bei ABC-Multiblockcopolymeren ausgenutzt werden, indem weitere B-Blöcke zugefügt werden. Bei  $B_1AB_2CB_3$ -Blockcopolymeren ist die entstehende Mikrostruktur stark vom Längenverhältnis der B-Blöcke zueinander abhängig. Starke Asymmetrie der B-Blöcke verringert die *packing frustration*. Bei etwa gleich langen B-Segmenten ist die *packing frustration* sehr hoch und daher wird der Phasenbereich der gyroidalen Anordnung erweitert.<sup>281</sup>

Die Herstellung von ABA-Strukturen wird standardmäßig mittels Natriumnaphthalid und Styrol in THF initiiert. Alkalimetalle bilden über einen Elektronentransferprozess Radikal-Anionen an den vorherigen Doppelbindungen. Diese dimerisieren und bilden dadurch einen bifunktionellen Initiator. Durch das Naphthalin wird ein löslicher Komplex gebildet, welcher zu einer fast instantanen Initiierung führt, verglichen mit der langsamen Übertragung in einem heterogenen System des reinen Metalls.<sup>144</sup> Anstelle von Styrol oder Dienen kann zur Polymerisation von Methacrylaten auch aus DPE ein bifunktioneller Initiator hergestellt werden.<sup>231</sup> Die Möglichkeit zur Synthese von 1,4-Dinatrium-1,1,4,4-tetraphenylbutan wurde schon 1914 von SCHLENK *et al.* beschrieben.<sup>137</sup>

Zur Herstellung von Blockcopolymeren muss allerdings auf die sinkende Aktivität des Kettenendes während jeder weiteren Zugabe eines Monomerblocks geachtet werden. Wie schon beschrieben, weisen reaktive Monomere in der anionischen Polymerisation ein unreaktives Kettenende auf und umgekehrt zeigen unreaktivere Monomere ein sehr reaktives Kettenende.<sup>136</sup> Die Reaktivität kann über den *pK<sub>s</sub>*-Wert des Methylderivats der Substituenten der Doppelbindung abgeschätzt werden.<sup>148</sup> Die Reihenfolge der Blockcopolymerisation kann in ausgewählten Reaktionen durch die Ringspannung von 1,1-Dimethylsilacyclobutan umgangen werden. Dieses lässt als sogenannte *Carbanionpumpe* eine Addition an ein unreaktives Kettenende zu und bildet dabei ein reaktiveres *n*-BuLi-artiges primäres Kettenende.<sup>282</sup> Auch können bifunktionelle Kopplungsreagenzien verwendet werden, um den Übergang von einem unreaktiven Kettenende zu einem unreaktiven Monomer in einem Multiblockcopolymer zu umgehen. Elegant erweist sich dabei die Ausnutzung von Kopplungsreagenzien mit einer reaktiveren und einer unreaktiveren Bindungsstelle.<sup>283</sup>

$(AB)_n$  Multiblockcopolymere können sehr schnell durch eine Kombination aus anionischer Polymerisation und Polykondensation bzw. -addition hergestellt werden.<sup>284</sup> Dazu wird ein bifunktionell aktives ABA-Polymer bspw. mit  $\alpha,\alpha'$ -Dibromo-*para*-xylol umgesetzt.<sup>285</sup> Durch die Endfunktionalisierung an einem Kettenende mit einem bifunktionellen Reagenz für die Polykondensation können auch weiter verzweigte Blockcopolymere erhalten werden.<sup>286</sup> Andererseits können auch direkt endfunktionalisierte A- und B-Segmente über eine Stufenwachstumsreaktion

gekoppelt werden.<sup>287</sup> Durch diese Kopplungsmethoden werden nur Polymere mit gleich langen Segmenten erhalten. Durch die Wahl einer Kettenwachstumspolymerisation mit Monomeren ähnlicher Reaktivität kann die Blocklänge der einzelnen Segmente variiert werden. Dabei wird eine Asymmetrie erzeugt, bei der unterschiedliche Kettenlängen die *packing frustration* senken ohne eine entropische Strafe durch Streckung zu erhalten. Es können darüber hinaus auch schwer zugängliche Morphologien wie ein Einzelgyroid (siehe **Abbildung 28a**) oder quadratisch gepackte Zylinder stabilisiert werden.<sup>288</sup>

## 2.4.2 Pfropfpolymerie

Bei Pfropfpolymeren (auch *Graft*-Polymere oder Polymerbürsten) werden Polymere als Seitenkette an einem Polymerrückgrat verankert. Bei hohen Verknüpfungsdichten der Seitenkette wird von Kammstrukturen gesprochen.<sup>289</sup> Sind die Seitenarme deutlich länger als deren Abstand am Rückgrat, wird dies auch als Flaschenbürstenstrukturen (engl. *bottle brushes*) bezeichnet. Die sterische Hinderung der benachbarten Polymerseitenarme fördert die Streckung der Polymerarme und des Rückgrats.<sup>290, 291</sup> Daher unterscheiden sich Kamm- und Flaschenbürstenstrukturen in ihrem Phasenverhalten bei der Selbstanordnung.<sup>292</sup> An den Seitenketten können außerdem weitere Polymerketten verzweigt werden, wodurch eine *branch-on-branch*-Struktur (engl. Verzweigung an Verzweigung) erhalten wird.<sup>289</sup> Wenn die *branch-on-branch* Struktur von einem zentralen Polymer ausgeht, kann dies schon als dendritische (griechisch: baumartige) Struktur betrachtet werden.<sup>293</sup>

Flaschenbürstenstrukturen sind hinsichtlich des Zusammenhangs zwischen Struktur- und mechanischen Eigenschaften bereits stark ins Blickfeld der Forschung gerückt. Ein Problem sind hier, wie bei jeder komplexen Polymerarchitektur, Defektstellen aus der Polymerisation, welche Vergleiche mit theoretischen Berechnungen erschweren.<sup>294</sup> *Graft*-Polymere können sich viel schneller selbstanordnen als lineare Polymere, da die Verschlaufung (engl. *entanglement*) der Ketten deutlich geringer ist.<sup>295</sup> Wird ein Blockcopolymer aus einem linearen Polymerblock und einer Flaschenbürstenstruktur (*coil-bottlebrush*) hergestellt, so ergibt sich in der Selbstanordnung eine starke Krümmung in Richtung des linearen Blocks, da dieser eine viel geringere energetische Restriktion gegenüber der Streckung erhält. Die Seitenketten in der Nähe der Grenzfläche können sich außerdem in Richtung der linearen Kette entspannen und induzieren dabei aber eine Streckung in den linearen Anteil. Es werden daher bikontinuierliche Phasen stabilisiert.<sup>291, 296</sup> Werden mehrere kurze Flaschenbürstensegmente über lineare Polymere verbunden, so kann dies auch als Stacheldrahtstruktur (engl. *barbwire*) bezeichnet werden.<sup>297</sup> Wenn die *Graft*-Bürsten nur an den beiden Enden eines Polymers gebunden sind, so wird von einer pom-pom-Struktur gesprochen, welche in Kapitel 2.4.7 nochmals aufgegriffen wird und zusammen mit der Stacheldrahtstruktur in **Abbildung 23** dargestellt ist. Werden Flaschenbürstenstrukturen mit verschiedenen Polymeren als Seitenketten hergestellt, so

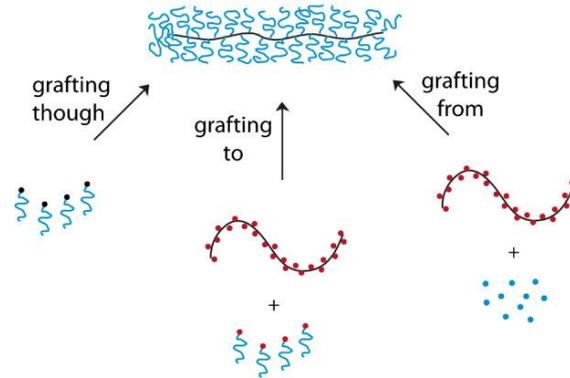
kann durch die Anordnung der Seitenketten in einer alternierenden oder blockartigen Verteilung die Phasenseparation beeinflusst werden. Werden hier mehr als zwei verschiedene Polymere verwendet, so können erneut Phase-in-Phase-Morphologien, wie bei ABC-Triblockterpolymeren erzeugt werden.<sup>298</sup>



**Abbildung 23:** Schematische Darstellung einer pom-pom- und einer Stacheldrahtstruktur. Bearbeitet und durch eine *Creative Commons* Lizenz von RÖPERT *et al.* übernommen.<sup>297</sup>

*Graft*-Polymere mit niedrigem Funktionalisierungsgrad und einer beliebigen Anordnung der zugefügten Seitenketten erfahren in der Selbstanordnung eine sehr starke Hinderung. Durch diese Hinderung wurde von BEYER *et al.* im Jahr 2000 erstmals die wurmartige (engl. *worm-like*) Zylinderstruktur nachgewiesen. Dabei geht die normalerweise beobachtete hexagonale Packung der Zylinder verloren und die erhaltene Struktur zeigt keine Fernordnung mehr.<sup>299</sup> Die mechanischen Eigenschaften dieser Mikrostruktur sind dabei höchstinteressant für die Anwendung als TPE.<sup>300</sup>

In der Synthese von *Graft*-Polymeren wird zwischen drei grundlegenden Mechanismen unterschieden. Beim *grafting from* wächst die Polymerkette von dem Polymerrückgrat aus. Es können hohe Funktionalisierungsdichten erhalten werden, allerdings ist die Charakterisierung der Arme erschwert. Beim *grafting to* wird ein separat hergestelltes Polymer mit dem Rückgrat eines anderen Polymers verbunden. Dies erleichtert die Analyse der Arme, verringert aber die *Pfropfdichte*. Bei der letzten Strategie, dem *grafting through*, reagiert ein aktives Polymer mit einer Monomereinheit am Rückgrat und polymerisiert anschließend weitere freie Monomereinheiten. Dieser Ansatz kann auch umgekehrt angewandt werden, indem der Seitenarm die polymerisierbare Einheit als Endfunktionalisierung enthält und das Rückgrat im Anschluss polymerisiert wird.<sup>22, 301, 302</sup> Die beschriebenen Synthesemöglichkeiten sind in **Abbildung 24** dargestellt. Die *grafting* Begrifflichkeiten werden nicht nur bei der Funktionalisierung von Polymeren, sondern ebenfalls allgemein bei der Funktionalisierung von Oberflächen verwendet.



**Abbildung 24:** Verschiedene Synthesemöglichkeiten zur Herstellung eines Graft-Polymers. Mit Genehmigung der *American Chemical Society*<sup>®</sup> verwendet.<sup>290</sup>

Gerade bei der anionischen Polymerisation treten *grafting-from*-Systeme selten auf, da ein Präinitiator in der Polymerisation des Rückgrats eingebracht werden müsste. Dieser darf allerdings nicht mit dem aktiven Kettenende des Rückgrats interagieren. Verbreitet sind im Vergleich *grafting-to*-Strukturen. Bspw. kann durch die Umsetzung von Polyglycidylmethacrylat mit aktivem PS-Li eine Polymerbürste erhalten werden. Je nach Anteil der Polystyrolketten und der möglichen Öffnung der verbliebenen Oxirane im sauren Milieu kann ein amphiphiles Polymer mit hydrophoben Seitenketten und hydrophilem Rückgrat hergestellt werden.<sup>303</sup> Für ein amphiphiles *Graft*-Polymer kann auch die Reaktion von aktivem PS-Li oder PB-Li an Poly(2-vinylpyridin) (P2VP) verwendet werden. Dabei wird der *gegraftete* Arm an Position 6 des Pyridinrings verknüpft.<sup>304, 305</sup>

Zum *grafting to* kann auch eine Hydrosilylierung eingesetzt werden. Dazu wird in der anionischen Polymerisation ein aktives Polymer mit einem Chlorsilan endfunktionalisiert. Dieses kann nun mit den vinylen Doppelbindungen eines Polydienrückgrats unter Einwirken eines Katalysators verknüpft werden. Dabei kann die Reihenfolge auch invertiert werden und zuerst die Hydrosilylierung stattfinden, gefolgt von deren Umsetzung mit einem aktiven Kettenende.<sup>306, 307</sup> Eine weitere beliebte funktionelle Gruppe für die anionische Polymerisation stellen Benzylbromide (auch Bromomethylbenzole genannt) dar. Um diese zu erzeugen, wird ein *para*-substituiertes Styrol mit einer TBDMS (*tert*-butyldimethylsilan)-Schutzgruppe in das Rückgrat eines Polymers eingebaut und anschließend entschützt und bromiert. Ein aktives anionisches Kettenende kann nun an das Rückgrat *gegraftet* werden.<sup>308</sup> Es muss dabei auf die Reaktionsbedingungen geachtet werden, da Nebenreaktionen wie bspw. ein Metall-Halogen-Austausch stattfinden können.<sup>309</sup> Alternativ kann anstelle der Schutzgruppenchemie auch zuerst die Umsetzung an der *para*-substituierten Stelle des Styrols erfolgen. Anschließend kann das erhaltene Makromonomer alleine oder mit weiterem Monomer in einem *grafting-through*-Ansatz (co)polymerisiert werden.

Wenn die Position der gepfropften Seitenketten exakt bestimmt werden soll, so kann anstelle von Styrol eine funktionalisierte DPE-Spezies verwendet werden. Diese Struktur kann in der anionischen Polymerisation bekanntermaßen nicht homopolymerisieren und ist gut detektierbar.<sup>310</sup> Mit geeigneten funktionellen Seitengruppen können nicht nur die aktiven Kettenenden einer lebenden Polymerisation zur Reaktion gebracht werden. Es kann bspw. ein TMS-geschütztes Ethinyl-DPE mit Styrol copolymerisiert werden.<sup>311</sup> Nach der Entschützung können hier auch *Click*-Reaktion stattfinden.<sup>312</sup>

Grundsätzlich können *Graft*-Polymere mit einem geringen Seitenkettenanteil auch als mehrere verbundene Sternpolymere angesehen werden.<sup>299</sup> *Graft*-Blockcopolymere, bei denen nur ein Polymerarm am Rückgrat des anderen Polymers gebunden ist, können auch als Sternpolymere mit drei unterschiedlichen Armen betrachtet werden.<sup>313</sup> Auf die Eigenarten und die Herstellung der Sternarchitektur wird nun eingegangen.

### 2.4.3 Sternblockcopolymere

Für die Betrachtung von Sternpolymeren lohnt sich zuerst ein Blick auf punktsymmetrische Strukturen. Hier sind  $(AB)_n$  Sternblockcopolymere sehr interessant. Bei diesen kann eine Erhöhung der Armanzahl  $n$  der Blockcopolymere die Umwandlung einer zylindrischen Morphologie in eine gyroidale Anordnung bewirken.<sup>39, 314, 315</sup> Dies liegt am ausgeschlossenen Volumen und einer einsetzenden Überbelegung (engl. *overcrowding*) am Kern. Durch diesen Effekt findet eine stärkere sphärische Anordnung der Ketten am Kern statt. Bei kürzeren PS-*b*-PB-basierten BCP (23 kDa) findet diese Umwandlung ab zwölf Armen statt.<sup>316</sup> Wird das Molekulargewicht auf 33 kDa pro Arm gesteigert, so bildet sich schon bei sechs Armen eine gyroidale Struktur aus.<sup>314</sup> Ähnlich wie bei linearen Blockcopolymeren wurde auch für Sternblockcopolymere zuerst von einer geordneten Doppeldiamantstruktur ausgegangen, bis die Doppelgyroidstruktur als wahrscheinlichere Anordnung bestätigt wurde.<sup>317</sup>

Für die Berechnung der Armanzahl kann das Verhältnis  $g'$  verwendet werden. Es beschreibt das Verhältnis der intrinsischen Viskosität eines verzweigten Polymers im Vergleich zu einem linearen Polymer mit gleichem Molekulargewicht. Die intrinsische Viskosität ist bei verzweigten Polymeren immer geringer als bei ihren linearen Analoga und sinkt mit steigender Armanzahl.<sup>318</sup>

Auch für TPEs zeigen Sternblockcopolymere deutlich verbesserte Eigenschaften als ihre linearen Pendants.<sup>47, 319, 320</sup> Mit steigender Armanzahl steigt hier die Zugfestigkeit des Polymers.<sup>321</sup> Sie weisen

durch ihre Architektur einen höheren Anteil an Brücken in der Morphologie auf und zeigen daher auch kleinere Domänengrößen als lineare Triblockcopolymeren.<sup>319, 322</sup> Es wurde berechnet, dass ab zehn BCP-Armen jedes Sternblockcopolymer Brücken ausbilden muss, und die einzelnen Arme gleichmäßig über die benachbarten Domänen verteilt sind.<sup>48</sup>

Erweitert werden kann die Komplexität der symmetrischen Sternpolymere durch die Verknüpfung zu einer  $(ABA)_n$ -Struktur. Diese Struktur stabilisiert die sphärischen und zylindrischen Phasen bei höheren Volumenanteilen B durch die Asymmetrie der A-Ketten.<sup>323</sup> Die Asymmetrie  $\tau$  beschreibt den Volumenanteil  $f$  des A-Homopolymers im Vergleich zum gesamten Anteil an A-Polymeren.

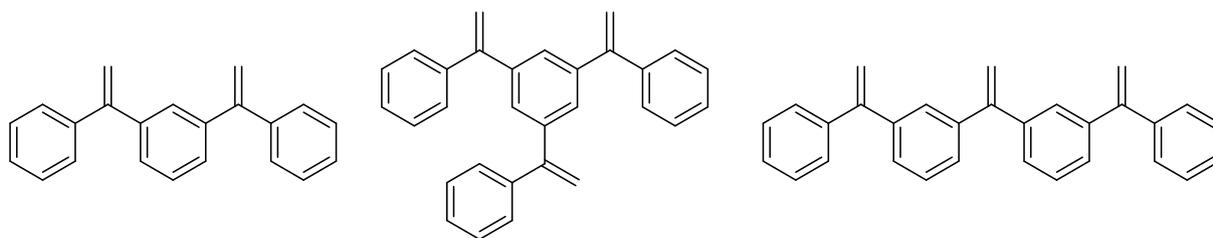
$$\tau = \frac{f_A}{f_A + f_{A'}} \quad (3)$$

Die Grenzfläche wird von den langen A-Polymeren in Richtung B gekrümmt. Gleichzeitig erfolgt von den kurzen A'-Segmenten eine Rückstellkraft zurück zu einer niedrigeren Volumenfraktion A. Die A-Komponente bildet damit trotz erhöhten Volumenanteils eine diskrete Domäne. Die Erhöhung der harten A-Anteile als Zylinder in einer B-Matrix kann zu TPEs mit einem höheren Anteil der Hartkomponente und damit höherem Elastizitätsmodul führen.<sup>323</sup>

Zur Herstellung von Sternpolymeren können einerseits durch einen *arm-first* Ansatz zuerst die einzelnen Polymerarme hergestellt und anschließend verknüpft werden. Umgekehrt können durch einen multifunktionalen Initiator als Kern die Monomere polymerisiert werden, was als *core-first*-Methode bezeichnet wird. Der *arm-first*-Ansatz kann auch als *grafting onto* angesehen werden und im Vergleich stellt der *core-first*-Ansatz ein *grafting from* dar, besonders wenn quervernetzte Kerne eingesetzt werden.<sup>324</sup> Während Endfunktionen beim *arm-first*-Ansatz über einen geschützten funktionalen Initiator eingeführt werden müssen, sind bei *core-first*-Polymeren Endfunktionen oder weitere Reaktionen durch das vorliegende aktive Kettenende gut zugänglich.<sup>325, 326</sup> Dagegen zeigen durch *core-first*-Ansätze hergestellte Polymere eine aufwendigere Herangehensweise im Hinblick auf die Analytik der Strukturen, während bei *arm-first*-Ansätzen zuerst die einzelnen Arme untersucht werden können und abschließend die Kupplung stattfindet. Zur weiteren Beschreibung der Sternpolymere wird mit dem *core-first*-Ansatz begonnen.

## 2.4.4 Multifunktionelle Initiatoren für den *core-first*-Ansatz

Besonders bei radikalischen Polymerisationsarten kann es im *core-first*-Ansatz bei Abbruchreaktionen zu einer Stern-Stern-Kopplung kommen.<sup>324</sup> Bei der anionischen Polymerisation sind solche Kopplungsreaktionen dagegen nicht möglich. Hier kann ein multifunktionaler Initiator verwendet werden, um Sternpolymere herzustellen. Die einfachsten Initiatoren sind bifunktionell, lassen sich konzeptionell aber auf weitere Initiierungsstellen erweitern. Dabei kann schon ein 1,3-Diisopropenylbenzol durch Addition von zwei *t*-BuLi Einheiten einen Initiator darstellen. Die enthaltene  $\alpha$ -Methylgruppe senkt die Reaktivität des aktiven Kettenendes, sodass intermolekulare Kopplungsreaktionen im Initiierungsschritt unwahrscheinlich werden.<sup>327</sup> Gegen intermolekulare Nebenreaktionen schützt, wie schon genannt, die Verwendung von DPE deutlich besser. Hier sind schon einige DPE-Architekturen zur Erzeugung von di- oder trifunktionellen Initiatoren erforscht und in **Abbildung 25** dargestellt.

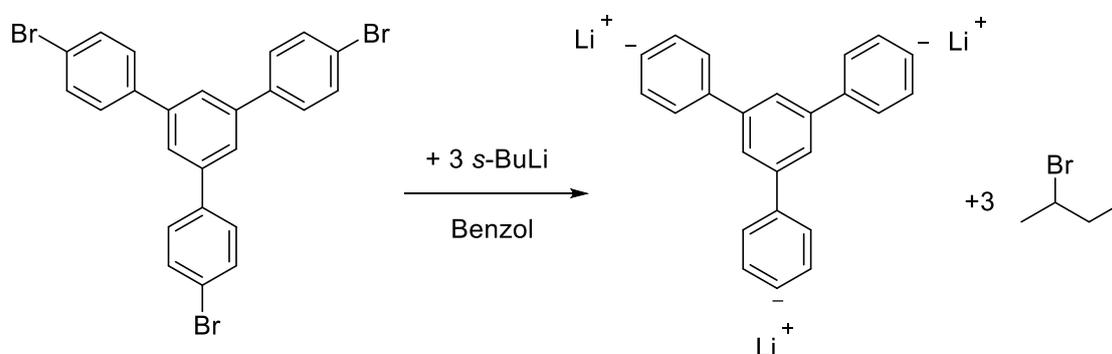


**Abbildung 25:** 1,3-Di(1-phenylethenyl)benzol (DiDPE) (links), 1,3,5-Tri(1-phenylethenyl)benzol (mittig) und 1,1-Di(4-DPE)ethen als Beispiel für di- und trifunktionale Präinitiatoren auf Basis von DPE.

Ein Problem bei multi-carbanionischen Initiatoren stellt ihre begrenzte Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln aufgrund der hohen Ladungsdichte dar. Durch die konjugierten Doppelbindungen und aromatischen Ringsysteme kann die entstehende negative Ladung am Carbanion verschoben werden. Vor allem die starke Aggregation der aktiven Spezies bereitet Probleme. Hier können Additive wie THF oder *s*-BuOLi verwendet werden, um die Ladung zu stabilisieren und die Löslichkeit zu erhöhen.<sup>328, 329</sup> Diese Additive beeinflussen allerdings wiederum die Reaktivität des aktiven Kettenendes und wirken sich auf die entstehende Mikrostruktur von Dienen aus. Um einem Ausfallen des Initiators vorzubeugen, ohne die Reaktivität des Kettenendes zu beeinflussen, kann der Initiator mit einer langen  $C_{15}$ -Alkylkette in Lösung gehalten werden.<sup>330</sup> Ein weiterer Ansatz ist der direkte Einbau von polaren Gruppen in den Präinitiator. Hier können bspw. zwei DPE-Einheiten über ein Piperazin miteinander verknüpft werden.<sup>331</sup> Auch die Verwendung von Ethern zur Ladungstrennung eignet sich, um auf polare Additive verzichten zu können und dennoch lösliche Initiatoren zu erhalten.<sup>332</sup> Ein Problem bei der Verwendung von multifunktionellen Initiatoren bleibt die exakte

Zugabe von BuLi zum Präinitiator, da ansonsten entweder breite Molekulargewichtsverteilungen bei zu viel BuLi, sowie Vernetzungen bei zu geringen BuLi-Anteilen auftreten können.<sup>326</sup>

Einen anderen Ansatz liefert die Herstellung von multifunktionalen Initiatoren über einen Lithium-Halogen-Austausch. Diese Reaktion wurde lange Zeit nicht in Betracht gezogen, da eine  $\alpha$ -Halid-Eliminierungsreaktion oder eine intermolekulare Kopplung als Nebenreaktion verbreitet auftreten. Durch geeignete Additive und Reaktionsbedingungen kann jedoch der Lithium-Halogen-Austausch bevorzugt und zudem stabilisiert werden. Hier eignen sich in unpolaren Lösungsmitteln erneut  $\sigma$ - $\mu$ -Additive wie Lithiummethoxyethanolat.<sup>333</sup> Die Möglichkeit zur Herstellung eines trifunktionalen Initiators auf Basis von Phenyllithium ist in **Schema 8** gezeigt.



**Schema 8:** Herstellung eines trifunktionalen Initiators aus 1,3,5-Tris(4-Bromophenyl)benzol via Halogen-Metal-Austausch nach MATMOUR *et al.*<sup>333</sup>

In **Schema 8** zeigt sich als Nebenprodukt auch 2-Brombutan. Dieses ist unreaktiv gegenüber Phenyllithium, würde aber mit einem aktiven PS-Li bzw. Polydienyllithium reagieren und das Kettenwachstum verhindern. Daher muss es durch Zugabe von weiterem BuLi umgesetzt werden. Das entstehende 3,4-Dimethylhexan kann über Gaschromatographie analysiert werden und dadurch die Vollständigkeit der Initiierungsreaktion untersucht werden.<sup>333</sup> Auf Basis von Brombenzol können auch Dendrimere hergestellt werden, welche nach Halogen-Metall-Austausch bis zu 24 Initiierungsstellen für die *core-first*-Synthese eines Sternpolymers besitzen.<sup>334</sup> Aufgrund der beschriebenen Problematik bei den Initiatoren zur *core-first*-Synthese bleiben in der carbanionischen Polymerisation *arm-first*-Methoden weiter verbreitet.

#### 2.4.5 *Arm-first* Sternpolymere

Für die *arm-first*-Synthese von symmetrischen Polymeren ist seit Beginn der anionischen Polymerisation ein Chlorsilan als Kern der Standard.<sup>335</sup> Die Arme werden zur vollständigen

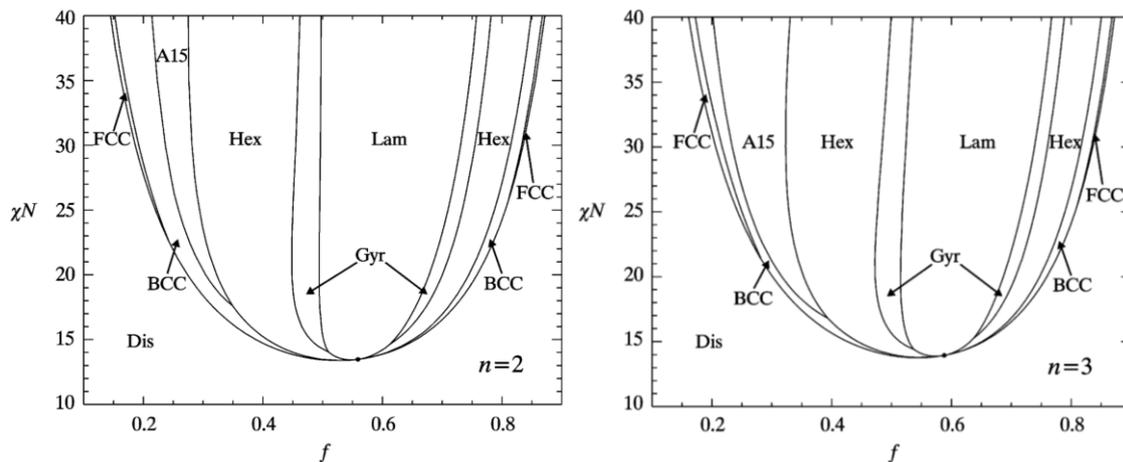


allerdings sehr langsam und benötigt mehrere Wochen.<sup>343</sup> Daher muss für mehr Arme oder sterisch anspruchsvolle Seitenketten wie schon bei den Chlorsilanen ein größerer Kern verwendet werden.<sup>343, 344</sup> Bei Benzylbromiden ist die Reaktion mit PS-Li allerdings nicht geeignet, da das hochreaktive Kettenende zu Nebenreaktionen, wie dem Halogen-Metall-Austausch oder Protonenabstraktion neigt. Dies kann durch niedrige Temperaturen in THF als Lösungsmittel und Endfunktionalisierung mit DPE unterdrückt werden, wobei der erhöhte Platzbedarf am Kern beachtet werden muss.<sup>339, 345, 346</sup>

Sollen Sternpolymere mit einer hohen Armanzahl mit der anionischen Polymerisation hergestellt werden, kann die Vernetzung von Divinylbenzol am Kettenende eingesetzt werden.<sup>347</sup> Für Polymethacrylate kann Ethylenglykoldimethacrylat als vernetzter Kern zum Einsatz kommen.<sup>263, 266</sup> Der Polymerkern besteht aus einem Netzwerk aus DVB bzw. Ethylenglykoldimethacrylat. Dabei sinkt die erhaltene Armanzahl mit steigender Kettenlänge bei gleichbleibendem Verhältnis des Initiators zum bifunktionellen Monomer.<sup>348</sup> Auch abstraktere Kerne wie vinylierte Silesquioxane wurden schon für *arm-first*-Ansätze eingesetzt.<sup>349</sup> Die beschriebenen Synthesemethoden eignen sich hauptsächlich für symmetrische Sternpolymere. Für eine weitere Komplexifizierung der Struktur werden nun asymmetrische Strukturen betrachtet.

#### 2.4.6 Miktoarmsternpolymere

Asymmetrische Sternpolymere werden nach dem griechischen *miktos* (gemischt) als Miktoarmsternpolymere bezeichnet. Hier ist es irrelevant, ob es sich bei der Asymmetrie um verschiedene Polymerarten an einem Kern, verschiedene Kettenlängen eines Polymers an einem zentralen Kern oder um eine Mischung aus Homo- und (Block)copolymeren handelt.<sup>350</sup> Bei Miktoarmsternpolymeren ist der Einfluss der Sternarchitektur auf die Mikrophasenseparation deutlich höher als bei symmetrischen  $(AB)_n$ -Sternblockcopolymeren, da sie eine höhere Krümmung der Phasengrenzfläche induzieren.<sup>280, 351, 352</sup> Miktoarmsternpolymere sind langsamer in ihrer Selbstanordnung und zeigen kleinere Domänen als vergleichbare lineare BCPs.<sup>324, 353</sup> Die Verkleinerung der Domänen kann dadurch erklärt werden, dass bei einem  $AB_2$ -Polymer mit einem Volumenanteil von 50 vol% die beiden B-Arme nur halb so lang sind wie der A-Arm. Die B-Arme müssten sich also extrem strecken, um das gleiche Volumen auszufüllen. Stattdessen, krümmen sie die Grenzfläche Richtung A, ordnen sich näher an dieser Grenzfläche an und verlieren dabei die entropische Strafe für das Strecken.<sup>351, 352</sup> Damit ist das resultierende Phasendiagramm auch hier nicht mehr bei 50 vol% spiegelbar.<sup>354</sup> An der Grenzfläche tritt wieder das sogenannte *overcrowding* durch die hohe Anzahl an B-Polymerketten auf.<sup>355</sup> Das Phasendiagramm zweier  $AB_n$ -Miktoarmsternpolymere ist in **Abbildung 26** für  $n = 2$  und  $n = 3$  gezeigt.



**Abbildung 26:** SCFT Phasendiagramm eines  $AB_2$  (links) und eines  $AB_3$  Mikroarmsternpolymers. FCC steht für ein kubisch flächenzentrierte und BCC für eine kubisch raumzentrierte sphärische Anordnung. Hex beschreibt hexagonal gepackte Zylinder, Gyr gyroidale Phasen und Lam Lamellen. Bei A15 handelt es sich um eine Frank-Kasper-Phase. Mit Genehmigung der *American Chemical Society*<sup>®</sup> verwendet.<sup>354</sup>

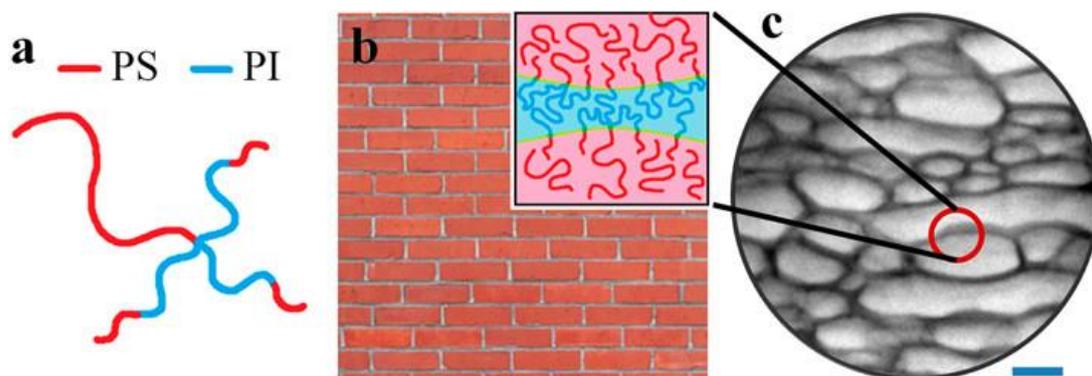
Der Einfluss der exakten Armanzahl auf die Selbstanordnung ist gering, daher muss deren Anzahl auch nicht exakt definiert sein. Die induzierte Krümmung wird durch einen Überschuss der B-Polymere zu exakt einem A-Arm erzeugt wird, wodurch die Herstellung dieser Morphologien vereinfacht wird.<sup>356</sup> Die Phasenseparation von  $AB_5$ -Sternen ist energetisch jedoch problematisch, da so viele B-Arme an der Grenzfläche den vorgesehenen Raum nicht richtig einnehmen können, ohne sich wieder strecken zu müssen. Daher werden hier unerwarteterweise Lamellen wieder wahrscheinlicher als bikontinuierliche oder zylindrische Strukturen. Diese zeigen jedoch viele Krümmungen und häufig interessante Fehlstellen an ihren Korngrenzen.<sup>357</sup>

Wird die Anzahl der B-Arme bei  $AB_n$ -Sternpolymeren bei gleichbleibenden Volumenanteilen erhöht, reduziert sich die Kettenlänge der B-Arme und damit auch die Domänengröße. Dies zwingt gleichzeitig die A-Domäne durch Komprimierung eine geringere Größe einzunehmen.<sup>280</sup> Mit steigender Anzahl  $n$  vergrößert sich außerdem die sphärische Region, da sich die Asymmetrie der Blöcke auf die benötigte Streckung der Polymere auswirkt.<sup>358</sup> Bei  $AB_n$ -Sternen mit  $n \leq 5$  wird die Frank-Kasper A15 Phase, wie im Phasendiagramm (**Abbildung 26**) gezeigt, stabil.<sup>354</sup> Zur Herstellung dieser Struktur benutzten BATES *et al.* bspw. einen funktionalisierten Zucker. Durch eine Kombination aus ATRP (kontrollierte radikalische Polymerisation durch Atomtransfer engl. *atom transfer radical polymerisation*) und ROP (Ringöffnungspolymerisation) erhielten die Autoren verschiedene  $AB_2$ - und  $AB_3$ -Sterne. Mit den so erhaltenen Polymeren konnten sie die Bildung der komplexen Frank-Kasper-Phasen  $\sigma$  und A15 in breiten Volumenanteilsbereichen auch praktisch nachweisen.<sup>359</sup>

Diese Frank-Kasper Phasen werden weiter stabilisiert, wenn bei  $A(BA')_n$ -Sternpolymeren kurzketziges  $A'$  zur Bildung von Brücken führt und die Sternstruktur und die Bidispersität der Blöcke A und  $A'$  eine

Krümmung induziert.<sup>360</sup> Die Krümmung resultiert aus dem Verlust von Entropie durch Überbelegung einer geraden Grenzfläche durch die B-Polymere. Daher wird freie Energie gewonnen, wenn sich die Grenzfläche von der B-Phase wegkrümmt.<sup>361</sup> Durch das Blenden eines A-Homopolymers in diese Struktur wurden sogar extrem asymmetrische Lamellen erreicht, die einen B-Volumenanteil von nur 3 vol% aufweisen.<sup>362, 363</sup>

Ebenfalls wird durch die Krümmung der Grenzflächen der Volumenanteil zur Bildung von Gyroidphasen verbreitert.<sup>364</sup> Für  $A(BA')_3$ -Miktoarmsternpolymere ist auch die neuartige *bricks & mortar* (engl. Ziegelsteine & Mörtel) Morphologie nachgewiesen. Dabei handelt es sich um eine bikontinuierliche Struktur, die an ein altes Feldsteinmauerwerk erinnert.<sup>365</sup> Die Anordnung eines  $A(BA')_3$ -Miktoarmsternpolymers in der *bricks&mortar* Phase ist in **Abbildung 27** dargestellt. Es können bei geringen Volumenanteilen von etwa 20 vol% A noch bikontinuierliche Phasen erreicht werden.<sup>365</sup> Ein Nachteil ist der vergleichsweise geringe mechanische Widerstand der A'-Blöcke zum Durchqueren der B-Phase durch ihre geringe Kettenlänge.<sup>360</sup>



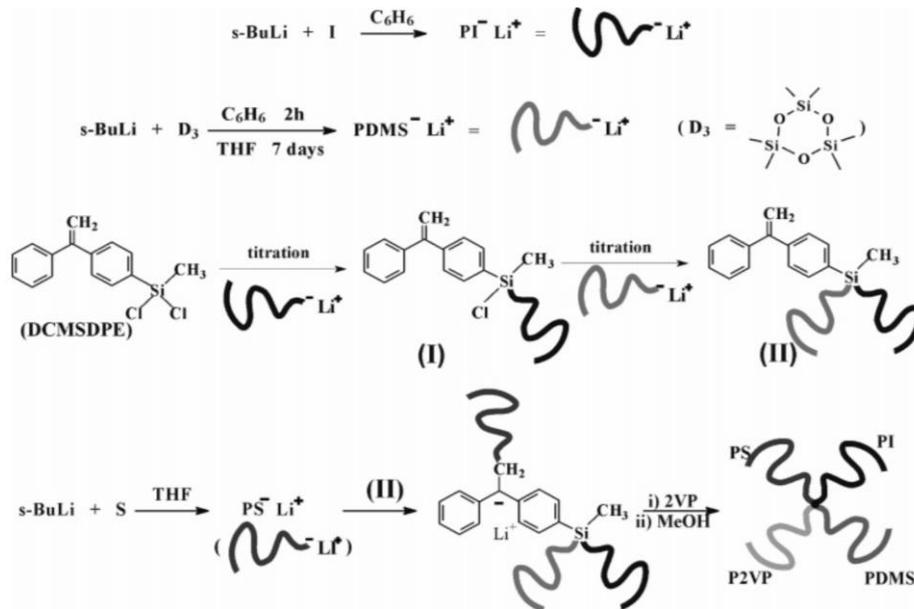
**Abbildung 27:** Selbstanordnung eines  $A(BA')_3$  Miktoarmsternpolymers in der *bricks&mortar* Phase. Mit Genehmigung der *American Chemical Society*® verwendet.<sup>366</sup>

Natürlich können nicht nur  $A(BA')_n$ -Sternpolymere, sondern auch Sternpolymere der Struktur  $A(A'B)_n$  hergestellt werden. Die A'B-Blockcopolymerarme ordnen sich hier an der Grenzfläche an und der lineare A-Arm füllt die entfernteren Regionen. Hier wird wieder die Asymmetrie  $\tau$  als Grundlage verwendet und kann bei gleichbleibendem Volumenanteil zur Ausbildung von unterschiedlichen Morphologien führen. Die Asymmetrie beeinflusst die *packing frustration* entscheidend und stabilisiert gyroidale oder komplexe sphärische Phasen in größeren Volumenbereichen.<sup>367-369</sup> Durch die Erweiterung des Gyroidbereichs mittels der Asymmetrie eines  $A(A'B)_3$ -Sternpolymers können auch Nanopartikel in einer Gyroidstruktur stabilisiert werden.<sup>370</sup> Verglichen mit  $A(BA')_n$ -Polymeren zeigen  $A(A'B)_n$ -Polymere jedoch weniger Brücken und Verschlaufungen und daher ein unterschiedliches mechanisches Verhalten bei gleicher Morphologie.<sup>367-369</sup>

Zur Herstellung von Mikroarmsternpolymeren über die anionische Polymerisation eignen sich wieder Chlorsilane als Kerne. Zuerst wird dazu ein deutlicher Überschuss des Silans zu einem aktiven Kettenende gegeben. Es findet bei hohen Überschüssen exakt ein nukleophiler Angriff auf das Silan statt und eine endfunktionalisierte Polymerkette wird erhalten. Das verbliebene Silan kann aufgrund des hohen Dampfdrucks sehr gut über Destillation unter Schutzgasatmosphäre abgetrennt werden. Die verbliebenen Chloratome am funktionalisierten Kettenende können anschließend durch ein anderes aktives Kettenende erneut substituiert werden.<sup>371</sup> Die Phasenseparation kann noch weiter beeinflusst werden, wenn ein drittes Polymer eingebaut wird, um ein Sternpolymer zu erhalten.<sup>372</sup> Wenn mehr als zwei verschiedene Polymere im Sternpolymer enthalten sein sollen, so muss das zweite Polymer zu Trichlormethylsilan in stöchiometrischer Menge zugefügt werden. Über eine Titration mit einer Größenausschlusschromatographie als analytische Methode kann die Stöchiometrie eingestellt werden und es erfolgt die exakte Anbindung eines Arms. Diese Strategie ist jedoch sehr aufwendig.<sup>373</sup>

Eine weitere Methode zur Herstellung von Mikroarmsternpolymeren beinhaltet die Verwendung von funktionalisierten DPE-Spezies. 1,4-Bis(1-phenylethylen)benzol (DiDPE) besteht aus zwei über den zentralen Benzolring direkt verbundenen DPE-Einheiten (**Abbildung 25**, links). Nach der Reaktion der ersten Doppelbindung wird die zweite Doppelbindung unreaktiver. Somit kann gezielt erst eine Doppelbindung umgesetzt werden und das aktive Kettenende terminiert werden. Dabei wird ein Polymer mit einer DPE-Endfunktionalität erhalten. Anschließend kann eine weitere aktive Polymerkette an der zweiten DPE-Einheit reagieren und das aktive Kettenende zur weiteren Polymerisation eingesetzt werden. Es entsteht ein ABC-Sternpolymer.<sup>374</sup> Durch zwei chemisch verbundene DPE-Einheiten kann auch ein A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Sternpolymer hergestellt werden. Die aktiven A-Arme werden durch die DPE-Einheiten verknüpft und können anschließend das Kettenwachstum mit dem B-Monomer fortführen.<sup>375</sup> Ein Nachteil bei der Verwendung von funktionalisierten DPE-Spezies ist die sehr langsame Umsetzung, gerade in unpolaren Lösungsmitteln. Außerdem muss hier auf den Einsatz exakter stöchiometrischer Menge geachtet werden. Dies ist besonders durch die hohen Ansprüche an die Sauberkeit in der anionischen Polymerisation und die hohen Siedepunkte der DPE-Spezies in der Praxis teilweise problematisch.<sup>376</sup>

Eine andere Möglichkeit, um eine freie DPE-Einheit am Kettenende eines Polymers zu erhalten, ist die Hydrosilylierung von 4-Allyl-DPE mit einem Silan-endfunktionalisierten Polymer.<sup>377</sup> Umgekehrt kann auch ein Chlorsilan an einer DPE-Einheit verknüpft sein und nach Umsatz der hochreaktiven Chlorsilane findet die Polymerisation am DPE statt.<sup>378, 379</sup> Dies ist in **Schema 10** für die Herstellung eines ABCD-4-Armsternpolymers dargestellt.



**Schema 10:** Herstellung eines PI-PS-PDMS-P2VP-Miktoarmsternpolymers mithilfe eines 4-(Dichlormethylsilyl)DPE-Kerns (DCMSDPE). Zu Beginn erfolgt die Synthese von aktiven Polyisoprenyllithium (PI-Li) in Benzol ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ). Außerdem wird aktives PDMS-Li aus Hexamethylcyclotrisiloxan ( $\text{D}_3$ ) hergestellt. Anschließend werden beide Polymere mit dem Chloratomen von DCMSDPE substituiert. Ein weiteres aktives PS-Li wird gebildet und greift an der verbliebenen DPE-Doppelbindung an. Abschließend erfolgt die Polymerisation von 2VP am entstehenden aktiven Kettenende hin zum Miktoarmsternpolymer. Mit Genehmigung der American Chemical Society<sup>®</sup> verwendet.<sup>378</sup>

Die hier gezeigte Synthesemethode kombiniert *arm-first-* und *core-first-*Ansatz und erinnert eher an eine *grafting-through-*Technik. Sie wird auch als *in-out-*Methode bezeichnet. Für die Umsetzung von Methacrylaten kann ein Benzylbromid mit einer DPE-Spezies, wie in 3-BromomethylDPE verwendet werden.<sup>380</sup> Durch diese Methode kann das aktive Polymethacrylat mit DPE endfunktionalisiert werden. Die Doppelbindung der DPE-Einheit kann nach dem Angriff einer aktiven Polymerkette wiederum 3-BromomethylDPE zugegeben werden und wieder ein DPE-Endgruppe erzeugt werden. Diese befindet sich nun aber im Zentrum eines „Zweiarmsternpolymers“. Der beschriebene Prozess kann wiederholt werden und so sind bei einem geeigneteren *Spacer* wie einer Propylgruppe anstelle der Methylgruppe, also mit 3-(3-Bromopropyl)DPE, schon ABCDE-Fünfarmsternpolymere hergestellt worden.<sup>381-383</sup>

Das BromomethylDPE wird manchmal nach einem von PERCEC *et al.* entwickelten Prozess auch als *TERMINI* bezeichnet, da es durch die Bromomethylfunktion zur Terminierung und durch das DPE zur erneuten Initiierung dienen kann.<sup>384</sup> Dieses Konzept kann auf einen *TERMINI* übertragen werden, welcher zwei DPE-Einheiten beinhaltet. Dadurch können nun nach jeder Terminierung zwei neu Polymerketten initiiert werden. Dieses Konzept ist von HIRAO und Mitarbeitenden sehr weitläufig behandelt worden und hilfreich, um  $\text{AB}_2\text{C}_4\text{D}_8\text{E}_{16}$ -Sternpolymere herzustellen.<sup>382, 383, 385, 386</sup> Es kann aber auch bei der Synthese von dendrimerartigen Polymeren helfen. Umgekehrt kann auch DPE mit zwei

Halogenmethylbenzolgruppen hergestellt werden, wodurch erst zwei aktive Polymerketten verknüpft und anschließend nur eine neue Polymerisation für ein A<sub>2</sub>B-Sternpolymer initiiert werden kann.<sup>387</sup>

Die funktionalisierten DPE-Spezies können auch Schutzgruppen besitzen, wobei zu beachten ist, dass das Polymer gegenüber der Entschützungsreaktion stabil sein muss.<sup>388</sup> So kann über die Doppelbindung ein Polymerarm angelagert bzw. polymerisiert werden. Anschließend kann die Schutzgruppe entfernt und bspw. ein Bromomethylbenzolderivat hergestellt werden. An diesem Derivat können weiter aktive Kettenenden angreifen.<sup>389, 390</sup> In einer aktuellen Veröffentlichung wurde auch DPE in *para*-Position über ein Keton mit einem Adamantylrest verknüpft. Die sterische Hinderung der Adamantylgruppe verhindert dabei den Angriff eines aktiven DPE-funktionalisierten Kettenendes, während die elektronenziehende Wirkung des Ketons die Doppelbindung aktiviert. An dieser reagiert die aktive DPE-Spezies und es tritt der seltene Fall einer Dimerisierung von DPE ein. Die Ketone müssen nun nicht entschützt werden, sondern können direkt von sterisch weniger anspruchsvollen aktiven PS-Li bzw. P2VP-Li angegriffen werden.<sup>391</sup>

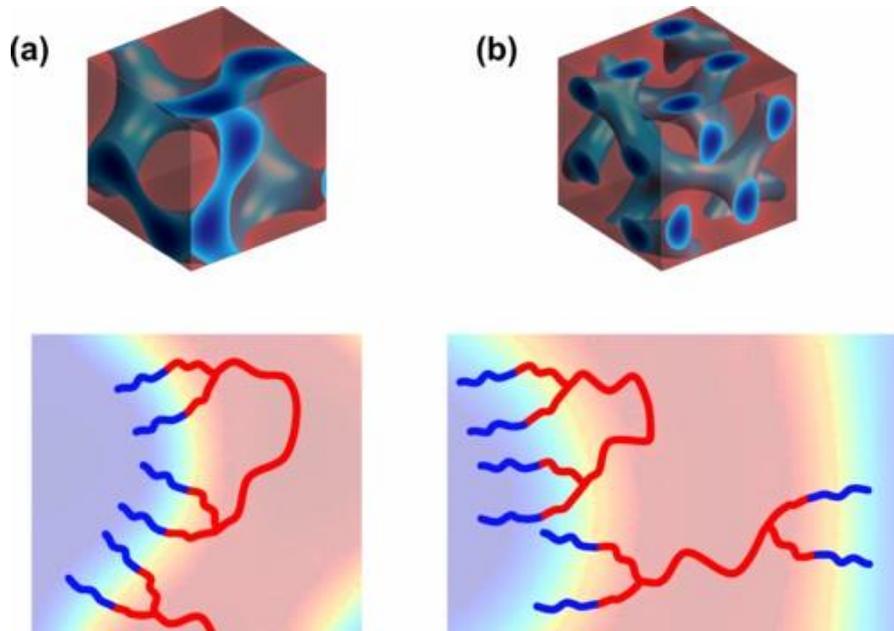
Wenn ein Mikroarmsternpolymer der Struktur A<sub>n</sub>B<sub>n</sub> mit einer hohen Armanzahl erhalten werden soll, kann ein quervernetzter Divinylbenzol-Kern in einem *in-out*-Ansatz eingesetzt werden. Nach der Polymerisation des A-Blocks wird DVB zugegeben und beide Doppelbindungen reagieren, wie schon bei den *arm-first*-Ansätzen beschrieben, statistisch. Anschließend wird das zweite Monomer B zugegeben. Da durch die hohe Vernetzungsdichte Probleme mit der Initiierung des zweiten Blocks auftreten können, wurde ein anderer Ansatz gewählt, um die Armanzahl beider Polymere gleichmäßig zu halten und die Analytik zu vereinfachen. Es wird die unterschiedliche Reaktivität der Doppelbindungen in DVB ausgenutzt, um dieses, wie schon in Abschnitt 2.3.4 beschrieben, linear zu polymerisieren. Das erhaltene A-PDVB-B-Polymer kann anschließend radikalisch zum A<sub>n</sub>B<sub>n</sub>-Stern quervernetzt werden.<sup>392</sup>

Die komplexen Sternstrukturen sind mittlerweile auch über kontrollierte radikalische Polymerisationsverfahren und *Click*-Chemie zugänglich. Über die Endfunktionalisierung eines aktiven anionischen Kettenendes mit einem Amin ist zusätzlich auch die nachfolgende Polymerisation von Peptiden möglich. Daher sind auch Sternstrukturen aus konventionellen Polymeren und Biopolymeren möglich.<sup>393</sup> Da im Rahmen dieser Arbeit die anionische Polymerisation behandelt wird, wird an dieser Stelle für mehr Informationen zur *Click*-Chemie und kontrollierter radikalischer Polymerisation auf die aktuelle Literatur verwiesen und im Folgenden H-förmige Polymere behandelt.<sup>394-401</sup>

## 2.4.7 H-förmige Polymere

Ein H-förmiges Polymer besteht aus einem zentralen linearen Polymer, dessen Enden mit je zwei Polymerarmen funktionalisiert sind. Dies erinnert im weitesten Sinne an den Buchstaben **H**, wodurch der Name zustande gekommen ist. Das Verhalten eines Homopolymers dieser Struktur befindet sich dabei zwischen einem 3- und 4-Armsternpolymer.<sup>402</sup> Wenn mehr als zwei Arme an den Kettenende angebracht sind, so wird dies auch als super-H-förmige Struktur oder bei kurzen Seitenarmen als pom-pom-Struktur (siehe **Abbildung 23**) bezeichnet.<sup>403</sup> Unterscheiden sich die äußeren Ketten, so wird ein  $A_2BC_2$ -Polymer erhalten und es wird von einer Janus-H-Struktur gesprochen.<sup>404</sup>

Wie schon bei Sternpolymeren beschrieben, können durch die Asymmetrie  $\tau$  der A-Ketten in  $(BA')_2A(A'B)_2$ -Strukturen mittels H-förmigen Blockcopolymeren komplexe gyroidale Strukturen gezielt hergestellt werden. Auch die einfachgyroidale Anordnung (siehe **Abbildung 28a**) kann durch die Einflussnahme auf die *packing frustration* stabilisiert werden. Hier ist anstelle von zwei ineinander liegenden Netzwerken im Doppelgyroid (**Abbildung 28b**) nur eine bikontinuierliche Struktur vorhanden.<sup>41</sup>



**Abbildung 28:** Einfach (a) und doppelt (b) gyroidale Anordnung von  $(BA')_2A(A'B)_2$  H-förmigen Sternblockcopolymeren. Durch eine *Creative Commons* Lizenz von PARK *et al.*<sup>41</sup> übernommen.

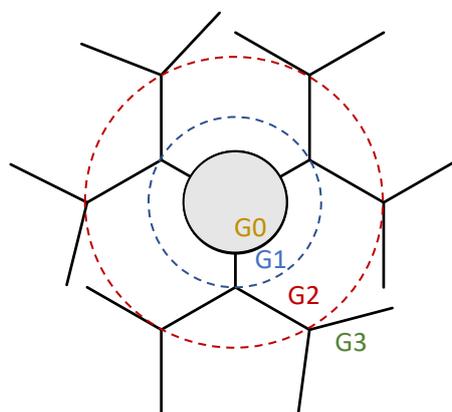
Eine der einfachsten und häufigsten Möglichkeiten zur Erzeugung von  $\alpha,\omega$ -substituierten Polymeren, ist die bereits erwähnte Verwendung von bifunktionellen Initiatoren wie Natriumnaphthalid. Um H-förmige Sternpolymer zu erhalten, können die bifunktionellen Polymere mit einem Überschuss

Trichlormethylsilan endfunktionalisiert werden. Das überschüssige Silan wird wie bei Mikroarmsternpolymeren durch Destillation entfernt und die bifunktionalisierten Polymerketten können erneut mit aktiven Polymerketten umgesetzt werden.<sup>405</sup> Super-H- und pom-pom-Polymere können über die Umsetzung von kurzen PI bzw. PB Endblöcken hergestellt werden. Zuerst wird eine ABA-Struktur mit sehr kurzkettingen Polydienen als A-Block synthetisiert. Anschließend kann die Doppelbindung des Diens epoxidiert oder hydrosilyliert werden. An dem Chlorsilan bzw. Epoxid kann nun ein aktives anionisches Kettenende angreifen.<sup>406</sup>

Wird ein H-förmiges Polymer aus einem anderen Blickwinkel betrachtet, so handelt es sich um zwei 3-Armsternpolymere, die an einem Arm verbunden sind. Daher können sie auch durch die Kupplung von diesen Sternpolymeren generiert werden.<sup>407</sup> Asymmetrische H-förmige Polymere werden sowohl über die Kupplung mit Chlorsilan oder Benzylbromiden, als auch über *TERMINI* auf DPE-Basis hergestellt.<sup>404</sup> Die dazu benötigten Reagenzien sind, wie die vorherigen Beispiele, schon aus der Synthese von asymmetrischen Sternpolymeren bekannt. Die Synthesemethode kann sehr einfach auf die komplexeren dendrimerartigen Polymere übertragen werden.

#### 2.4.8 Dendrimerartige Polymere

Bei dendrimerartigen Polymeren handelt es sich um definierte dreidimensionale Polymere. Der Name stammt vom griechischen *Déntro*, was übersetzt Baum bedeutet. Dies ist passend, da sich ein Dendrimer wie ein Baum vom Stamm in immer weitere Äste gabelt. Durch diese Verzweigungspunkte werden Schichten aufgebaut, die als Generationen bezeichnet werden. Der zentrale Kern bildet dabei die nullte Generation des Kerns. Jede weitere Schicht erhöht die Generation, wobei die Zahl der Verzweigungen, wie in **Abbildung 29** gezeigt, mit jeder Generation exponentiell steigt.



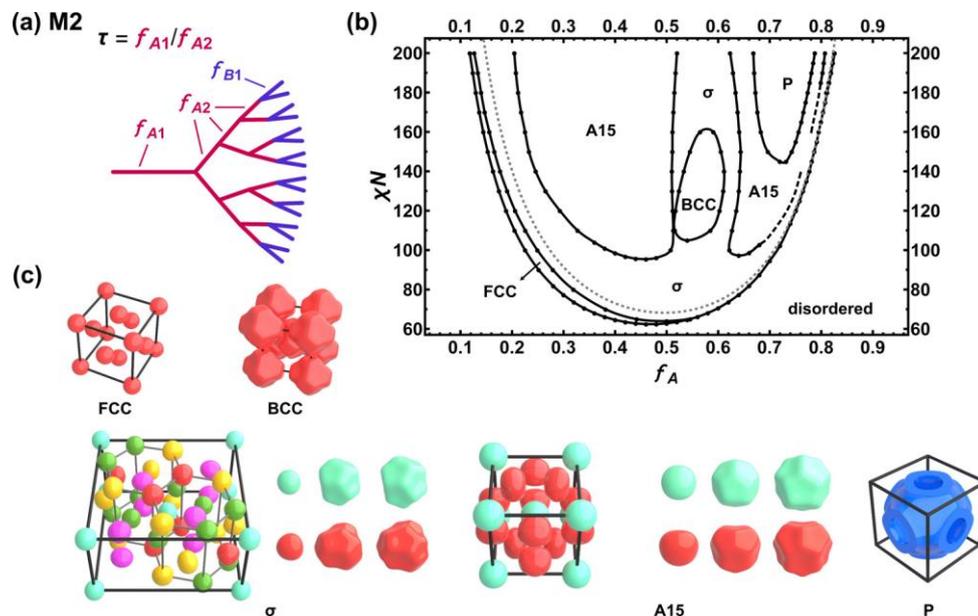
**Abbildung 29:** Schematische Darstellung eines Dendrimers mit farbiger Markierung der Generationen, startend mit der grau hinterlegten nullten Generation im Zentrum.

Um die Struktur einzuführen und abzugrenzen, muss jedoch zuerst die verwendete Begrifflichkeit geklärt werden. Es wird bei dreidimensionalen Strukturen zwischen niedermolekularen Kaskadenmolekülen mit bis zu zwei Generationen und einem Gewicht bis 1000 g/mol und größeren Dendrimeren höherer Molekulargewichte und Generationen unterschieden.<sup>408</sup> Erstere werden zwar von einigen Autoren schon als Polymere bezeichnet, beinhalten aber keine klassischen linearen Polymerketten. Im Vergleich dazu besitzen dendrimerartige Polymere eine Polymerkette zwischen den Verzweigungspunkten.<sup>409</sup> Wenn die Verknüpfungen wie bei einem Baum von einem zentralen Stamm ausgehen, wird von einem Dendron gesprochen. Bei den dendrimerartigen Strukturen ist dieser Stamm dagegen ein Sternpolymer, also selbst verknüpft. Je nach Autor werden die Strukturen auch als *CAYLEY-trees* (engl. CAYLEY-Bäume) oder DendriMACs beschrieben.<sup>410, 411</sup> Sie sind strukturell zwischen hochverzweigten Polymeren, *Graft*-Polymeren und Dendrimeren anzusiedeln und bestechen durch ihr hohes Maß an Ordnung.<sup>412, 413</sup>

Dendrimerartige Polymere werden als das Beispiel für eine unimolekulare Mizelle, also eine Mizelle aus nur einem Molekül, genannt. Dies liegt an der hohen Zahl an Verknüpfungspunkten pro Molekül und der schieren Größe des Polymers, welche schnell den Bereich mehrerer Millionen g/mol erreicht.<sup>414-417</sup> Bei der Betrachtung der Mikrostruktur muss beachtet werden, dass die inneren Arme gestreckter vorliegen als die äußeren.<sup>418</sup> Dies und der hohe Anteil an äußeren funktionellen Gruppen macht die dendrimerartigen Polymere äußerst interessant für biologischen Anwendungen im Bereich *drug delivery*.<sup>419</sup> Es wird erwartet, dass amphiphile dendrimerartige Polymere durch ihre Größe viel besser als Mikrocontainer oder -träger (engl. *microcarrier*) geeignet sind als klassische Dendrimere.<sup>420</sup> Daher ist auch ihre Anwendung als Nanoreaktoren spannend, da sie viel besser rezyklierbar sind als herkömmliche Tenside.<sup>417</sup> Allerdings kann sich die Form der gebildeten Mizelle durch die vielen Verknüpfungspunkte in der Polymerstruktur stark von der ihrer linearen Analoga unterscheiden.<sup>421</sup>

Durch ihre einzigartige Architektur unterscheiden sich dendrimerartige Polymere auch in der *bulk*-Morphologie stark von linearen Polymeren bzw. Mikroarmsternpolymeren. Dies liegt auch an der selbstorganisierten Phasenseparation der einzelnen Polymerblöcke auf Nanometerskala.<sup>422</sup> Um große sphärische Domänen zu erhalten, ist eine Krümmung der Grenzfläche notwendig. Dies kann, wie bei  $AB_n$ - bzw.  $A(A'B)_n$ -Sternpolymeren über architekturelle Asymmetrie erfolgen. Um dieses Konzept zu erweitern, eignet sich die Betrachtung von Dendronen, auch linear-dendritische Copolymere genannt.<sup>423, 424</sup> Durch den höheren Anteil an Verzweigungen steigt in Dendronen mit steigender Generation durch die Überbelegung der Grenzfläche die induzierte Krümmung.<sup>424, 425</sup> In der theoretischen Betrachtung kann durch die beliebige Anzahl an Verzweigungspunkten und Dendrimergenerationen eine Vielzahl an komplexen sphärischen Mikrophasen durch eine induzierte

spontane Krümmung der Grenzfläche stabilisiert werden.<sup>426, 427</sup> Diese sind für ein Dendron fünfter Generation in **Abbildung 30** dargestellt.

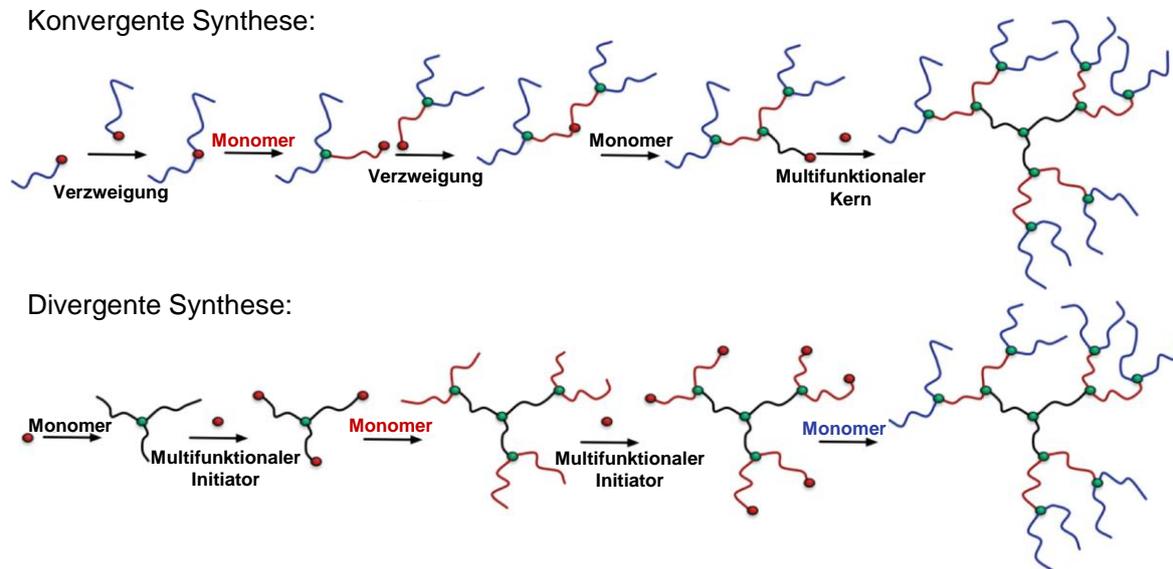


**Abbildung 30:** Berechnete Selbstanordnung eines Dendrons fünfter Generation (a). b) zeigt das Phasendiagramm und c) die jeweiligen Einheitszellen der Phasen. P ist hier der sogenannte *plumbers nightmare* (dt. Albtraum eines Klempners) Phase, welche einem doppelt primitiven Netzwerk der Punktgruppe  $Im\bar{3}m$  entspricht. Mit Genehmigung der *American Chemical Society*<sup>®</sup> verwendet.<sup>427</sup>

Es zeigt sich, dass für das in **Abbildung 30** berechnete Dendron bis auf die P-Phase nur sphärische Phasen bei hohen Volumenanteilen A erreicht werden. Für die Selbstanordnung wird eine starke Phasenseparation mit hohen  $\chi N > 60$  benötigt. Dabei sind hohe Polymerisationsgrade durch die wachsende Zahl an Polymerketten in jeder Generation jedoch schnell erreichbar.<sup>427</sup> Auch die Selbstanordnung von  $(ABC)_3$ -dendrimerartigen Polymeren wurde schon simuliert und mit den zugrundeliegenden ABC-Miktoarmsternpolymeren verglichen. Es wurden verschiedenste Muster erkannt und auf eine notwendige experimentelle Bestätigung verwiesen.<sup>428</sup>

Die Synthese von dendrimerartigen Polymeren wurde erstmals 1995 von SIX und GNANOU beschrieben.<sup>429</sup> Es gibt zwei grundsätzliche Strategien zur Herstellung von Dendrimeren bzw. dendrimerartigen Polymeren. Bei der konvergenten (zusammenlaufenden) Synthese wird bei den äußeren Generationen begonnen und diese durch wiederholende Reaktionen immer weiter verknüpft und abschließend der Kern vernetzt. Im Vergleich dazu kann bei der divergenten (auseinanderstrebenden) Route von einem multifunktionalen Initiator gestartet werden und durch wiederholte Verzweigungsreaktionen die folgenden Generationen gebildet werden.<sup>430</sup> Dabei kann entweder nach jeder Verzweigungsreaktion eine Polymerisation initiiert werden oder ein bereits

hergestellter funktionalisierter Polymerarm addiert werden. Beide Routen sind zur Veranschaulichung in **Abbildung 31** dargestellt.



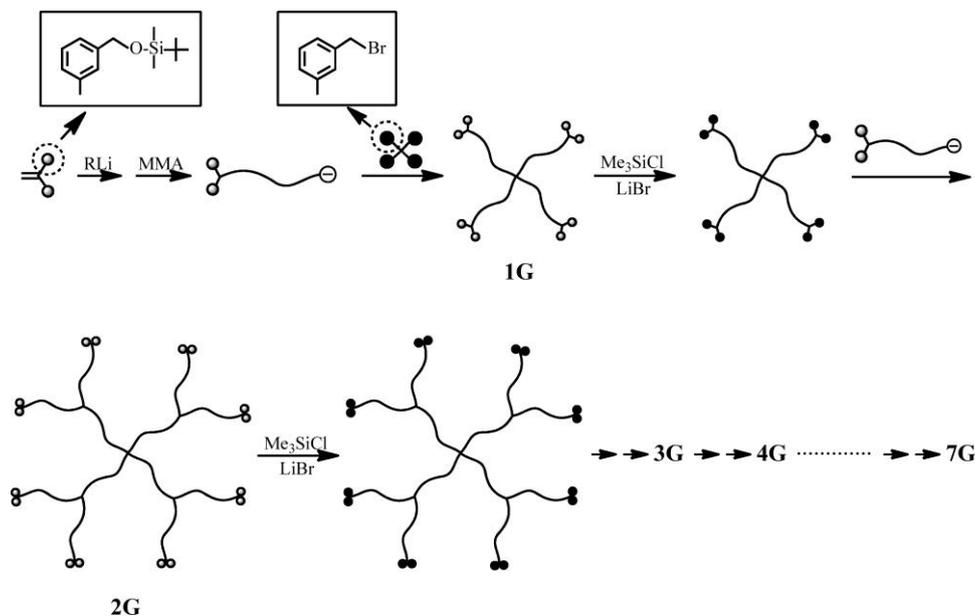
**Abbildung 31:** Schematische Darstellung der konvergenten und divergenten Dendrimer-synthese eines  $((C_2B)_2A)_3$ -dendrimerartigen Polymers. Bearbeitet und mit Genehmigung der *American Chemical Society*® verwendet.<sup>431</sup>

Um ein perfektes Polymer zu erzeugen, muss, unabhängig von der Syntheseroute, die Verknüpfungsreaktion vollständig ablaufen, um Fehlstellen zu vermeiden. Diese Fehler wären außerdem gerade bei höheren Dendrimergenerationen analytisch nicht mehr zu erkennen. Bspw. sinkt der aus Sternpolymeren bekannte Faktor  $g'$  mit jeder Generation und damit steigender Verzweigung, allerdings ist der Sollwert nur schwer ermittelbar.<sup>411</sup> Zur Analyse der Dendrimergeneration eignen sich die viskoelastischen Eigenschaften besser. Die Abhängigkeit dieser Eigenschaften von der Struktur ist hier für Homopolymere so gut, dass sie als Modell für höherverzweigte Systeme verwendet werden können.<sup>432</sup>

Zur divergenten Synthese mit der anionischen Polymerisation eignen sich multifunktionale Initiatoren sehr gut als Ausgangspunkt, um das zentrale Sternpolymer zu bilden. Durch die bekannte Endfunktionalisierung mit einem Chlorsilan kann aber nur eine zweite Dendrimergeneration angebunden werden.<sup>433</sup> Ein anderer Ansatz, welcher ebenfalls aus der Synthese von Stern- und H-förmigen Polymeren bekannt ist, ist die Herstellung einer  $PS_n$ -Sternpolymers mit einem Isopren-Oligomer am äußeren Kettenende. Die Doppelbindungen können mit Wasserstoffperoxid epoxidiert werden. Das Epoxid kann nun von einer aktiven  $PS-Li$  Spezies angegriffen werden, welche wiederum eine Isopren-Endfunktion trägt. Die Verzweigung kann wiederholt werden, bis die gewünschte

Dendrimergeneration erreicht ist. Allerdings erfolgt die Verzweigung am Kettenende nicht mit einer exakten Zahl an Polymerarmen, sondern aufgrund von statistischen Aspekten.<sup>415</sup>

Für die divergente Synthese dendrimerartiger Polymere auf Basis von Methacrylaten müssen wiederum Brommethylbenzole eingesetzt werden. Die Arbeitsgruppe HIRAO verwendet dabei zum Verzweigen einen iterativen Ansatz mit TBDMS-geschützten Di(4-hydroxymethylphenyl)ethylen. Das geschützte DPE dient als Ausgangspunkt für die Polymerisation von bspw. MMA. Dieses wird in einem *arm-first*-Ansatz mit einem Brommethylbenzol-Kern verknüpft. Anschließend wird die Schutzgruppe entfernt und das entstehende Hydroxid durch ein Bromid substituiert. An diesem kann die nächste Dendrimergeneration angreifen. So sind, wie in **Schema 11** gezeigt, bis zu sieben Generationen eines dendrimerartigen PMMAs synthetisiert worden.<sup>434-436</sup>



**Schema 11:** Synthese eines dendrimerartigen Polymers durch einen iterativen Ansatz nach Yoo *et al.* Mittels eines geschützten multifunktionalen Initiators (graue Punkte) wird ein endfunktionalisiertes PMMA hergestellt. Dieses aktive Polymer wird über einen Kern mittels Bromomethylbenzol (schwarze Punkte) verzweigt. Die Endfunktionen des erhaltenen Sternpolymers werden durch Trimethylchlorsilan ( $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ) und LiBr entschützt und bromiert. Anschließend kann ein weiteres aktives endfunktionalisiertes Polymer an den erhaltenen Bromomethylbenzolgruppen umgesetzt werden. Mit Genehmigung der *American Chemical Society*® verwendet.<sup>422</sup>

Um die stark sauren Bedingungen der Bromierung zu vermeiden, kann auf eine Funktionalisierung mit  $\alpha$ -Phenylacrylsäure zurückgegriffen werden und die anschließende Verzweigung an der Doppelbindung des entstehenden Acrylesters stattfinden.<sup>422</sup> Einen Nachteil stellt der benötigte Überschuss des linearen PMMA zur vollständigen Verzweigungsreaktion und die damit verbundene Reinigung nach jeder Iteration dar. Durch die unterschiedliche Löslichkeit können dendrimerartige und lineare Polymere sehr gut über ihr Fällungsverhalten voneinander getrennt werden. Bei

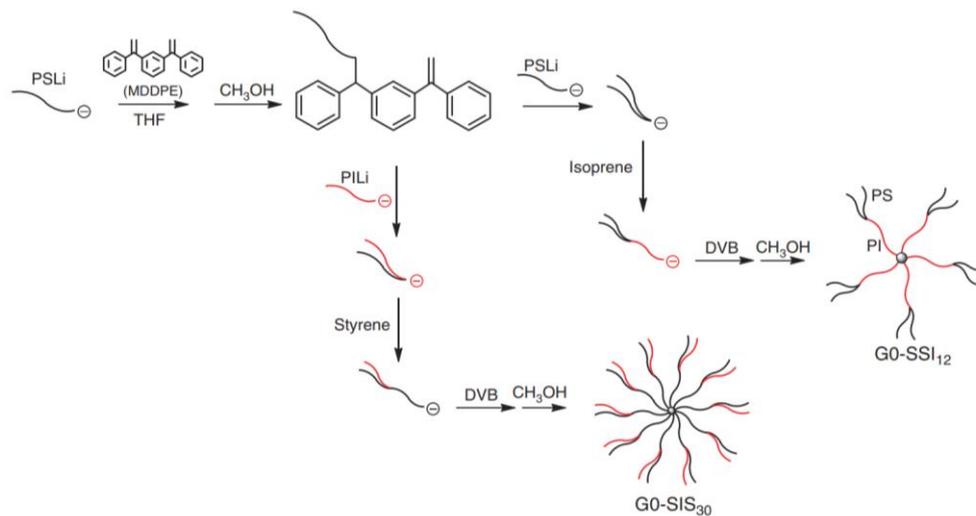
verschiedenen verzweigten Polymeren ist diese Methode zur Reinigung aufgrund des ähnlichen Löslichkeitsverhaltens schlechter geeignet.<sup>437</sup> Dies kann im Rahmen der Synthese bei auftretenden verzweigten Nebenprodukten zu einer praktischen Herausforderung werden.<sup>422</sup>

Die Aufreinigung ist unter Realbedingungen besonders bei der carbanionischen Polymerisation mit ihren hohen Reinheitsanforderungen ein entscheidender Faktor und geht oft mit einem hohen Arbeitsaufwand einher. Dies kann umgangen werden, wenn anstelle des aktiven Kettenendes ein Polymer mit Bromidendfunktion mit der Hydroxid-Zwischenstufe des Kerns einer WILLIAMSON-Ethersynthese unterzogen wird und die Generationen so miteinander verknüpft werden. Der von der Arbeitsgruppe HUTCHINGS beschriebene Ansatz ist dabei konvergent, ließe sich aber auch auf eine divergente Methode umstellen.<sup>411, 438</sup>

Für die divergente Route scheint der *TERMINI*-Ansatz der eleganteste Weg zu einem dendrimerartigen Polymer zu sein. Die aktiven Kettenenden eines *core-first*-Sternpolymers werden mit einem bifunktionellen Präinitiator endfunktionalisiert. MATMOUR und GNANOU beschreiben die Möglichkeit eines Halogen-Metall-Austauschs bei einem 4,4'-DibromodPE als *TERMINI*. Um Nebenreaktionen zu vermeiden, sollte es sich hier im Idealfall um ein oxyanionisches Kettenende handeln, welches nur an der Doppelbindung addieren kann und für Austauschreaktionen mit dem Halogenid zu unreaktiv ist. Dieses wird erst später von *s*-BuLi lithiiert und kann nun für ein erneutes Kettenwachstum sorgen.<sup>439</sup> Durch die oxyanionische Polymerisation können die harschen Bedingungen einer carbanionischen Reaktion umgangen werden. Als multifunktionaler Präinitiator kann ein Alkohol wie Pentaerythritol für ein Vierarmsternpolymer verwendet werden. Nach der Ringöffnungspolymerisation von Ethylenoxid wird am Kettenende wieder eine Alkoholfunktion erhalten. An dieser kann bspw. mit einem funktionellen Säurechlorid ein Ester gebildet werden und dabei die neuen Reaktionsstellen für die nächste Dendrimergeneration eingeführt werden.<sup>440</sup>

Eine weitere Möglichkeit in der anionischen Polymerisation ist wiederum das Ausnutzen der unterschiedlichen Reaktivität von 1,3-Di(phenylethenyl)benzol (DiDPE) als Inimer. Die Reaktivität der zweiten Doppelbindung ist nach der ersten Initiierung durch das konjugierte Elektronensystem in THF deutlich geringer. Es kann daher mit einem Äquivalent *s*-BuLi nur die erste DPE-Einheit initiiert werden. Durch die Zugabe dieses Inimers zum aktiven Kettenende eines Sternpolymers wird dann die zweite Doppelbindung angegriffen. Von beiden entstehenden Initiatoren kann nun die Polymerisation erneut initiiert werden. Durch Wiederholung dieser Prozedur wurden dendrimerartige Polymere bis zur fünften Generation erzeugt. Es muss allerdings stark auf die Verhinderung der möglichen Gelbildung durch polare Additive geachtet werden.<sup>441</sup>

Umgekehrt kann DiDPE auch zur konvergenten Synthese eines dendrimerartigen Polymers eingesetzt werden. Es wird zuerst gezielt eine Doppelbindung durch ein aktives Polymer umgesetzt und das aktive Kettenende terminiert. Dabei wird ein DPE-artiges Makromonomer erhalten. Anschließend wird die zweite Doppelbindung durch ein weiteres aktives Polymer angegriffen und in Folge weiteres Monomer zugegeben. Auch dieser Prozess kann für mehrere Generationen wiederholt werden.<sup>442</sup> Diese Synthesemöglichkeit ist in **Schema 12** gezeigt.



**Schema 12:** Synthese verschiedener dendrimerartiger Polymere zweiter Generation durch einen konvergenten Ansatz mit MDDPE (DiDPE) nach ZHANG und HE. Mit Genehmigung von *CSIRO Publishing*® verwendet.<sup>442</sup>

Neben der in **Schema 12** gezeigten Möglichkeit, kann zur konvergenten Synthese von dendrimerartigen Polymeren wieder auf die Chlorsilan-Chemie zurückgegriffen werden. Ein *para*-Chlordimethylsilylstyrol kann dabei zuerst am hochreaktiven Silan durch ein aktives Kettenende nukleophil angegriffen werden. Nach der Substitution des Chlors kann eine zweite Reaktion an der unreaktiveren Doppelbindung des Styrolmakromonomers erfolgen. Das entstehende aktive PS-Li Kettenende kann nun als Ausgangspunkt für eine erneute Polymerisation ausgenutzt werden. Anschließend kann entweder eine neue Dendrimergeneration durch die Wiederholung der Reaktionen am *para*-Chlordimethylstyrol initiiert werden, oder das Dendrimer wird durch einen Kern wie Trichlormethylsilan oder Tetrachlorsilan endverknüpft.<sup>443, 444</sup> Diese Methode wurde von RANGOU *et al.* zur Herstellung verschiedener PB-PI-PS Dendrimere zweiter Generation verwendet. Von diesen Terpolymeren wurde sogar als eines der wenigen dendrimerartigen Systeme die Mikrophasenseparation in Masse untersucht.<sup>445</sup>

Ein Problem bei *para*-Chlordimethylstyrol stellt die aufwendige Titration bei der Zugabe des zweiten Polymerblocks zum Styrolmakromonomer dar. Hier muss eine unkontrollierte Styrolpolymerisation

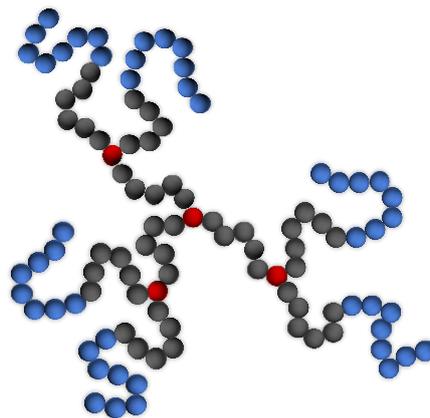
verhindert werden.<sup>412</sup> Besser ist allerdings wieder die Verwendung eines silylierten DPEs anstelle von Styrol aufgrund der sterischen Hinderung und der damit ausbleibenden Homopolymerisation. Die Synthese eines dendrimer-artigen Polymers kann dabei wie die Synthese eines Mikroarmsternpolymers in **Schema 10** erfolgen. Nach der letzten Polymerisation wird das aktive Kettenende allerdings nicht mit Methanol terminiert, sondern über ein Chlorsilan als Kern verknüpft.<sup>446</sup> Entsprechend kann die Hydrosilylierung auch erst nach der Verzweigungsreaktion an einer freien Doppelbindung durchgeführt werden. So kann diese Strategie auch für eine divergente Dendrimer-synthese eingesetzt werden.<sup>417</sup>

Abschließend bleibt zu erwähnen, dass sich zur Synthese von dendrimerartigen Polymeren neben der anionischen Polymerisation auch die ATRP eignet. Diese ist für weitere *Click*-Reaktionen zur Verzweigung bzw. Verknüpfung gut geeignet, da das am Kettenende erhaltene (Pseudo)halogenid gut in ein Azid umgewandelt werden kann. Dieses Azid kann anschließend mit einem Alkin *geclickt* werden.<sup>419, 430, 437, 447, 448</sup> Diese Art der Funktionalisierung ist bei der anionischen Polymerisation auch möglich, allerdings deutlich umständlicher.<sup>449</sup> Auch die Verwendung eines *TERMINI* in einem divergenten Ansatz ist hier aufgrund der geringeren Reinheitsanforderungen im Vergleich zur anionischen Polymerisation einfacher. Allerdings tritt an dieser Stelle wieder das Problem der möglichen Kopplung von zwei dendrimerartigen Radikalen auf. Diese ist aufgrund der Größe des Polymers und der Anzahl wachsender Kettenenden, sowohl inter- als auch intramolekular nur sehr schwer zu verhindern. Die Kopplungsprodukte können, wie bereits erwähnt, nur sehr schwer bestimmt und vom Hauptprodukt abgetrennt werden.<sup>450, 451</sup> Es können natürlich auch verschiedene Kettenwachstumspolymerisationen kombiniert werden, um ein dendrimerartiges Polymer herzustellen.<sup>452</sup>

Der aktuelle Forschungsschwerpunkt bei dendrimerartigen Polymeren liegt sehr stark auf deren Eigenschaften als Mizelle. Die Morphologie in *bulk* wird dagegen kaum beachtet. Außerdem sind zwar schon viele Synthesemethoden für diese Polymere entwickelt worden, es werden dabei jedoch in jeder Generation nur Homopolymere verknüpft. Dies wurde mit den folgenden Veröffentlichungen geändert.

### 3 Aufgabenstellung

Die vorherigen Kapitel haben das enorme wissenschaftliche Potenzial komplexer Polymerarchitekturen und deren Auswirkung auf die Mikrophasenseparation verdeutlicht. Wie in Kapitel 2.2 gezeigt, ist die gezielte Herstellung gyroidaler Morphologien durch lineare Blockcopolymerer nur sehr schwer zu erreichen. Gerade in der späteren Anwendung stellt der kleine Bereich des Volumenanteils für die Polymersegmente durch die Einflüsse der Prozessparameter auf den Wechselwirkungsparameter ein großes Problem dar. Dennoch bieten diese bikontinuierlichen Strukturen durch ihre definierte Form und Größe für spätere Anwendungen einige Vorteile aufgrund der fehlenden Orientierung einer Morphologie. Um diese bikontinuierlichen Strukturen in der Bulkphase zu erreichen, sollen über die lebende anionische Polymerisation dendrimerartige Blockcopolymerer hergestellt werden. Die Zielstruktur ist in **Abbildung 32** gezeigt.



**Abbildung 32:** Zielstruktur des dendrimerartigen Blockcopolymerer zweiter Generation für morphologische Untersuchungen.

Die Synthese ähnlicher dendrimerartiger Strukturen ist in Kapitel 2.4.8 ausführlich beschrieben. Weiterhin sind die Vor- und Nachteile der anionischen Polymerisation in Kapitel 2.3 dargestellt. Da die anionische Polymerisation von Styrol und Butadien in unpolaren Lösungsmitteln bei Raumtemperatur ohne Additive keine intrinsische Abbruchreaktion aufweist, wird sich für ein Blockcopolymeresystem aus diesen Monomeren entschieden. Dies bietet auch den Vorteil der Variabilität der Polymerisationsrichtung in der sequentiellen Blockcopolymerisation. Es kann sowohl aktives PS-Li das Monomer Butadien gleichmäßig initiieren als auch umgekehrt aktives PB-Li das Monomer Styrol. Die Selbstanordnung der dendrimerartigen Polymerstruktur soll dabei auch mit den Dichtefunktionen einer Monte Carlo Simulation verglichen werden. Hierzu wird auf die Polymere PS und PMMA ausgewichen, da diese aufgrund ihrer ähnlichen statistischen Monomerlängen eine geringere Komplexität in der Simulation aufweisen. Durch die Reaktivität der Monomere und der reaktiven Kettenenden kann hier nur der Übergang von aktiven PS-Li zu MMA erfolgen. Daher muss

hier zuerst ein geeignetes System bei der Verknüpfung der zweiten Dendrimergeneration gefunden werden.

Des Weiteren soll auch die Mikrophasenseparation von H- und Super-H-förmigen Blockcopolymeren untersucht werden. Durch die Anordnung eines zentralen, weichen Polydiens mit starren Polylactid-Armen können diese Polymere mit Polystyrol-*b*-Polybutadien-*b*-Polystyrol in der Anwendung als thermoplastisches Elastomer verglichen werden und der Einfluss der Morphologie auf die mechanischen Eigenschaften betrachtet werden. Durch Substitution des zu Beginn verwendeten Polyisoprens mit Polyfarnesen kann hier ein Werkstoff entwickelt werden, welcher vollständig aus biobasierten Rohstoffen besteht.

Ein zweiter Themenblock behandelt die Mikrophasenseparation in Anwesenheit von Additiven. Dabei soll zuerst die mögliche Anordnung von magnetischen FePt-Nanopartikeln in einer Blockcopolymer-Matrix untersucht werden. Da die Anordnung der Partikel in der Matrix wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben vom Verhältnis des Durchmessers der NP zur Domänengröße der BCP-Matrix abhängt, soll ein ultrahochmolekulares BCP synthetisiert werden. Hier eignet sich aufgrund der fehlenden Abbruchreaktion die anionische Polymerisation als Synthesemethode. Nach der Untersuchung der Anordnung durch Transmissionselektronenmikroskopie und Röntgenstreuung wird die magnetische Adressierbarkeit via bimodal magnetischer Rasterkraftmikroskopie betrachtet.

Weiterhin soll die Beeinflussung der Selbstanordnung eines BCPs durch andere Grenzflächen wie bspw. Cellulosefasern analysiert werden. Durch die Vielzahl der an der Celluloseoberfläche vorhandenen Hydroxygruppen stellt die Oberfläche eine sehr polare Umgebung dar. Diese Polarität sollte sich auf das Entmischungsverhalten eines amphiphilen Blockcopolymer auswirken. Gleichzeitig soll auch ein unpolares Modell-BCP in Hinsicht der Ausbildung der Morphologie an der polaren Oberfläche untersucht werden.

## 4 Kumulativer Teil

Im Folgenden werden ausgewählte Ergebnisse dargestellt, welche im Rahmen dieser Arbeit erzielt und publiziert wurden. Es wurde sich dabei der anionischen Polymerisation als Basis bedient, um maßgeschneiderte lineare und verzweigte Blockcopolymerarchitekturen zu synthetisieren. Die hergestellten Blockcopolymere wurden anschließend charakterisiert und hinsichtlich ihrer Selbstanordnung bzw. des Einflusses von Additiven auf die Selbstanordnung untersucht.

Die Abschnitte 4.1 bis 4.4 beinhalten dabei die Herstellung komplexer geordneter Polymerarchitekturen durch die anionische Polymerisation und deren Mikrophasenseparation in der *Bulk*-Phase. Während die mögliche Verwendung der generierten Strukturen als thermoplastisches Elastomer in Abschnitt 4.1 bis 4.3 nur angesprochen wird, sind in Abschnitt 4.4 die mechanischen Eigenschaften untersucht worden. Dabei werden die Ergebnisse der Zug-Dehnungsversuche mit der Morphologie der Werkstücke verglichen.

In Kapitel 4.5. und 4.6 werden lineare Blockcopolymere mit Additiven versehen und anschließend die Auswirkung auf die Morphologie betrachtet. In Kapitel 4.5 dienen Nanopartikel als Additiv und werden in der Polymermatrix angeordnet. Hingegen werden in Kapitel 4.6 Cellulosefasern zu den Blockcopolymeren zugegeben und deren Oberfläche wirkt sich auf die Strukturbildung der BCPs aus.

Die hier dargestellten Ergebnisse wurden von externen Gutachterinnen und Gutachtern im peer-review-Prozess begutachtet und anschließend in wissenschaftlichen Fachjournalen veröffentlicht.

## 4.1 Anionische Polymerisationsstrategien zur Synthese und Mikrophasen-separation von dendrimerartigen Blockcopolymeren

Diese Arbeit wurde im *European Polymer Journal* veröffentlicht.

Frank Hartmann, Bart-Jan Niebuur, Marcus Koch, Tobias Kraus, Markus Gallei,  
*Synthesis and microphase separation of dendrimer-like block copolymers by anionic polymerization strategies, European Polymer Journal* 187 (2023) 111894, DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2023.111894

Die *Supporting Information* ist elektronisch unter [doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.111894](https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.111894) verfügbar.

Verwendet ohne Genehmigung von Elsevier<sup>®</sup>, da als Autor das Recht auf nicht-kommerzielle Veröffentlichung besteht.<sup>453</sup>

Der Eigenanteil dieser Arbeit beträgt 65 %.

Erläuterung der Anteile der Mitautoren:

Frank Hartmann: Konzeptentwicklung, Synthese, Methodik, Analytik, Visualisierung, Verfassen der Publikation

Bart-Jan Niebuur: Methodik, Analytik

Marcus Koch: Analytik

Tobias Kraus: Überarbeitung der Publikation

Markus Gallei: Konzeptentwicklung, Projektleitung, Verfassen und Überarbeitung der Publikation

Die anionische Polymerisation wurde an Styrol und Butadien entwickelt. Blockcopolymeren aus diesen beiden Monomeren finden in thermoplastischen Elastomeren in diversesten Architekturen ihre Anwendung im industriellen Maßstab. Da bei den bereits beschriebenen SBS-Systemen meist eine zylindrische Morphologie erreicht wird, welche winkelabhängig in ihren mechanischen Eigenschaften variiert, soll der geringe Volumenbereich für eine gyroidale Anordnung durch Beeinflussung der Blockcopolymerarchitektur erweitert werden.

Bei diesem Projekt liegt die Synthese einer dendrimerartigen Struktur der Zusammensetzung  $((AB)_2B)_3$  via anionischer Polymerisation im Fokus. Bei der Synthese wird ein trifunktionaler Initiator durch einen Halogen-Metall-Austausch gebildet. An diesem wird die Polymerisation von Styrol initiiert und anschließend Trichloromethylsilan im Überschuss zur Endfunktionalisierung des entstandenen  $PS_3$ -Dreiarmpolymers zugegeben. Zu diesem Polymer wird nach Aufreinigung ein aktives  $PB-b-PS-Li$  Blockcopolymer gegeben um das dendrimerartige Polymer zu generieren. Das Blockcopolymer ist dazu mit drei Butadieneinheiten endfunktionalisiert, um den sterischen Anspruch des nukleophilen Angriffs am Silankern zu verringern.

Die drei erhaltenen dendrimerartigen Polymere mit unterschiedlichen Anteilen PS werden anschließend hinsichtlich ihrer Phasenseparation im *Bulk* untersucht. Dabei wird darauf geachtet, durch einen gleichbleibenden Polymerisationsgrad der B-Segmente erster und zweiter Generation, einen Einfluss der Asymmetrie auf die Morphologie zu verhindern und den reinen Einfluss der dendrimerartigen Struktur abzugreifen. Gleichzeitig wird ein Mikroarmsternpolymer  $(AB)_2B$  und ein H-förmiges Sternpolymer  $((AB)_2B)_2$  hergestellt und der Einfluss der zentralen Verknüpfung auf die Phasenseparation untersucht.

Es zeigte sich, dass das dendrimerartige BCP bei einem Volumenanteil von etwa 50 vol% zu einer viel stärkeren Krümmung der Grenzflächen der lamellaren Struktur führt, verglichen mit dem H-förmigen Sternpolymer und dem Mikroarmsternpolymer. Als der Anteil an PS, also am inneren Polymersegment B, auf etwa 70 vol% erhöht wurde, bildete sich eine zweiphasige Morphologie mit einer sphärischen und einer bikontinuierlichen Struktur. Leider konnte der exakte Einfluss der Architektur hier nicht bewiesen werden, da eine vollständige Aufreinigung des dendrimerartigen Polymers in diesem Fall nicht möglich war. Hingegen zeigte sich bei einer Erhöhung des Volumenanteils von PB auf etwa 70 vol% eine wurmartige Zylinderstruktur, die von der starken Krümmung der Grenzfläche hervorgerufen wird. Bei der wurmartigen Struktur handelt es sich um eine bikontinuierliche Phase, allerdings ist keine Fernordnung in eine Punktgruppe bei dieser Struktur erkennbar.



Contents lists available at ScienceDirect

European Polymer Journal

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


## Synthesis and microphase separation of dendrimer-like block copolymers by anionic polymerization strategies

 Frank Hartmann<sup>a</sup>, Bart-Jan Niebuur<sup>b</sup>, Marcus Koch<sup>b</sup>, Tobias Kraus<sup>b,c</sup>, Markus Gallei<sup>a,d,\*</sup>
<sup>a</sup> Chair in Polymer Chemistry, Saarland University, Campus C4 2, 66123 Saarbrücken, Germany

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

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

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

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

 Block copolymers  
Self-assembly  
Dendrimer-like polymers  
Microphase separation  
Polymer architectures

### ABSTRACT

Anionic polymerization for the preparation of polystyrene-*b*-polybutadiene is well-established and leads to thermoplastic elastomers on industrial scale. The classical ABA block copolymer (BCP) architecture and composition usually forms a cylindrical morphology in the bulk state. Their anisotropic mechanical properties are, however, unfavorable for many applications. The gyroid microphase is entirely isotropic, but it is only formed in a narrow compositional area of around 35 vol% of the minority polymer block. In the present study, a second-generation dendrimer-like block copolymer structure ((AB)<sub>2</sub>B)<sub>3</sub> is described. This BCP architecture is expected to show a higher curvature on the microphase boundaries, which leads to a larger morphological range for the gyroid phase. Three compositionally different polymers are synthesized by living anionic polymerization strategies and the resulting morphology is analyzed via transmission electron microscopy (TEM) and small angle X-ray scattering (SAXS). The dendrimer-like BCPs are compared to their less branched analogues, namely the asymmetric star polymers and H-shape stars. The expected influence of the dendrimer-like BCP architecture on the microphase separation is investigated paving the way to a promising synthetic platform for interesting mechanical and optical properties.

### 1. Introduction

Microphase separation of block copolymers (BCP) is a well-known and intensively studied field of research in polymer science. The self-assembly of BCPs into body centered cubic spheres, hexagonally packed cylinders or lamellae depends on the volume fraction, entropy and enthalpy of each polymer to minimize the interface interaction. MATSEN and BATES developed the mean-field phase diagram for symmetric AB BCPs, which depicts the morphology using the segregation term  $\chi N$  in dependence of the volume fraction, where  $\chi$  is the Flory-Huggins interaction parameter and  $N$  the degree of polymerization.[1].

The phase diagram for linear BCPs exhibits a symmetrical behavior for either a minority phase A in a matrix B or vice versa. For more complex BCPs the topological asymmetry leads to a curvature of the AB interphase, which results in an asymmetry of the phase diagram.[2] Within this context, the second most studied architecture is the ABA triblock copolymer system, which is used for commercially available thermoplastic elastomers.[3] Here, the midblock is a rubbery, low  $T_g$

polymer like polybutadiene (PB) and the endblock segments are glassy, featuring the high  $T_g$  polymer polystyrene (PS).[4] The triblock copolymer structure can form looped and bridged configurations throughout the phase separated domains, which has a huge influence on the mechanical behavior.[5] The competition between the resulting stretching energies in bridges and the reduction of interfaces of polymer segments results in a curvature of the interface, which can be explained by “Gaussian wedges”.[6] This enables the stabilization of more complex morphologies like the gyroid morphology even at smaller  $\chi N$ . [5] The Flory-Huggins parameter  $\chi$  can be reduced to an effective one when a gradient structure (taper) is introduced. In tapered structures the effective volume of the copolymer can be varied by adding additives like THF to a hydrocarbon solvent and therefore the morphology can be varied while keeping the molar composition constant.[7,8] This also leads to a change in the mechanical behavior for compositionally homogeneous polymers.[7].

By further expanding the structural asymmetry of BCPs from ABA to ABABA[9] structure to (AB)<sub>n</sub> star polymers[10] and furthermore to

\* Corresponding author at: Chair in Polymer Chemistry, Saarland University, Campus C4 2, 66123 Saarbrücken, Germany.  
E-mail address: [markus.gallei@uni-saarland.de](mailto:markus.gallei@uni-saarland.de) (M. Gallei).

<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.111894>

Received 19 December 2022; Received in revised form 30 January 2023; Accepted 7 February 2023

Available online 10 February 2023

0014-3057/© 2023 Elsevier Ltd. All rights reserved.

asymmetric miktoarm star polymers,[11] the deformation of phase boundaries can be expanded to more complex microstructures, like the “bricks & mortar” mesophase[12] or worm-like cylinders.[13] These 3D structures revealed an anisotropic high Young’s modulus and high elastic recovery of up to 2500 %.[12,14] To obtain an elastic material from BCP structures, it is necessary to generate discrete and physically cross-linked domains of block segments A in a continuous matrix of polymer B.[3].

In order to synthesize BCPs with a well-defined, complex architecture and tailored block lengths and compositions, controlled and living polymerization techniques like the anionic polymerization are commonly used. In 1962 MORTON et al.[15] generated a mixture of three- and four-arm PS stars via an arm-first route and  $\text{SiCl}_4$  as a core by means of anionic polymerization. The resulting mixture was caused by steric hindrance of four PS units at a silicon center which leads to incomplete substitution. This steric issue could be addressed by adding a polybutadiene chain-end functionalization in order to decrease the steric demand[16] or by using larger core-molecules.[17] Beside chlorosilanes, benzyl halides could be used, but major issues occurred due to observed side reactions.[18,19] On the other hand, arm-first synthesis strategies enable the characterization of each polymer arm, so the structure could be more easily analyzed. A drawback is the necessity for the used initiator to already carry the (protected) desired functional group for further terminal functionalization of the star polymer to BCP star polymers or more complex structures.[20].

A different approach to synthesize star polymers is the core-first method. Herein, the advantage is that the anionic chain end remains living after polymerization of the respective monomers. For well-defined three-arm star polymers, 1,1-diphenylethylene (DPE) derivatives can be used. QUIRK and TSAI developed a strategy based on 1,3,5-tris(1-phenylethenyl)benzene as a precursor for star polymers, which could be activated with *sec*-butyl lithium (*s*-BuLi).[21] The problem with this type of initiator is their strong aggregation behavior in hydrocarbon solvents. This could be circumvented by using Lewis bases like tetrahydrofuran (THF) as an additive. On the contrary, if the polymerization was performed in pure THF or different polar media, the initiation of styrene with this substituted diphenylhexyl lithium (DPH-Li) species would be too slow for a living polymerization. Besides, when dienes are used as a monomer, the microstructure of the polydiene would change to more vinylic side chains in polar media, resulting in a higher glass transition temperature and reduced stability towards chemical cross-linking reactions.[22,23] An alternative to using polar media is the separation of each DPE unit of the precursor via an internal ether[24] or amine[25] functionality. These functionalities suppress the delocalization of the anions and the initiators could be used without further additives in non-polar media. A second approach - without the more sophisticated synthesis of a three-functional DPE-derivative - is the initiation via a lithium-halide exchange reaction. A commercially available precursor like 1,3,5-tris(4-bromophenyl) benzene (TBB) could be used and activated with *s*-BuLi to produce a three-functional phenyl lithium-like initiator. Again, the aggregates in a hydrocarbon solvent have to be overcome by the addition of polar additives.[26] The solubility of the aggregates can be addressed by separation of the phenyl lithium initiation sites with ether bridges and by adding a hydrophobic pentadecyl moiety to the aromatic ring system.[27].

The analysis of these core-first star polymers is more difficult than the arm-first ones. In 1959, ZIMM and KILB[28] considered the behavior of polymers in solution. Especially, they analyzed the difference in viscosity of linear and branched homopolymers. They calculated that the factor  $g'$  as the ratio of the intrinsic viscosity of a branched polymer  $[\eta]_b$  and a linear polymer  $[\eta]_l$  with the same molecular weight is equal to 0.907 for three-arm star polymers.

$$g' = \frac{[\eta]_b}{[\eta]_l}$$

When more branching points are added to the polymer, the intrinsic viscosity, and therefore the factor  $g'$ , is further decreased. Especially for dendrimer-like polymers  $g'$  decreases tremendously with every generation.[29,30] These structures are also referred to as DendriMACs[31] or Cayley trees[32] by other research groups and these polymers differ from dendrimers in the common sense by having polymer-chains between each branching point. The first successful synthesis of this type of polymers was reported by SIX and GNANOU in 1995, who polymerized ethylene oxide in a divergent way starting from a three-functional core molecule. In an iterative methodology the authors end-capped the polymer arms with a ketal-protected diol, deprotected the hydroxy-function and started a new polymerization after activation of these initiation sites.[33] The coupling agent used was later described as TERMINI, because it first terminated the living chains, which later could be used for initiation. For the polymerization of vinylic monomers, a combination of benzyl halides and at least two DPE units are used as a TERMINI and allow the one-pot synthesis of many dendritic generations.[34–36].

An arm-first divergent synthetic route necessitates an initiator with protected coupling sites. After each polymerization the protective groups can be transformed and coupled with the next polymer generation. HIRAO et al. polymerized up to seven dendritic generations of PMMA with this approach.[37] When copolymers with a dendrimer-like structure are produced, mostly homopolymers are prepared for each arm in literature, even when copolymers are produced.[31,38–45] Regarding the self-assembly of miktoarm star polymers it is known that crowding effects at the junction point lead to a stretching of the polymers and a curvature of the resulting morphology.[46] This energetical effect could be avoided when identical polymers are connected at the branching points and BCPs are used for the dendritic arms.

To generate second-generation dendrimer-like polymers coupling agents which are commonly used for asymmetric star polymers or H-shaped polymers could be utilized. One strategy is the usage of a functionalized DPE species like 4-bromomethyl-DPE. As DPE does not homopolymerize, it is first used to connect one polymer arm to the halogenated side of the benzyl ring. Afterwards, a second arm can attack the DPE and the addition of a monomer could produce the third arm.[47] The most common approach for linking is again the usage of chlorosilanes. When a huge excess of the silane is added to the living anions, predominantly-one chlorine atom is substituted and a polymer with a chlorosilane endcap is produced. The chlorosilane can be subsequently attacked by a living polymer.[48] For further interest in different polymer architectures, readers are referred to available and recommended review articles in this field.[49–59].

As a step towards a TPE, in this work, we will describe the synthesis and self-assembly of a second-generation dendrimer-like polystyrene-*b*-polybutadiene BCP  $(\text{BS})_2\text{S}_3$  via a divergent core-first route by anionic polymerization, as schematically displayed in Fig. 1. The central three-arm PS core is polymerized with TBB as an initiator and functionalized with methyl trichlorosilane. The second dendritic generation is polymerized separately and the purified core is added for linkage later. Three different polymer compositions and their corresponding microphase separation is analyzed and compared to an asymmetric miktoarm star block copolymer  $(\text{BS})_2\text{S}$ .

## 2. Experimental section

### 2.1. Materials

Solvents and reagents were purchased from Fisher Scientific, Sigma-Aldrich, and TCI chemicals are used as received unless otherwise stated. THF and cyclohexane used for polymer synthesis were dried with diphenyl hexyllithium (DPHLi) and freshly cryo-transferred prior to use. Styrene and butadiene were dried over calcium hydride and di-*n*-butyl magnesium and stored in a glovebox at  $-20^\circ\text{C}$ . Methyl trichlorosilane ( $\text{MeSiCl}_3$ ) was dried over calcium hydride and stored in a glovebox at

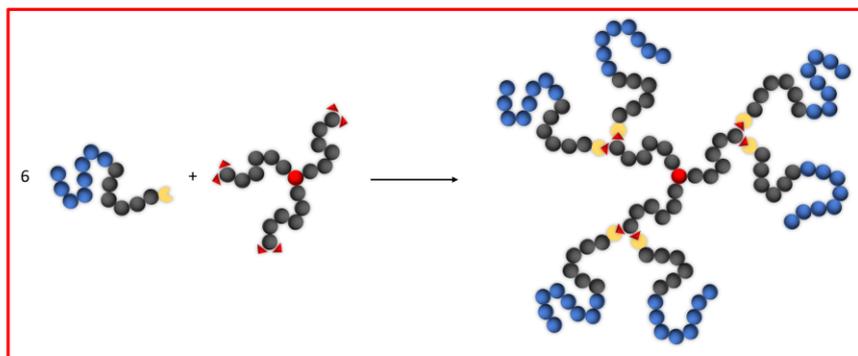


Fig. 1. Divergent linking procedure of an active block copolymer to a functionalized three-arm star polymer to get the desired second-generation dendrimer-like block copolymer.

–20 °C. 1,3,5-Tris(4-bromophenyl) benzene (TBB) was cleaned by sublimation. Methanol used during synthesis was dried over molecular sieve (pore size 3 Å), cryo-transferred and stored in a glovebox.

### 3. Methods

Standard size-exclusion chromatography (SEC) was performed with a PSS SECcurity<sup>2</sup> system composed of a 1260 IsoPumpG7110B (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA), a 1260 VW-detector G7162A at 270 nm (Agilent Technologies) and a 1260 RI-detector G7114A at 30 °C (Agilent Technologies), with THF as mobile phase (flow rate 1 mL min<sup>-1</sup>) on a SDV column set (SDV 10<sup>3</sup>, SDV 10<sup>5</sup>, SDV 10<sup>6</sup>) from PSS (Polymer Standard Service, Mainz, Germany). Calibration was carried out using PS standards (from PSS). For data acquisition and evaluation of the measurements, PSS WinGPC® UniChrom 8.2 was used. Multi-Angle Laser Light Scattering (MALLS) was measured by an SLD 7100 detector from PSS on the same SEC system. For viscosity measurement a different SEC equipment, consisting of a Waters 515 pump (Waters Co, Milford, MA, USA) with THF as eluent at 1 mL min<sup>-1</sup>, a SDV column set (2x SDV 10<sup>3</sup> Å and SDV 10<sup>5</sup> Å) from PSS, a Shodex 101 RI detector (Showa Denko KK, Tokyo, Japan) and a PSS DVD 1260 viscosity detector was used. Calibration was also carried out using polystyrene standards from PSS. Differential scanning calorimetry (DSC) was carried out using a NETZSCH DSC 214 Polyma (Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb, Germany) with a heating rate of 10 K min<sup>-1</sup> and nitrogen as both protective and purge gas in flow rates of 60 mL min<sup>-1</sup> and 40 mL min<sup>-1</sup>, respectively. Thermogravimetric analysis (TGA) was conducted on a NETZSCH TG Libra with nitrogen flow of 20 mL min<sup>-1</sup> and heating rate of 10 K min<sup>-1</sup>. Both TGA and DSC data were evaluated using NETZSCH Proteus Thermal Analysis 8.0.1. Nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were recorded on a Bruker Avance II 400 spectrometer (Bruker Co, Billerica, MA, USA) with a 9.4 T Ultrashield Plus Magnet, a BBFO probe, and referenced by using the solvent signals.[60] For processing and evaluation of the spectra MestReNova 14.2.0 (MestReLab Research S.L., Santiago de Compostela, Spain) was used. Small-angle X-ray scattering (SAXS) experiments were performed on a Xeuss 2.0 system (Xenocs SAS, Grenoble, France). A Copper K<sub>α</sub> X-ray source (wavelength  $\lambda = 0.154$  nm) was used as the incident beam, collimated and focused on the sample with a spot size of 0.25 mm<sup>2</sup>. 2D scattering intensity patterns were recorded using a Pilatus 300 K detector with pixel sizes of 172 × 172  $\mu\text{m}^2$ . The detector was located at a sample-detector distance of ~ 2500 mm and calibrated using a silver behenate standard. All samples were measured for 3600 s. As no signs of anisotropic scattering were observed, the scattering patterns were azimuthally averaged to obtain the scattered intensity  $I(q)$ , with  $q$  being the momentum transfer given by  $q = 4\pi \times \sin(\theta/2)/\lambda$ , with  $\theta$  the scattering angle. Ultrathin sections

(40 nm) were prepared with an ultramicrotome (Reichert Ultracut by Leica Microsystems, Wetzlar, Germany) and placed on a copper grid. The samples were stained with osmium tetroxide for 2 to 5 min of vapor exposition before imaging. Images were obtained using a JEOL JEM-2100 LaB<sub>6</sub> electron microscope (JEOL Ltd. Tokyo, Japan) with 200 kV acceleration voltage; 0.14 nm line resolution and a Gatan Orius SC1000 camera (Gatan Inc. Pleasanton, CA, USA) in the brightfield mode. Lamellar repeating distances were measured as an arithmetic average of at least twenty distances with ImageJ 1.53 k (NIH, USA).

#### 3.1. Synthesis

##### 3.1.1. Exemplary Synthesis of the S<sub>3</sub> core C1 (61.5 kDa; $D = 1.14$ )

In a glovebox 8.5 mg TBB (16  $\mu\text{mol}$ ) were dissolved in THF. At room temperature 150  $\mu\text{L}$  *s*-BuLi (1.4 M; 210  $\mu\text{mol}$ ) were added to prepare the three-functional initiator. The generated side product 2-bromobutane was quenched with a second aliquot of 150  $\mu\text{L}$  *s*-BuLi (1.4 M; 210  $\mu\text{mol}$ ) after 10 min. After another 10 min waiting time the solution was cooled to –78 °C and 1.10 mL styrene (1.00 g; 9.60 mmol) were added. After an hour of stirring at –78 °C, a small sample of the green solution was taken for further analyses and terminated by the addition of degassed methanol. 50  $\mu\text{L}$  MeSiCl<sub>3</sub> (425  $\mu\text{mol}$ ) were added to the active polymer chains for end-capping reactions. The polymer was purified by evaporating the solvent and side products in vacuum at room temperature. Dry toluene was added and distilled three times for further purification of the core polymer. The polymer was dissolved in 20 mL dry cyclohexane for the synthesis of the second-generation dendrimer-like polymer.

SEC (vs PS):  $M_n = 61\,500$  g mol<sup>-1</sup>;  $M_w = 70\,400$  g mol<sup>-1</sup>;  $D = 1.14$ .

##### 3.1.2. Exemplary synthesis of ((BS)<sub>2</sub>S)<sub>3</sub> ((38-b-25)<sub>2</sub>25)<sub>3</sub> kDa

In a glovebox, 15.9  $\mu\text{L}$  THF (1 M in cyclohexane; 15.9  $\mu\text{mol}$ ) and 5.90 mL butadiene (15 w% in hexane; 11.1 mmol) were dissolved in about 25 mL cyclohexane at 40 °C. The fast addition of 12.3  $\mu\text{L}$  *s*-BuLi (1.3 M; 15.9  $\mu\text{mol}$ ) started the polymerization. After 20 h a sample of the colorless solution was taken and quenched with methanol. 0.44 mL styrene (3.8 mmol) were added to produce the block copolymer. After another 20 h, 25.0  $\mu\text{L}$  butadiene (15 w% in hexane; 47.7  $\mu\text{mol}$ ) were added as an endcap and the yellow color of the active PS chains immediately disappeared. Another sample was taken and quenched by adding a drop of methanol. 10.0 mL of the S<sub>3</sub> star polymer solution were added and after five days the remaining excess of living chain ends were terminated with methanol. The dendrimer-like polymer was purified by precipitation with 2-propanol from its THF solution and dried in vacuo. (Yield: 40 mg).

SEC (vs PS):  $M_n = 390\,000$  g mol<sup>-1</sup>;  $M_w = 448\,000$  g mol<sup>-1</sup>;  $D = 1.15$ .

## 4. Results and discussion

### 4.1. Polymerization

A divergent core-first strategy was developed for the synthesis of the dendrimer-like BCP. For this purpose, a three-arm polystyrene (PS) star polymer was synthesized and end-functionalized with an excess of  $\text{MeSiCl}_3$  rendering a  $\text{S}_3$  core. In a second step, an active PB-*b*-PS BCP was synthesized and linked to the  $\text{S}_3$  core. This synthetic route is given in Scheme 1.

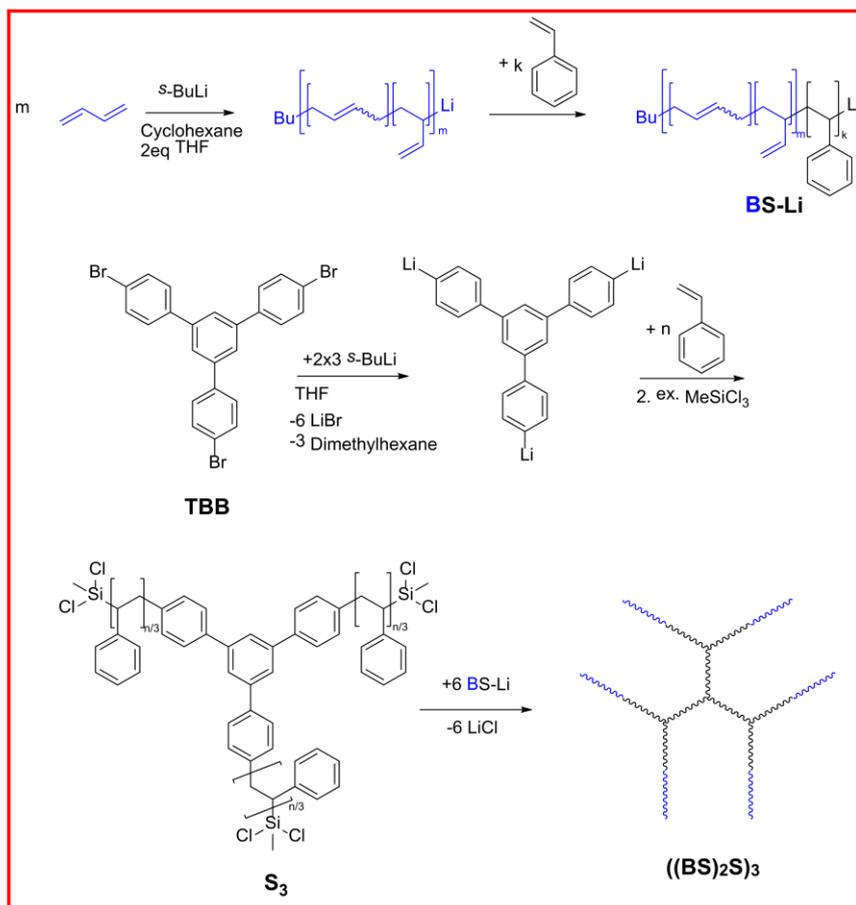
While the chlorosilane linking reaction was previously described for the PB-*b*-PS active chains,<sup>[15,48]</sup> the core-first strategy is more challenging regarding the synthesis: the pre-initiator 1,3,5-tris(4-bromophenyl) benzene (TBB) was chosen because it is commercially available in comparison to the DPE-based alternatives<sup>[21,24,25]</sup>, as previously mentioned. The reproduction of core-first polymerization from MATMOUR et al.<sup>[26]</sup> in toluene with lithium-2-methoxyethoxide (LiOEM) was also performed, but led to rather high dispersity index values of the resulting polymers. This is assumed to be a problem of the purification of LiOEM, which is needed as an additive to break or change the aggregates. The change to THF as a solvent without further additives rendered the desired star polymers C1 and C2 with a dispersity between

1.14 and 1.22, respectively. The characteristics of C1 and C2 are given in Table 1. In order to achieve a halogen-metal exchange and the desired uniform initiation, it was necessary to add a huge excess of *s*-BuLi. The low half-life period of the active *s*-BuLi species in THF<sup>[61]</sup> has to be considered in two *s*-BuLi addition steps to produce the star initiator and quench the side product 2-bromobutane to 3,4-dimethylhexane. The reactivity of phenyl lithium initiator is too low to react with the remaining 2-bromobutane, but on the other side active polystyryl lithium would be terminated in the presence of 2-bromobutane leading to asymmetric star structures. Moreover, the half-life of *s*-BuLi in the presence of THF is too low for a complete halogen-metal exchange and termination of 2-bromobutane in a one-step addition scenario.<sup>[61]</sup>

**Table 1**  
Characterization of the  $\text{S}_3$  polystyrene star polymers.

	$M_n(\text{vs PS})$ [kg mol <sup>-1</sup> ] <sup>a</sup>	$\bar{D}$	$M_n(\text{SEC-MALLS})$ [kg mol <sup>-1</sup> ] <sup>a</sup>	$M_n(\text{Visco})$ [kg mol <sup>-1</sup> ] <sup>a</sup>	$g'$
C1	61.5	1.14	71.6 <sup>b</sup>	77.2	0.78
C2	169	1.22	203 <sup>c</sup>	198	0.84
L1	19.8	1.02	–	–	–

a) SEC in THF; b)  $dn/dc = 0.166$ ; c)  $dn/dc = 0.155$ .



**Scheme 1.** Anionic polymerization of the dendrimer-like block copolymer  $((\text{BS})_2\text{S})_3$  via a core-first divergent strategy.

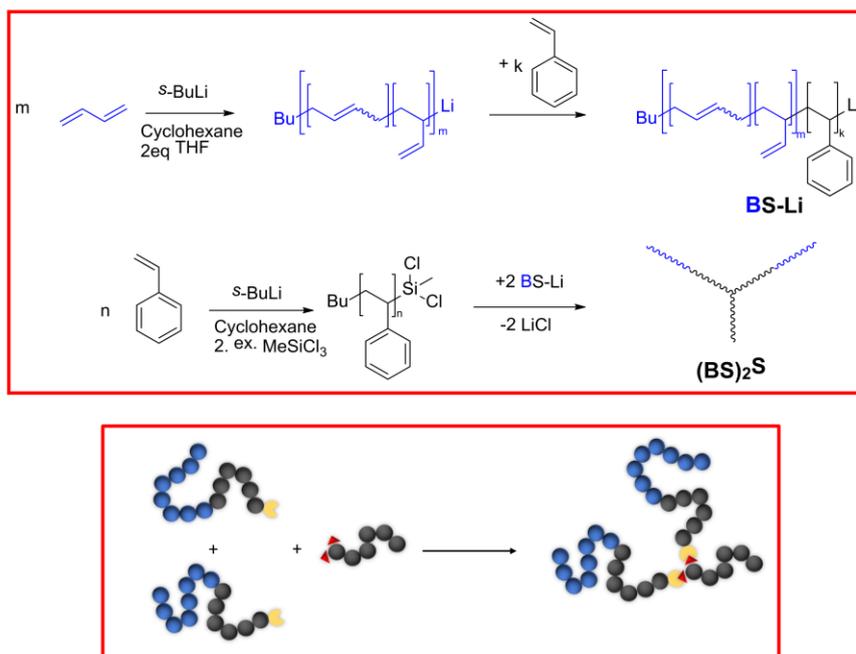
Two  $S_3$  star polymers with different molecular weights were produced and end-capped with an excess of 9 eq trichloromethylsilane to TBB. This reaction is given as preparation of the  $S_3$ -star in Scheme 1. The polymers were analyzed via standard SEC vs linear PS standard, via SEC-MALLS and via viscosimetry (Visco) and no difference was detected before and after the addition of chlorosilanes. Therefore, no undesired inter- or intramolecular cross-linking reaction was observed. The results are compiled in Table 1. To prove the branching reaction was successful, a linear polystyrene (L1) was prepared as a precursor for the preparation of an asymmetric star polymer  $(BS)_2S$ . This strategy is shown in Scheme 2.

The star polymers exhibit a lower molecular weight in the SEC experiment against PS as standard than from light scattering. This agrees with the literature for branched polymers with a smaller radius of gyration than their linear equivalents.[16,62] The results from viscosimetry and LS are in good agreement to each other, while deviations only appear for the SEC with PS as linear standards. The factor  $g'$  is rather low compared to the calculation from  $Z_{MM}$  and  $K_{LB}$  of 0.907[28] for three-arm star polymers, but it agrees with the determination from MATMOUR et al.[26] with 0.805. Lower intrinsic viscosity is usually addressed to a higher branching, but the initiator used should not be able to produce polymers with more branching points or a higher number of polymer arms. To check the reliability of the viscosimetric measurements, two  $PS_3$  star polymers were synthesized via an arm-first route. For this purpose, styrene was polymerized by means of anionic polymerization in cyclohexane and three equivalents of butadiene per initiator were added to reduce the steric demands at the chain ends. A sample of the polymer was taken and analyzed via SEC. An amount of 0.23 equivalents of  $MeSiCl_3$  with respect to the initiator  $s-BuLi$  were added to the active anionic chain-ends. The resulting elongated three arm star polymer was purified by precipitation and analyzed via SEC and SEC-coupled with viscosimetry. The  $S_3$  stars possess a molecular weight of  $8.9 \text{ kg mol}^{-1}$  and  $22.4 \text{ kg mol}^{-1}$  per arm and a  $g'$  factor of 0.83 and 0.84, respectively.

This is comparable to the parameters found by core-first polymerization in Table 1. The SEC diagrams are given in Figure S10 and S11 in the Supporting Information. In conclusion to the synthesis, the core-first polymerization of a  $S_3$  core with a molar mass of about  $24 \text{ kg mol}^{-1}$  for C1 and about  $68 \text{ kg mol}^{-1}$  for C2 for each arm was successful.

The PB-*b*-PS BCP for the preparation of the second generation of the dendrimer-like BPC were prepared by conventional anionic polymerization by subsequent monomer addition, which is shown in Scheme 1 in blue. The second block segment consisted of polystyrene, which was subsequently linked to the  $S_3$  polystyrene core. It is known that the styrene propagates much faster than butadiene when conducting the polymerization in non-polar solvents like cyclohexane.[63] However, a slow cross-over reaction from active polybutadiene chains to styrene monomer leads to the formation of so-called tapered BCPs, where butadiene is polymerized first in a mixture of both monomers.[64,65] The disadvantage of this procedure is that no analytical data of the first block and the tapered segment can be collected with a gradient structure of both polymers. When polymerizing butadiene as a first segment via sequential block copolymerization, the slow cross-over reaction to styrene can result in a higher dispersity than for usual anionic polymerization.[66] Therefore, small amounts of a Lewis base like THF is added to accelerate the reaction via disruption of the alkyl lithium aggregates.[8,67,68] The addition of THF also leads to an increase of the 1,2-microstructure content of polybutadiene[22] to about 14 %, which was determined by  $^1H$  NMR spectroscopy. The spectrum is shown in Figure S1 in the Supporting Information.

After the polymerization of styrene, a small amount of butadiene was added to convert the growing PS-Li chain ends into PB-Li in order to reduce the steric demands in the subsequent coupling reaction.[69] The dried core macromolecule was added in deficit to maximize the coupling efficiency by the incoming BCP living arms. The reaction time was extended to five days to overcome steric hindrance - and therefore retardation of polymerization - within the large polymer structure. Even



**Scheme 2.** Anionic polymerization of the asymmetric star block copolymer  $(BS)_2S$  via chlorosilane strategy.  $SiCl_2$ -capped PS is added to active PB-*b*-PS-Li for linking reaction.

though the reaction of chlorosilanes can be considered to be fast, the steric demands and the entanglement of the core molecules have to be considered. In order to purify the dendrimer-like block copolymer from the excess of the BCP, the raw product was fractionated by precipitation steps with 2-propanol from its THF solution. The SEC diagrams of the polymerization steps and the purified products are shown in Fig. 2.

From the SEC traces it could be concluded, that the raw coupling product featured a tetramodal distribution with the BCP as the main product. There was no residual star polymer left. The next molar mass distribution, marked with an A, is located at more than double the molar mass of the BCP and is therefore presumably not an oxygen termination product. It is more likely the three-arm star polymer from remaining  $\text{MeSiCl}_3$  of the  $\text{S}_3$  core functionalization, or the asymmetric star polymer from linear side product in the  $\text{S}_3$  core synthesis. Peak B with an even higher molecular weight could be the result of a missing arm in the core-first star polymer synthesis. The remaining two-arm structure would lead to an H-shape star copolymer with four BCP arms. The corresponding polymer could be separated by precipitation (Experimental Section) and the resulting SEC data in blue revealed a shoulder of peak A and a small amount of the residual BCP. The impurity of the 3-arm star core molecule with a 2-arm linear core, which will lead to an H-shape star copolymer, could be a factor in the low  $g'$  value in the viscosimetry data. The last peak C featuring the highest apparent molar mass marks the desired second-generation dendrimer-like BCP structure. The orange graph of the fractionation shows only a small shoulder of peak B. The mass ratio of this shoulder of B is smaller than it appears in Fig. 2. The depicted RI detector is sensitive to the molar ratio and overestimates the ratio of smaller polymers.

The analytical data of the three synthesized dendrimer-like polymers (D), the side product (SP) and the asymmetric star polymer (A) are compiled in Table 2.

The SEC curves and the  $^1\text{H}$  NMR spectra of all synthesized polymers are shown in the supporting information.

#### 4.2. Morphology

The morphology of the dendrimer D3 ( $((\text{B}^{25}\text{S}^{10})_2\text{S}^{68})_3$ ) was examined because it is chronologically the first synthesized polymer of this type. The glass transition temperature of PB at  $-92.4$  °C and of PS at  $105.4$  °C, as determined by DSC measurements (Figure S5), was in the expected range for both polymers and gave a first hint for a microphase separation of the underlying polymers. The corresponding TEM images and the SAXS data further prove a microphase separation of these novel BCPs, as can be concluded from Fig. 3.

The TEM images of sample D3 (Fig. 3A-D) show an unusual morphology with two different types of structures on large length scales. The first main structure in Fig. 3C shows a spherical morphology of dark-colored polybutadiene in a light-colored matrix of polystyrene. In Fig. 3D, light PS cylinders in a dark PB matrix without a hexagonal packing is observed. The most commonly observed picture is a mixture of both phases, which is shown in Fig. 3A and 3B. The total weight fraction 72 w% of PS should always lead to a light polystyrene matrix and for linear BCP a hexagonally packed cylindrical structure would be expected, but the architecture of the dendrimer-like block copolymer probably disturbs hexagonal packing and prefers a bicontinuous structure.

To exclude effects stemming from BCP film preparation, the annealing procedure was changed and investigated. Chloroform was used as a solvent during the solvent annealing process. Moreover, the annealing time was extended from 3 days to 7 days at  $130$  °C. In conclusion from these experiments, the resulting morphology is not affected by the different used preparation protocols revealing a spherical morphology of dark PB in light PS matrix (Fig. 3A-D) and light cylindrical PS in a dark PB matrix. The TEM images are shown in Figure S12 in the supporting information. The corresponding SAXS pattern shows distinct Bragg reflections, which point to an ordered structure. A clear primary Bragg is observed at  $\sim 0.0086$   $\text{\AA}^{-1}$  ( $q_{0,a}$ ) with a secondary reflection located at  $\sqrt{3}q_{0,a}$ , which corresponds to a hexagonal structure with a repeat distance of  $2\pi/q_{0,a} \approx 73$  nm.[70] This structure consists

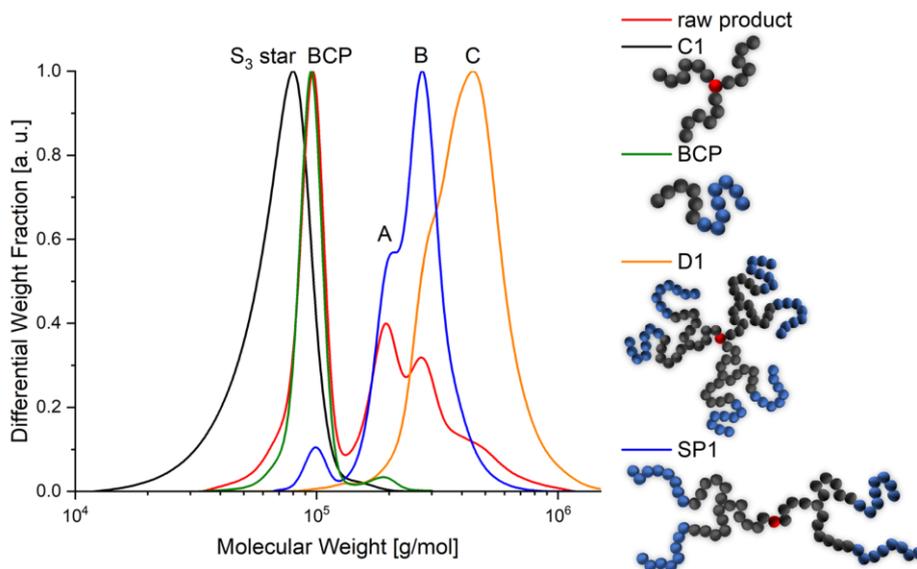
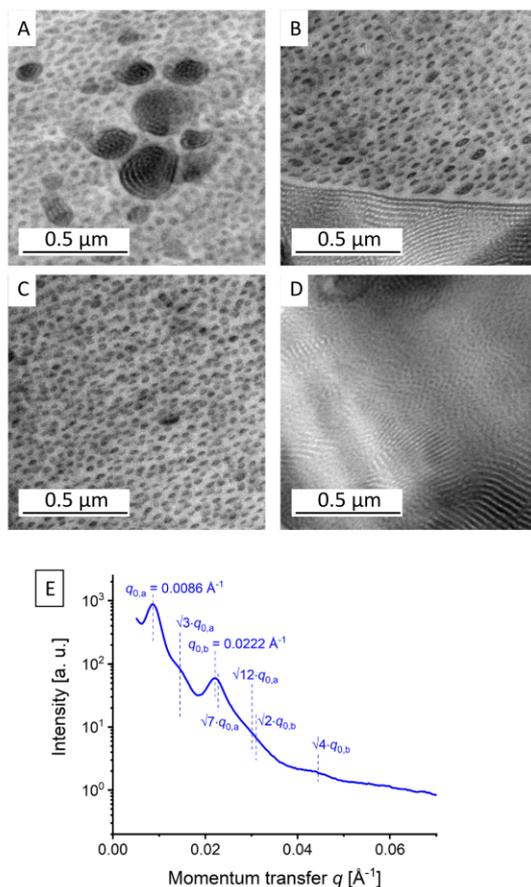


Fig. 2. SEC (in THF vs PS) traces of different polymerization steps in the dendrimer-like polymer synthesis. The raw coupling product is shown in red, C1 in black (61.5 kg/mol), the BCP in green and the purified products in blue (SP1; 251 kg/mol) and orange (D1; 390 kg/mol). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

**Table 2**  
Characterization of the  $(BS)_2S_3$  dendrimer-like block copolymer and the asymmetric star block copolymer.

	$M_n(\text{BCP})$ [kg mol <sup>-1</sup> ] <sup>a</sup>	$\bar{D}$	Core	$M_n(\text{final})$ [kg mol <sup>-1</sup> ] <sup>a</sup>	$\bar{D}$	w(PS) [wt%] <sup>b</sup>	Theoretical composition <sup>c</sup>
D1	91.4	1.02	C1	390	1.15	49	$((B^{38}S^{24})_2S^{24})_3$
SP1	91.4	1.02	C1	251	1.08	51	$((B^{38}S^{24})_2S^{24})_2$
D2	110	1.03	C1	415	1.28	34	$((B^{54}S^{24})_2S^{24})_3$
D3	55.7	1.02	C2	292	1.27	72	$((B^{25}S^{10})_2S^{68})_3$
A1	79.9	1.02	L1	155	1.14	49	$(B^{30}S^{20})_2S^{20}$

<sup>a</sup>SEC in THF vs PS standards; <sup>b</sup>determined via <sup>1</sup>H NMR spectroscopy in CDCl<sub>3</sub>; <sup>c</sup>The numbers in superscript are the theoretical molar masses of each polymer segment in kg mol<sup>-1</sup>.



**Fig. 3.** TEM (A–D) and SAXS (E) data of the dendrimer-like block copolymer D3. The scale bar always shows 0.5 μm. The polymer was solvent-annealed in THF, temperature annealed at 130 °C for three days and stained with OsO<sub>4</sub>.

most probably of hexagonally packed cylinders, as observed by TEM. Furthermore, a pronounced Bragg peak is present at  $\sim 0.0222 \text{ \AA}^{-1}$ . This is most probably a second primary peak  $q_{0,b}$  corresponding to a second structure coexisting with hexagonally packed cylinders in the sample, but may overlap with a secondary peak affiliated with  $q_{0,a}$  ( $\sqrt{7} \cdot q_{0,a}$ ). A weak Bragg reflection is present at  $\sqrt{2} \cdot q_{0,b}$ , which indicates the presence of particles arranged in cubic structure,[70] which matches with the observations by TEM investigations of the samples.

The coexistence of two ordered structures is not common. One

explanation could be a mixture of different dendrimer-like or star polymer structures, which could not be excluded from the broad SEC distribution of the star core and the dendrimer-like polymer (Figure S6). However, further purification of the different structures via precipitation was not possible. The most reasonable possibility for the impurities is remaining 2-bromobutane from the preparation of the initiator. Remaining 2-bromobutane will terminate active polystyryl lithium and result in linear one- or two-arm structures for the synthesis of the core C2. The fact, that there is no shoulder in the molecular mass distribution of C2, leads to the assumption, that these linear impurities are longer than the correlating polymer arms of the S<sub>3</sub> core. The resulting H-shape or asymmetric star polymers will have a much higher PS content and could therefore result in a spheric morphology. The resulting blend of the three polymer architectures (asymmetric star, H-shape star and dendrimer-like polymer) could result in the observed microphase separation in Fig. 3 with two different morphologies on low grain sizes. The blending of tapered linear diblock and hexablock copolymers has been investigated by STEUBE et al.[4] They observed a positive influence of the bridged hexablock copolymer on the tensile properties of the diblock copolymer, and also observed partially mixed phases, which also possessed a high elongation at break. The dependency of the mechanical properties on the content of demixed domains is still not completely known.[4] A second aspect, which should be considered in the preparation of this dendrimer-like structures, is the asymmetry of the PS blocks in the different dendrimer generations. The asymmetry factor  $\tau = f(PS_1)/f$  in miktoarm star polymers was already discussed in literature.[2,71] Here,  $f(PS_1)$  is the volume fraction of PS in the core structure and  $f$  is the total volume fraction of PS. For polymer D3, the asymmetry factor is  $\tau = 0.77$ . This asymmetry could also lead to an inversed phase behavior, which is observed by TEM (Fig. 3D). If this structure would be preferred, the resulting polymer should be hard and tough, while also remaining elastic. These are interesting material properties for a TPE with a high polystyrene content of 72 wt% in discrete domains. This influence of the asymmetry should be noted, but for the TPE application, the rubbery PB domain has to be the interior block in order to get anchoring points on all PB chain ends.

To gain more insights into the influence of the target structure and structure-morphology relationship, the different PS arms were prepared to have the same molecular weight for D1 and D2, with  $\tau = 0.50$ . For this purpose, the molecular weight of the PS arms of the core was lowered to be just a bit above the (temperature-dependent) entanglement molecular weight of 13 500 g mol<sup>-1</sup>. [72].

The corresponding results in Table 2 show that D1, SP1 and A1 have a similar composition, but with one polymer arm from the central core less for every polymer. A1 as an asymmetric star BCP can be considered to be a dendrimer-like structure with just one arm from the central core. SP1 as a H-shaped block copolymer has two arms and D1 is the wanted dendrimer-like structure with three arms from the central branching point. The effect of the central branching point in microphase separation can be concluded from the TEM images and SAXS data in Fig. 4.

The TEM images show lamellar phases, as expected for BCPs with about 50 vol% of each block. The domain sizes are increasing with a decreasing number of arms, as can be concluded from the corresponding TEM images in Fig. 4. The measurement of the repeat distance for the

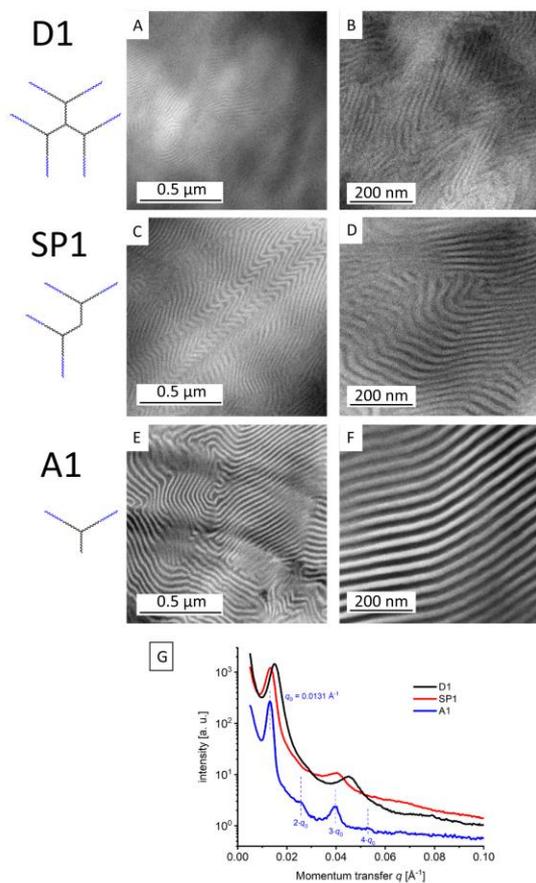


Fig. 4. TEM (A–F) and SAXS (G) data of the dendrimer-like polymer D1 (A&B), the side product SP1, which is probably the H-shape structure (C&D) and the asymmetric star polymer A1 (E&F). The TEM samples were solvent annealed in  $\text{CHCl}_3$ , temperature annealed at  $130^\circ\text{C}$  and stained with  $\text{OsO}_4$ . The simplified structures of the polymer architectures are shown on the left side for a better comparison. The scale bar on the left (A, C, E) shows  $0.5\ \mu\text{m}$ , on the right (B, D, F) its  $200\ \text{nm}$ .

lamellar structures from the TEM images revealed a decrease from  $40.4 \pm 1.9\ \text{nm}$  for A1 (Fig. 4F) to  $21.9 \pm 3.3\ \text{nm}$  for SP1 (Fig. 4D) to  $18.4 \pm 2.0\ \text{nm}$  for D1 (Fig. 4B). This trend can also be concluded from the SAXS measurements (Fig. 4G). In all cases, a pronounced Bragg peak  $q_0$  at small  $q$  values is observed, with secondary reflections located at  $2q_0$ ,  $3q_0$ , pointing to lamellar structures.[70] The repeat distance of each structure, calculated from the position of their respective primary Bragg peak ( $d = 2\pi/q_0$ ), equals  $\sim 48\ \text{nm}$  for sample A1,  $\sim 47\ \text{nm}$  for SP1 and  $\sim 42\ \text{nm}$  for D1. While the trend of a decrease in the repeat distance with an increase in arm number was clearly visible, the domain sizes were slightly larger than those obtained from TEM. While TEM only shows a small sample section, SAXS probes a larger sample volume. A decrease in the lamellar repeating distance is also known from the comparison of linear diblock copolymers to smaller domain sizes in  $\text{AB}_n$  miktoarm star polymers,[69] while the comparison of linear A-B block copolymers and the coupled A-B-B-A structure shows the identical domain size.[73,74].

A second interesting aspect of the higher branching in the dendrimer-like block copolymer is the resulting curvature of the lamellar phases.

For a linear polystyrene-*b*-poly(1,2-butadiene), the microphase separation is known to be well-ordered with almost no deflections on the  $\mu\text{m}$  scale (grain size).[75] It is already known, that star polymers show a smaller grain size compared to the linear copolymers, due to lower diffusivity in branched systems.[69].

The asymmetric star block copolymer A1 shows only a low level of deflections, but chevron and omega tilt boundaries are already visible. The H-shape star polymer SP1 already shows many T-junction tilt boundaries and therefore probably lower grain sizes. The dendrimer-like polymer shows many deflections on the  $\mu\text{m}$ -scale and is not very well ordered. The central threefold symmetry wants to keep its star structure and shows entropic restrictions, if all outer PB segments would face the same direction.[71] Therefore, a curvature in the lamellae is reasonable. In  $\text{AB}_n$  miktoarm star polymers, a higher surface density of B to A in the central junction leads to a curvature to polymer A.[74] This known crowding effect on the junction is different to this dendrimer-like architecture. Another reason for a curvature could be a geometric packing constraint which is normally forced by a high arm number asymmetry.[76] However, this synthesized architecture is symmetric and even more symmetric than the structural related H-shape polymer.

For this type of polymer, a higher number of bridges vs loops in the morphology is already expected because of the large size of the polymer architecture. There is probably an entropic restrain for the PB segments to pass the PS phase and vice versa, which lowers the thickness of the lamellae. This behavior is already known for asymmetric star BCPs, with a large number of peripheral junctions.[69] This would lead to an increasing intermaterial dividing surface (IMDS). The IMDS  $\sigma$  could be calculated by  $\sigma = \frac{2M_B}{d_{001}(1-\phi_{PS})^{1/2}N_A}$ . Here,  $M_B$  is the molecular weight of polybutadiene for the whole polymer and  $d_{001}$  is the lamellar spacing, determined using SAXS. The volume fraction  $\phi$  can be calculated from  $^1\text{H NMR}$ .  $\rho$  is the density of polymer PB[77] and  $N_A$  is the Avogadro number. The IMDS for the three lamellar polymers is compared in Table 3.

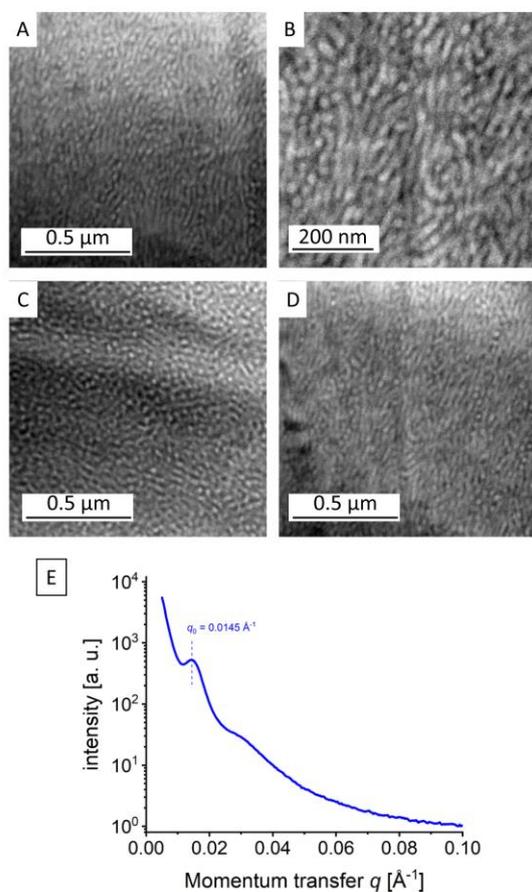
The data from Table 3 shows a larger IMDS for the larger structures in the dendrimer-like BCP and the H-Shape BCP. This was also visible from the TEM results, which are compared in Table S1 in the Supporting Information. A higher IMDS per junction is usually an indicator for a higher ratio of bridges vs loops in the arrangement of the polymers inside the lamellar structure.[69] Probably the large dendrimer-like structure has to build bridges to overcome entropic penalties associated with overcrowding at the PS junctions. Also, the PB block is enthalpically hindered to pass through the PS domain, so the lamellar structure will get small and twisted. So, the calculation of the IMDS agrees with the TEM micrographs. A high number of bridges would be desired for the materials' properties of TPEs with an inverted structure of PB as the interior polymer and PS as the endblocks.[10] Polymer arms, which do not bridge, only contribute little to the strength of the material.[11,78] It is known for comparable star-shaped BCPs  $(\text{AB})_n$ , that, when  $n$  rises above 10, almost all polymer arms equally build bridges to all the nearby minor domains. The larger the possibility for bridging with an increasing number of neighboring cells from lamellar to cylindrical to spherical morphologies the more bridging increases.[10].

In dendrimer-like BCP D2 the chain-length of PB is raised to get away from the lamellar morphology. The morphology of the polymer D2 with a PS-content of 34 w% is depicted in Fig. 5.

The TEM images of D2 do not show a classical lamellar or

**Table 3**  
Comparison of the IMDS of the lamellae-forming polymers D1, SP1 and A1 from SAXS repeating distances.

Polymer	$d_{001}$ [Å]	IMDS [Å <sup>2</sup> ]	IMDS per junction [Å <sup>2</sup> ]
D1	420	3500	580
SP1	470	2200	550
A1	480	880	440



**Fig. 5.** TEM (A – D) and SAXS (E) data of polymer D2. The TEM samples were solvent annealed in  $\text{CHCl}_3$ , temperature annealed at  $130^\circ\text{C}$  and stained with  $\text{OsO}_4$ . The scale bar equals  $0.5\ \mu\text{m}$ , for picture B (top right)  $200\ \text{nm}$ .

hexagonally packed cylindrical structure, but more a mixed structure in-between. BEYER et al.[79] called this morphology wormlike cylinders. The sample is composed of light PS cylinders in a dark disordered PB matrix. The SAXS pattern clearly shows a primary Bragg reflection at  $0.0145\ \text{\AA}^{-1}$ , indicating an ordered structure and a very broad secondary peak, which cannot be assigned to classical structures. This result could correspond to the wormlike cylinders, as reported by BEYER et al.[79].

## 5. Conclusion

A divergent core-first strategy was established to produce dendrimer-like block copolymers. Three compositionally different dendrimer-like BCP were synthesized and the morphology was analyzed. To check the structural influence of the three-arm core star polymer, also H-shape and asymmetric star polymers featuring similar compositions were analyzed. Interestingly, the larger the polymer architecture was, the smaller was the resulting microstructure. Also, the grain size decreased with an increasing arm number in the core of the polymer. At a volume percentage of 50 %, the dendrimer-like architecture was still able to form a lamellar structure, but by increasing the PB chain-length a so-called worm-like cylindrical structure was obtained. This structure is of

special interest because of the linking cylinders with an even diameter in an anisotropic arrangement. This structure could be of interest for a new generation of thermoplastic elastomers (TPE), but the polymer blocks should be inverted to have the rubbery domain as the interior polymer. [79].

The third dendrimer with a high asymmetry  $\tau$  in the PS segments revealed a blend structure, but one of the obtained morphologies showed an inverted structure, where the minor PB builds the matrix of the phase. In specific  $\tau$  ranges, the gyroidal structures should be obtainable in a broad volume percentage area.[71] In summary, the effect of this new polymer architecture is clearly visible and the resulting morphologies are promising for future mechanical and optical investigations of the resulting material.

## CRedit authorship contribution statement

**Frank Hartmann:** Conceptualization, Methodology, Validation, Writing – original draft, Data curation, Writing – review & editing. **Bart-Jan Niebuur:** Methodology, Validation, Data curation, Writing – review & editing. **Marcus Koch:** Methodology, Validation, Data curation, Writing – review & editing. **Tobias Kraus:** Validation, Data curation, Writing – review & editing. **Markus Gallei:** Conceptualization, Methodology, Validation, Writing – original draft, Data curation, Writing – review & editing, Supervision, Funding acquisition.

## 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.

## Data availability

Data will be made available on request.

## Acknowledgment

The authors thank Blandine Boßmann of the Polymer Chemistry Group at the UoS for help and ideas in SEC and viscosimetry measurements. This research was supported by the DFG project GA2169/7-1 in association with the DFG-funded consortium for advanced paper research (DFG-PAK 962/1) at TU Darmstadt. The authors also want to thank Ron Dockhorn from the Leibniz Institute for Polymer Research in Dresden for ideas and discussion of the polymer structure correlation. We also appreciate the help of Aude Haettich at the INM for carbon vapor coating of TEM samples.

## Data Availability Statement.

The raw/processed data required to reproduce these findings cannot be shared at this time as the data also forms part of an ongoing study.

## Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.111894>.

## References

- [1] M.W. Matsen, F.S. Bates, Unifying weak- and strong-segregation block copolymer theories, *Macromolecules* 29 (4) (1996) 1091–1098.
- [2] C.C. Li, Q.S. Dong, W.H. Li, Largely tunable asymmetry of phase diagrams of A(AB)(n) Miktoarm Star Copolymer, *Macromolecules* 53 (24) (2020) 10907–10917.
- [3] M.W. Matsen, Effect of architecture on the phase behavior of AB-type block copolymer melts, *Macromolecules* 45 (4) (2012) 2161–2165.
- [4] M. Steube, M. Plank, M. Gallei, H. Frey, G. Floudas, Building bridges by blending: morphology and mechanical properties of binary tapered diblock/multiblock copolymer blends, *Macromol. Chem. Phys.* 222 (4) (2021).
- [5] M.W. Matsen, R.B. Thompson, Equilibrium behavior of symmetric ABA triblock copolymer melts, *J. Chem. Phys.* 111 (15) (1999) 7139–7146.

- [6] S.T. Milner, Chain architecture and asymmetry in copolymer microphases, *Macromolecules* 27 (8) (1994) 2333–2335.
- [7] 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, *Polym. Chem-Uk* 12 (32) (2021) 4632–4642.
- [8] 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* 53 (13) (2020) 5512–5527.
- [9] Q. Xie, Y.C. Qiang, W.H. Li, Single gyroid self-assembled by linear BABAB Pentablock Copolymer, *ACS Macro Lett.* 11 (2) (2022) 205–209.
- [10] R.K.W. Spencer, M.W. Matsen, Domain bridging in thermoplastic elastomers of star block copolymer, *Macromolecules* 50 (4) (2017) 1681–1687.
- [11] J. Lequeu, T. Koepfer, K.T. Delaney, G.H. Fredrickson, Extreme deflection of phase boundaries and chain bridging in A(BA)<sup>n</sup>(n) Miktoarm Star Polymers, *Macromolecules* 53 (2) (2020) 513–522.
- [12] C.T. Bezik, J.A. Mysona, L. Schneider, A. Ramirez-Hernandez, M. Müller, J.J. de Pablo, Is the “Bricks-and-Mortar” Mesophase Bicontinuous? Dynamic Simulations of Miktoarm Block Copolymer/Homopolymer Blends, *Macromolecules* 55 (3) (2022) 745–758.
- [13] R. Weidisch, S.P. Gido, D. Uhrig, H. Iatrou, J. Mays, N. Hadjichristidis, Tetrafunctional multigraft copolymers as novel thermoplastic elastomers, *Macromolecules* 34 (18) (2001) 6333–6337.
- [14] B.J. Dair, C.C. Honeker, D.B. Alward, A. Avgeropoulos, N. Hadjichristidis, L. J. Fetters, M. Capel, E.L. Thomas, Mechanical properties and deformation behavior of the double gyroid phase in unoriented thermoplastic elastomers, *Macromolecules* 32 (24) (1999) 8145–8152.
- [15] M. Morton, S.D. Gaskary, T.E. Helminiak, F. Bueche, Preparation and Properties of Monodisperse Branched Polystyrene, *J. Polym. Sci.* 57 (165) (1962) 471–1000.
- [16] B.J. Bauer, L.J. Fetters, Synthesis and dilute-solution behavior of model star-branched polymers, *Rubber Chem. Technol.* 51 (3) (1978) 406–436.
- [17] P. von Tiedemann, K. Maciol, J. Preis, P. Sajkiewicz, H. Frey, Rapid one-pot synthesis of tapered star copolymers via ultra-fast coupling of polystyryllithium chain ends, *Polym. Chem.-Uk* 10 (14) (2019) 1762–1768.
- [18] T.A. Orofino, F. Wenger, Dilute solution properties of branched polymer - polystyrene trifunctional star molecules, *J. Phys. Chem.-Us* 67 (3) (1963) 566–1000.
- [19] M. Pitsikalis, S. Sioula, S. Pispas, N. Hadjichristidis, D.C. Cook, J.B. Li, J.W. Mays, Linking reactions of living polymers with bromomethylbenzene derivatives: Synthesis and characterization of star homopolymers and graft copolymers with polyelectrolyte branches, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 37 (23) (1999) 4337–4350.
- [20] M. Weissmüller, W. Burchard, Preparation and end-linking of hydroxyl-terminated polystyrene star macromolecules, *Macromol. Chem. Phys.* 200 (3) (1999) 541–551.
- [21] R.P. Quirk, Y.S. Tsai, Trifunctional organolithium initiator based on 1,3,5-tris(1-phenylethenyl)benzene. Synthesis of functionalized, three-armed, star-branched polystyrenes, *Macromolecules* 31 (23) (1998) 8016–8025.
- [22] D. Hesterwerth, D. Beckelmann, F. Bandermann, Classification of polar additives with respect to their influence on the microstructure in anionic polymerization of butadiene with butyllithium by transition energy measurements, *J. Appl. Polym. Sci.* 73 (8) (1999) 1521–1532.
- [23] A. Hirao, K. Takenaka, Nonpolar Monomers: Styrene and 1,3 Butadiene Derivatives, in: N. Hadjichristidis, A. Hirao (Eds.), *Anionic Polymerization: Principles, Practice, Strength, Consequences and Applications*, Springer, Tokyo, 2015, pp. 61–126.
- [24] G.V. Theodosopoulos, C.M. Hurley, J.W. Mays, G. Sakellariou, D. Baskaran, Trifunctional organolithium initiator for living anionic polymerization in hydrocarbon solvents in the absence of polar additives, *Polym. Chem.-Uk* 7 (24) (2016) 4090–4099.
- [25] A.R. Schultz, S. Bobade, P.J. Scott, T.E. Long, Hydrocarbon-soluble piperazine-containing dilithium anionic initiator for high cis-1,4 isoprene polymerization, *Macromol. Chem. Phys.* 219 (1) (2018).
- [26] R. Matmour, A. Lebreton, C. Tsitsilianis, I. Kallitsis, V. Heroguez, Y. Gnanou, Tri- and tetracarbanionic initiators by a lithium/halide exchange reaction: Application to star-polymer synthesis, *Angew. Chem. Int. Edit.* 44 (2) (2005) 284–287.
- [27] R. Matmour, A.S. More, P.P. Wadgaonkar, Y. Gnanou, High performance poly(styrene-*b*-diene-*b*-styrene) triblock copolymers from a hydrocarbon-soluble and additive-free dicarbanionic initiator, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (25) (2006) 8158–8159.
- [28] B.H. Zimm, R.W. Kilb, Dynamics of branched polymer molecules in dilute solution, *J. Polym. Sci.* 37 (131) (1959) 19–42.
- [29] H.F. Zhang, J.P. He, C. Zhang, Z.H. Ju, J. Li, Y.L. Yang, Continuous process for the synthesis of dendrimer-like star polymers by anionic polymerization, *Macromolecules* 45 (2) (2012) 828–841.
- [30] B. Lepoittevin, R. Matmour, R. Francis, D. Taton, Y. Gnanou, Synthesis of dendrimer-like polystyrene by atom transfer radical polymerization and investigation of their viscosity behavior, *Macromolecules* 38 (8) (2005) 3120–3128.
- [31] S.M. Kimani, L.R. Hutchings, A facile route to synthesize well-defined polybutadiene DendriMacs, *Macromol. Rapid. Comm.* 29 (8) (2008) 633–637.
- [32] R.J. Blackwell, O.G. Harlen, T.C.B. McLeish, Theoretical linear and nonlinear rheology of symmetric treelike polymer melts, *Macromolecules* 34 (8) (2001) 2579–2596.
- [33] J.L. Six, Y. Gnanou, From Star-Shaped to Dendritic Poly(Ethylene Oxide)<sub>S</sub> - toward Increasingly Branched Architectures by Anionic-Polymerization, *Macromol Symp* 95 (1995) 137–150.
- [34] A. Hirao, T. Higashihara, M. Nagura, T. Sakurai, Successive synthesis of well-defined many arm star-branched polymers by an iterative methodology using a specially designed 1,1-diphenylethylene, *Macromolecules* 39 (18) (2006) 6081–6091.
- [35] T. Higashihara, K. Inoue, M. Nagura, A. Hirao, Successive synthesis of well-defined star-branched polymers by an iterative approach based on living anionic polymerization, *Macromol Res* 14 (3) (2006) 287–299.
- [36] T. Higashihara, T. Sakurai, A. Hirao, Successive Synthesis of Asymmetric Star-Branched Polymers Based on Iterative Methodology Using 1,1-Diphenylethylene Derivatives of Alternative Choice at Each Iteration, *Macromolecules* 42 (16) (2009) 6006–6014.
- [37] A. Hirao, A. Matsuo, T. Watanabe, Precise synthesis of dendrimer-like star-branched poly(methyl methacrylate)s up to seventh generation by an iterative divergent approach involving coupling and transformation reactions, *Macromolecules* 38 (21) (2005) 8701–8711.
- [38] B. Angot, D. Taton, Y. Gnanou, Amphiphilic stars and dendrimer-like architectures based on poly(ethylene oxide) and polystyrene, *Macromolecules* 33 (15) (2000) 5418–5426.
- [39] I. Chalari, N. Hadjichristidis, Synthesis of well-defined second-generation dendritic polymers of isoprene (I) and styrene (S): (S<sub>2</sub>I)<sub>3</sub>, (S<sub>1</sub>I)<sub>3</sub>, (I<sup>1</sup>I<sup>1</sup>I<sup>1</sup>)<sub>3</sub>, and (I<sup>1</sup>I<sup>1</sup>I<sup>1</sup>)<sub>3</sub>, *J Polym Sci Pol Chem* 40 (10) (2002) 1519–1526.
- [40] R. Matmour, B. Lepoittevin, T.J. Joncheray, R.J. El-Khoury, D. Taton, R.S. Duran, Y. Gnanou, Synthesis and investigation of surface properties of dendrimer-like copolymers based on polystyrene and poly(tert-butylacrylate), *Macromolecules* 38 (13) (2005) 5459–5467.
- [41] S. Rangou, A. Avgeropoulos, Synthesis of Dendritic Terpolymers Consisting of Polystyrene, Polybutadiene, and Polyisoprene with Different Isomerisms, *J Polym Sci Pol Chem* 47 (6) (2009) 1567–1574.
- [42] C.N. Urbani, C.A. Bell, D. Lonsdale, M.R. Whittaker, M.J. Monteiro, Self-assembly of amphiphilic polymeric dendrimers synthesized with selective degradable linkages, *Macromolecules* 41 (1) (2008) 76–86.
- [43] Y.P. Wang, G. Qi, J.P. He, Unimolecular Micelles from Layered Amphiphilic Dendrimer-Like Block Copolymers, *ACS Macro Lett* 5 (4) (2016) 547–551.
- [44] H.S. Yoo, T. Watanabe, Y. Matsunaga, A. Hirao, Precise Synthesis of Dendrimer-like Star-Branched Poly(tert-butyl methacrylate)s and Their Block Copolymers by a Methodology Combining alpha-Terminal-Functionalized Living Anionic Polymers with a Specially Designed Linking Reaction in an Iterative Fashion, *Macromolecules* 45 (1) (2012) 100–112.
- [45] C. Zhang, J.P. He, Dendrimer-Like Star-Branched Block Copolymers with Controlled Segment Sequence and their Star-Like Dendrigrft Derivatives, *Aust J Chem* 67 (1) (2014) 31–38.
- [46] G. Liontos, G.M. Manesi, I. Moutsios, D. Moschovas, A.A. Piryazev, E.A. Bersenev, D.A. Ivanov, A. Avgeropoulos, Synthesis, Molecular Characterization, and Phase Behavior of Miktoarm Star Copolymers of the AB(n) and A(n)B (n=2 or 3) Sequences, Where A Is Polystyrene and B Is Poly(dimethylsiloxane), *Macromolecules* 55 (1) (2022) 88–99.
- [47] H. Huckstadt, V. Abetz, R. Stadler, Synthesis of a polystyrene-arm-polybutadiene-arm-poly(methyl methacrylate) triarm star copolymer, *Macromol Rapid Comm* 17 (8) (1996) 599–606.
- [48] R.W. Pennisi, L.J. Fetters, Preparation of Asymmetric 3-Arm Polybutadiene and Polystyrene Stars, *Macromolecules* 21 (4) (1988) 1094–1099.
- [49] D. Konkolewicz, M.J. Monteiro, S. Perrier, Dendritic and Hyperbranched Polymers from Macromolecular Units: Elegant Approaches to the Synthesis of Functional Polymers, *Macromolecules* 44 (18) (2011) 7067–7087.
- [50] M.A. Tasdelen, Diels-Alder “click” reactions: recent applications in polymer and material science, *Polym Chem-Uk* 2 (10) (2011) 2133–2145.
- [51] F. Wurm, H. Frey, Linear-dendritic block copolymers: The state of the art and exciting perspectives, *Prog Polym Sci* 36 (1) (2011) 1–52.
- [52] L.R. Hutchings, Complex Branched Polymers for Structure-Property Correlation Studies: The Case for Temperature Gradient Interaction Chromatography Analysis, *Macromolecules* 45 (14) (2012) 5621–5639.
- [53] R. Matmour, Y. Gnanou, Synthesis of complex polymeric architectures using multithiated carbanionic initiators-Comparison with other approaches, *Prog Polym Sci* 38 (1) (2013) 30–62.
- [54] E. Blasco, M. Pinol, L. Oriol, Responsive Linear-Dendritic Block Copolymers, *Macromol Rapid Comm* 35 (12) (2014) 1090–1115.
- [55] A. Hirao, R. Goseki, T. Ishizone, Advances in Living Anionic Polymerization: From Functional Monomers, Polymerization Systems, to Macromolecular Architectures, *Macromolecules* 47 (6) (2014) 1883–1905.
- [56] L.X. Hong, S.H. Yang, J.P. He, Molecular engineering of branched polymers through 1,1-diphenyl-ethylene chemistry and anionic polymerization, *Eur Polym J* 65 (2015) 171–190.
- [57] R. Goseki, S. Ito, Y. Matsuo, T. Higashihara, A. Hirao, Precise Synthesis of Macromolecular Architectures by Novel Iterative Methodology Combining Living Anionic Polymerization with Specially Designed Linking Chemistry, *Polymers-Basel* 9 (10) (2017).
- [58] G. Polymeropoulos, G. Zapsas, K. Ntetsikas, P. Bilalis, Y. Gnanou, N. Hadjichristidis, 50th Anniversary Perspective: Polymers with Complex Architectures, *Macromolecules* 50 (4) (2017) 1253–1290.
- [59] P.A. Tikhonov, N.G. Vasilenko, A.A.M. Muzafarov, Multiarm Star Polymers, Fundamental Aspects. A Review, *Dokl Chem* 496 (1) (2021) 1–17.
- [60] G.R. Fulmer, A.J.M. Miller, N.H. Sherden, H.E. Gottlieb, A. Nudelman, B.M. Stoltz, J.E. Bercaw, K.I. Goldberg, NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist, *Organomet.* 29 (9) (2010) 2176–2179.

- [61] P. Stanetty, M.D. Mihovilovic, Half-lives of organolithium reagents in common ethereal solvents, *J Org Chem* 62 (5) (1997) 1514–1515.
- [62] J. Morsbach, A. Natalello, J. Elbert, S. Winzen, A. Kroeger, H. Frey, M. Gallei, Redox-Responsive Block Copolymers: Poly(vinylferrocene)-b-poly(lactide) Diblock and Mikroarm Star Polymers and Their Behavior in Solution, *Organometallics* 32 (20) (2013) 6033–6039.
- [63] J.A.T. Lopez, J.J.B. Tapia, C.M. Maldonado, L.R. Guerrero, Kinetics of the anionic polymerization of buta-1,3-diene considering different reactivities of the cis, trans and vinyl structural units, *Macromol React Eng* 2 (5) (2008) 436–451.
- [64] A.A. Korotkov, N.N. Chesnokova, Catalytic copolymerization of styrene and 1,3-butadiene (Reprinted from *Vysokomolekulyarnye Soedineniya*, vol 2, pg 365, 1960), *Vysokomol Soedin* 41 (12) (1999) 1905–1913.
- [65] M. Steube, T. Johann, M. Plank, S. Tjaberings, A.H. Gröschel, M. Gallei, H. Frey, A. H.E. Müller, Kinetics of Anionic Living Copolymerization of Isoprene and Styrene Using in Situ NIR Spectroscopy: Temperature Effects on Monomer Sequence and Morphology, *Macromolecules* 52 (23) (2019) 9299–9310.
- [66] I. Kuntz, Copolymerization of 1,3-Butadiene with Styrene by Butyllithium Initiation, *J Polym Sci* 54 (160) (1961) 569–1000.
- [67] S. Bywater, D.J. Worsfold, Anionic Polymerization of Styrene - Effect of Tetrahydrofuran, *Can J Chem* 40 (8) (1962) 1564–11000.
- [68] R.N. Young, R.P. Quirk, L.J. Fetters, Anionic Polymerizations of Non-Polar Monomers Involving Lithium, *Adv Polym Sci* 56 (1984) 1–90.
- [69] Y. Tselikas, N. Hadjichristidis, R.L. Lescanec, C.C. Honeker, M. Wohlgenuth, E. L. Thomas, Architecturally-induced tricontinuous cubic morphology in compositionally symmetric mikroarm starblock copolymers, *Macromolecules* 29 (10) (1996) 3390–3396.
- [70] I.W. Hamley, V. Castelletto, Small-angle scattering of block copolymers in the melt, solution and crystal states, *Prog. Polym. Sci.* 29 (9) (2004) 909–948.
- [71] Y. Seo, D. Woo, L.Y. Li, W.H. Li, J.K. Kim, Phase behavior of PS-(PS-b-P2VP)(3) mikroarm star copolymer, *Macromolecules* 54 (17) (2021) 7822–7829.
- [72] Y.H. Lin, Entanglement and the molecular-weight dependence of polymer glass-transition temperature, *Macromolecules* 23 (25) (1990) 5292–5294.
- [73] H. Watanabe, Slow dielectric-relaxation of a styrene-isoprene-styrene triblock copolymer with dipole inversion in the middle block - a challenge to a loop-bridge problem, *Macromolecules* 28 (14) (1995) 5006–5011.
- [74] W. Shi, N.A. Lynd, D. Montarnal, Y.D. Luo, G.H. Fredrickson, E.J. Kramer, C. Ntaras, A. Avgeropoulos, A. Hexemer, Toward Strong Thermoplastic Elastomers with Asymmetric Mikroarm Block Copolymer Architectures, *Macromolecules* 47 (6) (2014) 2037–2043.
- [75] M. Plank, F. Hartmann, B. Kuttich, T. Kraus, M. Gallei, Self-assembly of amphiphilic poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-containing block copolymers in the vicinity of cellulose fibres, *Eur. Polym. J.* 141 (2020).
- [76] L.Z. Yang, S. Hong, S.P. Gido, G. Velis, N. Hadjichristidis, 15S mikroarm star block copolymers: Packing constraints on morphology and discontinuous chevron tilt grain boundaries, *Macromolecules* 34 (26) (2001) 9069–9073.
- [77] P. Dreyfuss, *Polybutadiene Rubbers and Resins Adapted from Polybutadiene Rubbers and Resins, First Edition, Wiley Encyclopedia of Composites*, pp. 1-5.
- [78] J.R. Blankenship, A.E. Levi, D.J. Goldfeld, J.L. Self, N. Alizadeh, D. Chen, G. H. Fredrickson, C.M. Bates, Asymmetric mikroarm star polymers as polyester thermoplastic elastomers, *Macromolecules* (2022).
- [79] F.L. Beyer, S.P. Gido, C. Buschl, H. Iatrou, D. Uhrig, J.W. Mays, M.Y. Chang, B. A. Garetz, N.P. Balsara, N.B. Tan, N. Hadjichristidis, Graft copolymers with regularly spaced, tetrafunctional branch points: Morphology and grain structure, *Macromolecules* 33 (6) (2000) 2039–2048.

## 4.2 Design und Selbstanordnung dendrimerartiger Blockcopolymerer zweiter Generation.

Diese Arbeit wurde zur Publikation eingereicht.

Frank Hartmann, Ron Dockhorn, Sebastian Pusse, Bart-Jan Niebuur, Marcus Koch Tobias Kraus, Alexander Schießer, Bizan N. Balzer, Markus Gallei,  
*Design and Self-Assembly of Second-Generation Dendrimer-Like Block Copolymers, Macromolecules, submitted*

Verwendet ohne Genehmigung der *American Chemical Society*<sup>®</sup>, da als Autor das Recht auf nicht-kommerzielle Veröffentlichung besteht.

Der Eigenanteil dieser Arbeit beträgt 50 %.

Erläuterung der Anteile der Mitautoren:

Frank Hartmann: Konzeptentwicklung, Synthese, Analytik, Methodik, Verfassen der Publikation

Ron Dockhorn: Simulation, Methodik, Verfassen der Publikation

Sebastian Pusse: Analytik

Bart-Jan Niebuur: Analytik, Methodik, Überarbeitung der Publikation

Marcus Koch: Analytik

Tobias Kraus: Überarbeitung der Publikation

Alexander Schießer: Analytik, Methodik

Bizan N. Balzer: Analytik, Methodik, Überarbeitung der Publikation

Markus Gallei: Konzeptentwicklung, Projektleitung, Verfassen und Überarbeitung der Publikation

Die theoretische Berechnung und Simulation des Phasenverhaltens von Blockcopolymeren wird durch die gestiegene Leistung moderner Computer und die vorliegenden Modelle immer besser umsetzbar. Dies ermöglicht es auf vergleichsweise einfachen Weg Phasendiagramme in Abhängigkeit der Wechselwirkung der Polymere und des Volumenanteils zu erstellen. Der Vergleich experimenteller und theoretischer Daten ist jedoch sinnvoll, um die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen stetig weiterzuentwickeln. Für diesen Vergleich bietet sich die anionische Polymerisation zur Synthese maßgeschneiderter Polymerarchitekturen an. Daher wird in dieser Arbeit die schon in Kapitel 4.1 gezeigte  $((AB)_2B)_3$  Dendrimerstruktur erneut untersucht.

Die Monte Carlo Simulation zur Mikrophasenseparation bedient sich der Größe eines theoretischen Monomers als Grundlage der Selbstanordnung. Die Berechnung gestaltet sich dabei einfacher, je

ähnlicher die theoretische Monomerlänge ist. Die Verwendung des zuvor gezeigten Blockcopolymers aus PS und PB ist dabei jedoch nicht sinnvoll. Daher wird zu einem System aus PS und PMMA gewechselt. Die Monomere Styrol und Methylmethacrylat weisen jedoch eine sehr unterschiedliche Reaktivität der Doppelbindung auf. Aktives PMMA-Li ist nicht in der Lage die Polymerisation von Styrol zu initiieren, nur umgekehrt ist die Polymerisation von MMA mittels aktiven PS-Li möglich. Daher wird in dieser Publikation zu einer divergenten *arm-first* Route gewechselt. Die dabei notwendige Entschützung des Initiators wird zu Beginn mittels NMR- und MALDI-ToF-Massenspektroskopie untersucht. Nach der erfolgreichen Synthese des dendrimerartigen Polymers wird die Mikrophasenseparation durch TEM, AFM und SAXS analysiert und mit den simulierten Morphologien verglichen.

Die übereinstimmende Struktur aus der experimentellen und theoretischen Betrachtung bewies dabei die jeweilige Methode. Handelt es sich bei den äußeren Segmenten der Dendrimerstruktur um die Hauptkomponente, so zeigte sich im Experiment eine lamellare Ordnung mit einer starken Asymmetrie der PS- und PMMA-Lamellen. Im Vergleich dazu bildete ein Polymer mit der verzweigten Innenstruktur als Hauptkomponente eine bikontinuierliche Anordnung der Phasen. Durch das Mischen von geringen Anteilen der dendrimerartigen Struktur mit einem linearen Blockcopolymer mit etwa gleicher Kettenlänge wurden die Grenzflächen geglättet. Durch eine Erhöhung des Anteils des dendrimerartigen BCP wurde die lamellare Struktur in eine bikontinuierliche Morphologie umgewandelt, ohne den Volumenanteil zu ändern. Dies lässt auf die Möglichkeit der Verwendung des dendrimerartigen BCP als Phasenvermittler schließen. Es zeigte sich, dass die erforschten Struktur-Eigenschaftsbeziehungen aus Experiment und Simulation übereinstimmen, wodurch die spätere Anwendung von polymerbasierten Materialien mit verbesserten optischen und mechanischen Eigenschaften weiter vorangetrieben werden konnte.

## Design and Self-Assembly of Second-Generation Dendrimer-like Block Copolymers

Frank Hartmann, Ron Dockhorn, Sebastian Pusse, Bart-Jan Niebuur, Marcus Koch, Tobias Kraus, Alexander Schießler, Bizan N. Balzer, and Markus Gallei\*


 Cite This: *Macromolecules* 2024, 57, 7098–7111


 Read Online

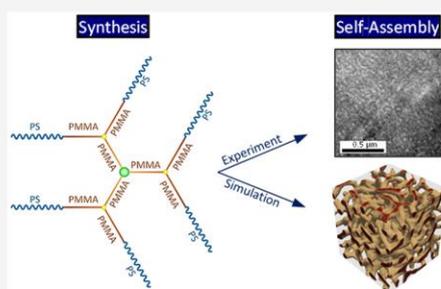
ACCESS |


 Metrics & More


 Article Recommendations


 Supporting Information

**ABSTRACT:** The tailored synthesis of copolymer architectures provides insights into fundamental structure–property relationships for the formation of complex morphologies through microphase separation. In this way, classical areas within the phase diagram can be specifically influenced and also adapted for important applications. The exploration of copolymer architectures also offers the possibility to discover entirely new morphologies. In this study, we design a symmetric dendrimer-like second generation block copolymer by anionic polymerization. The structural design of the polymers influences the curvature of the interfaces to produce, in particular, bicontinuous morphologies and is investigated based on molecular chain architecture. After extensive molecular analysis of the new dendrimer-like block copolymers, the resulting morphology is analyzed using transmission electron microscopy, atomic force microscopy, and small-angle X-ray scattering measurements. We further combine the experimentally obtained morphologies with Monte Carlo simulations to better understand the relationship between tailored polymer architecture and the observed morphology. By changing the volume ratio of the copolymers used and also mixing this complex polymer architecture with a linear block copolymer, we gain insights into the polymer behavior at the phase boundaries. This knowledge has an impact on the optical and mechanical properties of thermoplastic elastomers and their corresponding blends.



### INTRODUCTION

The development of well-defined copolymer and block copolymer structures gained more and more interest in macromolecular science in recent years, driven by their unique mechanical, rheological, and solution properties and because of challenging aspects concerning sustainability. It is known that the properties of polymers do not only rely on their size and chemical nature but also their polymer chain topology.<sup>1,2</sup> In comparison to the well-known and investigated (micro)phase separation of linear block copolymers (BCPs), the effect of architecture on the self-assembly is way less studied.<sup>3</sup> Increasing the architectural variety in block copolymers could broaden the volume fraction range of gyroidal phases and discover new morphologies.<sup>3</sup> These structures could be stabilized by increasing the curvature, either by inducing overcrowding or by an asymmetry in multiblock copolymers. The structures of interest within these studies include miktoarm star polymers,<sup>4</sup> super-H-shape star polymers,<sup>5</sup> graft-on-graft polymers,<sup>6</sup> cyclic configurations,<sup>7</sup> linear dendritic copolymers,<sup>8</sup> and dendrimer-like polymers.<sup>9</sup> At first glance, dendrimer-like polymers are similar to well-known dendrimers featuring a highly branched defined polymer chain architecture, but compared to those, dendrimer-like structures contain additional polymer chains in between every junction point.<sup>10</sup>

Accordingly, they typically show higher molecular weights and are larger concerning molecular size because of more loose packing.<sup>11</sup> Nowadays, the tailored polymer chain architecture makes them ideal candidates for investigating the influence of branching segments on their final structure and resulting morphology in the bulk state or solution.<sup>12</sup> A detailed and fundamental understanding of these effects on the molecular level will pave the way for gaining deeper insights into the structure–property relationship of thermoplastic elastomers, strain-hardening applications, or rheological melt properties.<sup>13–15</sup>

In most cases, the microphase separation of dendrimer-like BCPs is analyzed within the formation of nanoparticles or micelles in different media.<sup>16–19</sup> However, their morphology in the bulk state is much less studied and understood. Such structures of dendrimer-like polymers are mostly represented in the form  $(A_2B)_3$ <sup>20</sup> or as miktoarm dendrimer-like polymers

Received: April 25, 2024

Revised: June 17, 2024

Accepted: June 28, 2024

Published: July 15, 2024

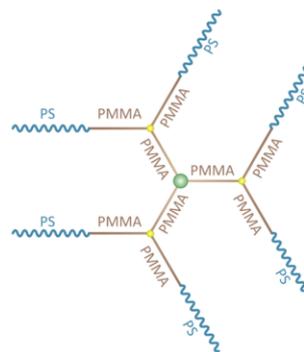


of the structure type  $((AB)C)_3$ .<sup>21,22</sup> In general, dendrimers can be synthesized in a convergent or divergent synthetic pathway. The convergent route starts from the outer generations, and in the end, the dendrons will be linked to the central core. This can become crucial when the dendrons are too large and the final linking process is incomplete due to steric hindrance.<sup>23</sup> In comparison, the divergent synthesis starts from the central core and grows further to the next dendrimer generations with either the linking of an active functional polymer or the direct growth of the polymer from a multifunctional initiation site.<sup>24</sup> In a recent publication,<sup>25</sup> a second-generation dendrimer-like BCP  $((PB-b-PS)_2PS)_3$  was designed by a core-first approach by living anionic polymerization and subsequent coupling procedures. However, the therein chosen synthesis was limited to second-generation dendrimers and did not allow for the preparation of any further architectural generations. By switching to a divergent arm-first approach, the usage of a protected functional initiator allows further generation of the dendrimer structure by an iterative approach, which ideally will produce more insights into the structure–property relationship starting from the molecular level along with the microphase separation capability of resulting polymers in the bulk state.<sup>10</sup> In a core-first approach with the preparation of new initiation sites after every generation, it is more challenging to reach efficient initiation of the chain ends. This leads to a mixture of different polymer structures, which are also challenging to separate later on.<sup>26</sup> Even though the concept of a TERMINI (terminator multifunctional initiator) is known for atom transfer radical polymerization (ATRP) and living anionic polymerization, this method shows the distinction of the molecular weight from theory to praxis for higher generations by missing polymer arms.<sup>26,27</sup> Especially the unavoidable termination reactions for controlled radical polymerizations and the intrinsic capability of recombination of radical species leads to inter- and intramolecular coupling of the dendrimer architectures.<sup>28</sup> This makes it challenging to gain insights into the structure–property relationships of such polymer architectures.

Compared to this strategy, the arm-first approach has the advantage that for every step the resulting polymer can be analyzed and purified. Moreover, there is a good control over molecular structure and chain length leading to ideal model polymers.<sup>29</sup> Therefore, the iterative methodology can produce well-defined high generations of dendrimer-like polymers by repeating the following three steps of molecular design: (i) the controlled polymerization of the desired monomer by a multifunctional initiator, followed by (ii) linking to the reactive groups of a core molecule, and (iii) the functionalization of the protected initiator to obtain new reactive groups at a new generation of the core molecule. This procedure is already described for seventh-generation dendrimer-like PMMA (poly methyl methacrylate).<sup>30</sup> It is necessary for the used DPE (1,1-diphenyl ethylene) initiator to display the protected functionality in meta-position to overcome elimination reactions occurring in ortho- or para-position.<sup>31,32</sup> The Hirao group developed the polymerization for a mixture of PMMA and PS (polystyrene), PHEMA (poly 2-hydroxyethyl methacrylate) or PtBMA (poly *tert*-butyl methacrylate) blocks, but only homopolymers for each dendrimer generation were used. The aim of those studies was the novelty of the synthesis and characterization of such homopolymer architectures but not the preparation of block-like architectures and their resulting morphologies.<sup>10,23,33</sup> In comparison, the group of He et al.

investigated the micelle formation of dendrimer-like systems, but the authors designed generations of homopolymers only and they did not aim for investigation of the bulk morphology or the design of a defined number of arms by using different linking procedures.<sup>17,18,34,35</sup>

Within the present study, second-generation dendrimer-like block copolymers consisting of PS and PMMA are prepared and investigated (Figure 1). The functionalization process and



**Figure 1.** Scheme of the dendrimer-like block copolymer within the present study.

the molecular architectures after the iterative steps are followed by NMR (nuclear magnetic resonance) spectroscopy and MALDI-ToF (matrix assisted laser desorption ionization-time-of-flight) mass spectrometry. The morphology of the resulting polymers is investigated by TEM (transmission electron microscopy), SAXS (small-angle X-ray scattering), and AFM (atomic force microscopy) measurements to elucidate the structure–property relationships starting from the molecular polymer level. The obtained results and insights are compared to the simulated microstructure of exactly the same polymer architecture by Monte Carlo simulations.

## EXPERIMENTAL SECTION

**Materials.** Solvents and reagents that were purchased from Fisher Scientific, Sigma-Aldrich, and TCI chemicals are used as received unless otherwise stated. Styrene and MMA were dried over calcium hydride and di-*n*-butyl magnesium or trioctylaluminum, respectively, and stored in a glovebox at  $-20$  °C. 1,3,5-Tris(bromomethyl)benzene (TBB) was dried by sublimation. THF (tetrahydrofuran) used for polymer synthesis was dried with diphenyl hexyllithium (DPHLi) and freshly cryotransferred before use. Methanol used during polymerization was dried over molecular sieves (pore size 3 Å), cryotransferred, and stored in a glovebox. DTBS-DPE (1,1-di(3-*tert*-butyldimethylsilyloxyphenyl)ethylene) was synthesized in a four-step route following Goseki et al.<sup>36</sup> and dried by azeotropic distillation with toluene. The synthesis can be found in the Supporting Information.

**Instrumentation and Characterization.** *Size Exclusion Chromatography.* A PSS SECcurity2 system composed of a 1260 IsoPump G7110B (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA), a 1260 RI-detector G7114A at 30 °C (Agilent Technologies), and a 1260 VW-detector G7162A at 270 nm (Agilent Technologies), with THF as mobile phase (flow rate 1 mL min<sup>-1</sup>) on a SDV column set (SDV 10<sup>3</sup>, SDV 10<sup>5</sup>, SDV 10<sup>6</sup>) from PSS (Polymer Standard Service, Mainz, Germany) was used for size-exclusion chromatography. Multiangle laser light scattering (MALLS) was measured by an SLD 7100 detector from PSS on the same SEC system. Calibration was carried out using PS standards (from PSS). For data acquisition and

evaluation of the measurements, PSS WinGPC UniChrom 8.2 was used.

**Nuclear Magnetic Resonance.** NMR spectra were recorded on a Bruker Avance II 400 spectrometer (Bruker, Billerica, MA, USA) with a 9.4 T Ultrashield Plus magnet, a BBFO probe, and referenced by using the solvent signals.<sup>37</sup> For processing and evaluation of the spectra, MestReNova 14.2.0 (MestReLab Research, Santiago de Compostela, Spain) was used.

**Transmission Electron Microscopy.** Ultrathin sections (40 nm) were prepared with an ultramicrotome (Reichert Ultracut by Leica Microsystems, Wetzlar, Germany) and placed on a copper grid. Images were obtained using a JEOL JEM-2100 LaB<sub>6</sub> electron microscope (JEOL, Tokyo, Japan) with 200 kV acceleration voltage, 0.14 nm line resolution, and a Gatan Orius SC1000 camera (Gatan, Pleasanton, CA, USA) in the brightfield mode. Contrast and smoothness of the images were adjusted with ImageJ 1.53 k (NIH, USA). Domain sizes were also measured with ImageJ as a mean value of 20 points.

**Small-Angle X-Ray Scattering (SAXS).** SAXS experiments were performed on a Xeuss 2.0 system (Xenocs, Grenoble, France). A copper K $\alpha$  X-ray source (wavelength  $\lambda = 0.154$  nm) was used as the incident beam, collimated and focused on the sample with a spot size of 0.25 mm<sup>2</sup>. 2D scattering intensity patterns were recorded using a Pilatus 300 K detector with pixel sizes of 172  $\times$  172  $\mu$ m<sup>2</sup>. The detector was located at a sample–detector distance of  $\sim$ 2500 mm, and calibrated using a silver behenate standard. All samples were measured for 3600 s. As no signs of anisotropic scattering were observed, the scattering patterns were azimuthally averaged to obtain the scattered intensity  $I(q)$ , with  $q$  being the momentum transfer given by  $q = 4\pi \sin(\theta/2)/\lambda$ , where  $\theta$  is the scattering angle.

**Atomic Force Microscopy (AFM).** AFM-based imaging was performed on a Cypher ES (Asylum Research, an Oxford Instruments Company, Santa Barbara, CA, USA) using the intermittent-contact mode (AC mode) with mechanical excitation at approximately 25 °C in air with SCOUT 70 RAI cantilevers (NuNano, Bristol, U.K., spring constant of 2 N/m, resonance frequency of 70 kHz, tip radius of approximately 5 nm). Further imaging parameters were the pixel number of 512  $\times$  512, the scan rate of 2.44 Hz, and the scan angle of 90°; i.e., fast scan axis was perpendicular to the cantilever axis. The samples were immobilized on mounting pucks using high resolution replicating compound 101RF (Microset Products, Hincley, U.K.) or carbon tape (Plano, Wetzlar, Germany). For evaluation, the images were processed with the Gwyddion Free SPM analysis software version 2.60<sup>38</sup> using the following operations for the topography (z sensor retrace signal): if necessary, the align rows (median difference), remove scars, and level (plane level and polynomial background) functions were applied, followed by shifting the minimum of the data values to zero (fix zero function). Finally, the color scales gray and spectral were used for topography and phase images, respectively, wherein nonlinear color scales were taken to enhance small differences.

**Mass Spectrometry.** MALDI-ToF/ToF was measured employing an Autoflex speed (Bruker) in positive reflection mode with a DCTB matrix and in the case of the homopolymers with sodium salt addition. Calibration was carried out using PEG standards. The measured masses obtained from the MALDI-ToF MS measurements are in atomic units “u”.

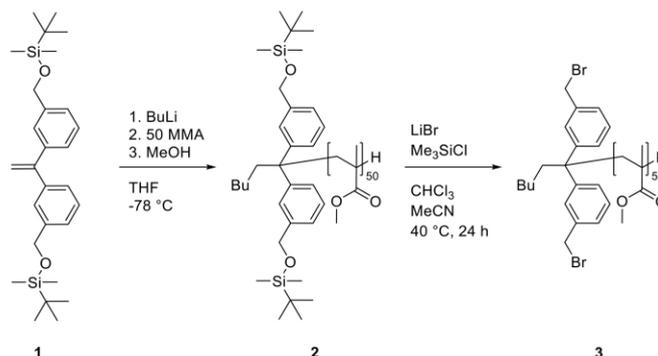
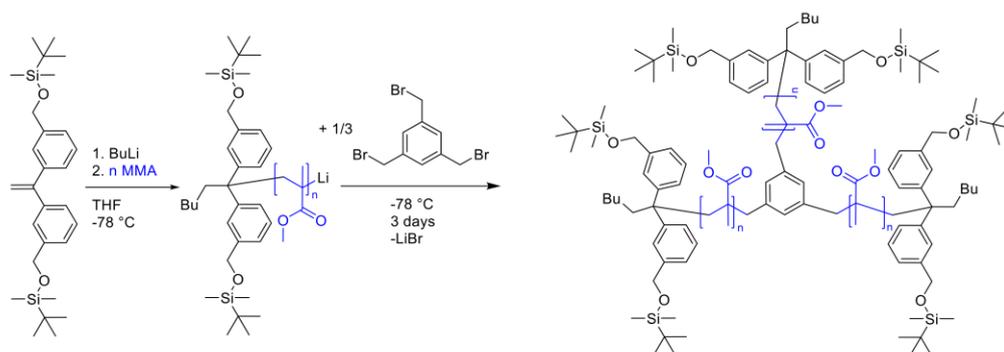
**Simulation Details.** A Monte Carlo method was used to model the phase separation of second-generation linear–dendritic BCP (ldBCP). Here, the bond-fluctuation-model<sup>39,40</sup> (BFM) has been utilized to simulate flexible polymeric branched structures in three dimensions. In the coarse-graining procedure polymers will be represented as connected cubes (statistical Kuhn monomers) on simple cubic lattice of size 256<sup>3</sup> a<sup>3</sup> with 1a as intrinsic lattice unit. The coarse-grained monomers occupy 8 lattice units and will be connected by 108 bond vectors<sup>40</sup> with lengths 2a,  $\sqrt{5}a$ ,  $\sqrt{6}a$ , 3a, and  $\sqrt{10}a$ . The Monte Carlo procedure consists of the following trial move: first, a random monomer and move direction was chosen, then second the trial configuration was checked against multiple lattice occupation or bond vector violations. If one condition was fulfilled, then the trial

move was rejected, otherwise accepted. This ensures cut-avoidance and topology conservation throughout the simulation including entanglement effects. To incorporate thermal energetic interactions, an additional energetic penalty  $\epsilon$  for nearest neighbor contacts<sup>41</sup> was introduced to promote the phase separation between energetic incompatible monomers. For comparison to the experiment of sample D3, the second-generation ldBCP has been modeled as molecule consisting of a perfect second-generation ( $G = 2$ ) trifunctional dendritic core with (PMMA)-spacer length  $S = 63$  monomers and linear (PS) exterior with  $L = 69$  monomers grafted on the terminal groups; see Figure S17. The lattice volume fraction was fixed to  $\phi = 0.5$  suitable for the simulation of melts and blends.<sup>41</sup> The Flory–Huggins interaction parameter has been mapped to an effective interaction energy  $\epsilon = 0.11$  between the dendritic PMMA and linear PS components in the simulation. Also, the intrinsic lattice unit relates to 1a = 0.383 nm, which corresponds to a simulation volume of around 100<sup>3</sup> nm<sup>3</sup> in real world units. More details on the simulation method, the parameter estimation, and the calculation of the scattering intensity and density distribution can be found in Supporting Information. Additional setups and simulations for ldBCP as well as for linear AB diblock copolymer (lBCP) blends have been performed for comparison and can be found in the Supporting Information. This simulation method has been widely used on copolymer microphase separation,<sup>41,42</sup> self-assembly of lipid bilayer membranes,<sup>43,44</sup> and structure formation of ldBCP in selective solvents.<sup>8,45,46</sup> Simulations and data processing are performed by the openly accessible C++ framework LeMonADE<sup>47</sup> with GPU acceleration.<sup>45</sup> The resulting density distribution and the scattering curve in comparison to the one obtained from synthesized polymer are shown in Figure 6.

**Exemplary Synthesis of the TBDMS-Protected PMMA<sub>3</sub> Star Polymer.** 94.0  $\mu$ L of DTBS-DPE (1.0 equiv; 0.87 M; 81.8  $\mu$ mol) was added to a solution of 88 mg LiCl in freshly distilled THF. The initiator was prepared by the addition of 81  $\mu$ L of *s*-butyllithium (1.2 equiv; 105  $\mu$ mol; 1.3 M) and showed an intense red color. After 10 min at rt the initiator solution was cooled to  $-78$  °C. The polymerization was started by addition of 2.10 mL of MMA (2.00 g; 244 equiv). After 2 h a sample was taken, terminated with methanol, precipitated in methanol, and analyzed via SEC. To the active polymer, a solution of 400  $\mu$ L 1,3,5-tris(bromomethyl)benzene (11.2 g/L<sup>-1</sup>; 4.48 mg; 12.6  $\mu$ mol; 0.15 equiv) in cyclohexane was added. After 95 h at  $-78$  °C the polymerization was quenched with methanol and precipitated in methanol. SEC (Figure S2) showed the expected bimodal distribution. The polymer was fractionated by inverse precipitation with 2-propanol from its THF solution. The concentrated sample showed a mass of 0.694 g (34.7%) and a molecular weight of 55 300 g mol<sup>-1</sup> vs PS standards in SEC.

**Exemplary Bromination of the TBDMS-Protected PMMA<sub>3</sub> Star Polymer.** The bromination was carried out based on an approach described by Hirao and Matsuo<sup>48</sup> by a bromination method from Olah et al.<sup>49</sup> In brief, 650 mg of the TBDMS-protected PMMA<sub>3</sub> containing 52  $\mu$ mol TBDMS groups and 0.24 g LiBr (2.8 mmol; 53 equiv) was dissolved in 7.0 mL of dry chloroform and 1.75 mL of dry acetonitrile under argon atmosphere. The viscous solution was degassed by three freeze–pump–thaw cycles. At a temperature of 40 °C, 0.43 mL of trimethylchlorosilane (0.37 g; 3.4 mmol; 65 equiv) was added and the bromination was stirred for 24 h. The viscous, pale yellow solution was quenched by the addition of water and some Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solution. After the addition of chloroform, the solution was washed three times with water and precipitated in hexane. The resulting white powder was dissolved in THF and precipitated in methanol. The polymer was analyzed via SEC and NMR. Before usage in the next functionalization step, the polymer was dried by three addition and distillation steps of dry toluene. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  in ppm): 7.25–7.00 (m, 11H, Ar); 4.45 (s, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-Br); 3.57 (s, 1485H, C(O)-O-CH<sub>3</sub>) 2.2–0.6 (m, backbone). SEC (vs PS):  $M_n = 50\,000$  g mol<sup>-1</sup>;  $M_w = 52\,100$  g mol<sup>-1</sup>;  $\bar{D} = 1.04$ . SEC (viscosimetry): 78 100 g mol<sup>-1</sup>;  $\bar{D} = 1.06$ .

**Exemplary Polymerization of the Second-Generation Dendrimer-like Block Copolymer ((SM)<sub>2</sub>M)<sub>3</sub>.** To a solution of 21 mg

**Scheme 1. Synthesis of a Model PMMA with the Protected TBDMS-DPE Functionality and Postfunctionalization with LiBr and Me<sub>3</sub>SiCl**

**Scheme 2. Synthesis of the DTBS-Protected Three-Arm PMMA Core Molecule via Anionic Polymerization**


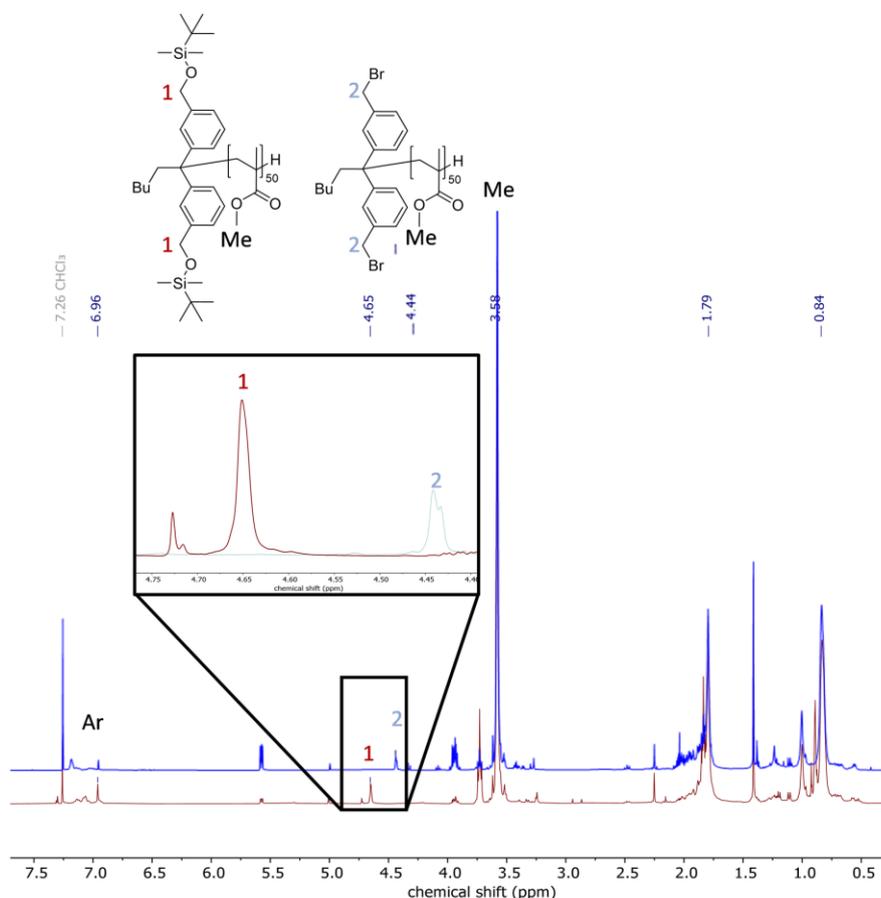
LiCl (500  $\mu\text{mol}$ ; 10 equiv) in THF 1.30 mL of styrene (1.18 g; 11.3 mmol; 227 equiv) was added and cooled to  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ . 38.5  $\mu\text{L}$  of *s*-butyllithium (1.3 M; 50  $\mu\text{mol}$ ) was added rapidly, and the active polymerization solution showed the typical yellow color of polystyryl lithium. After 2 h a sample was taken and terminated with a drop of methanol. 17.6  $\mu\text{L}$  of 1,1-diphenylethylene (18.0 mg; 100  $\mu\text{mol}$ , 2 equiv) was added. The solution turned dark red within 30 min at approximately  $35\text{ }^\circ\text{C}$ . After cooling to  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , 1.30 mL of methyl methacrylate (1.22 g; 12.2  $\mu\text{mol}$ ; 244 equiv) was added and the solution turned colorless immediately. After another 2 h, a second sample was taken and also quenched with methanol. 0.20 g of the brominated PMMA<sub>3</sub> star was added (16.6  $\mu\text{mol}$  Br; 0.33 equiv) and the reaction was continued for 4 days. The polymer was precipitated in methanol and again showed a bimodal distribution in SEC (Figure 4). After either mass fractionation by inverse precipitation with 2-propanol from its THF solution or preparative size exclusion chromatography, the pure polymer was obtained. The purified sample showed a mass of 79.9 mg (12.9%). SEC after purification (vs PS):  $M_n$  = 167 000 g mol<sup>-1</sup>;  $M_w$  = 174 000 g mol<sup>-1</sup>;  $D$  = 1.04. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  in ppm): PS-*b*-PMMA, 7.20–6.20 (m; 5H; Ar (PS)); 3.60 (s, 2.8H; C(O)-O-CH<sub>3</sub> (PMMA)); 2.30–0.60 (m, backbone); ((SM)<sub>2</sub>M)<sub>3</sub>, 7.20–6.20 (m; 5H; Ar (PS)); 3.60 (s, 5.68H; C(O)-O-CH<sub>3</sub> (PMMA)); 2.30–0.60 (m, backbone)

## RESULTS AND DISCUSSION

The synthesis of the dendrimer-like block copolymers consisting of PS and PMMA arms was accomplished in a divergent arm-first approach using anionic polymerization. For

the arm-first star polymer synthesis, a functional initiator was needed, which could be linked to an active PS-*b*-PMMA-Li block copolymer after deprotection (Scheme 1). DTBS-DPE (1) was chosen as a preinitiator, which could be deprotected and brominated after the synthesis of the star polymer. For the deprotection and bromination mechanism, the only limitation for the used polymers was the strong acidic conditions using Me<sub>3</sub>SiCl/LiBr. There is already an approach by using  $\alpha$ -phenyl acrylate to overcome this issue.<sup>23</sup> However, in the case of herein-studied PMMA arms, the conditions should be compatible for functionalization without degradation issues or side reactions. To analyze this in more detail, a linear low molecular weight model polymer was synthesized (also according to Scheme 2) with this DPE-based initiator followed by bromination. This model polymer was analyzed in detail by SEC, <sup>1</sup>H NMR, and MALDI-ToF mass spectrometry before and after functionalization.

SEC measurements of the model PMMA revealed a molar mass of 5100 g mol<sup>-1</sup> and a low dispersity index value,  $D$ , of 1.05. The deprotection and bromination reaction was carried out like it was described for the star polymers but with a higher amount of the used solvents to decrease the viscosity.<sup>48</sup> The <sup>1</sup>H NMR spectrum (Figure 2) revealed the shift of the signal of methylene next to oxygen from 4.66 to 4.45 ppm for the exchange to bromine. There was some residual signal at 4.66 ppm and another small peak at 4.54 ppm. This signal at 4.54



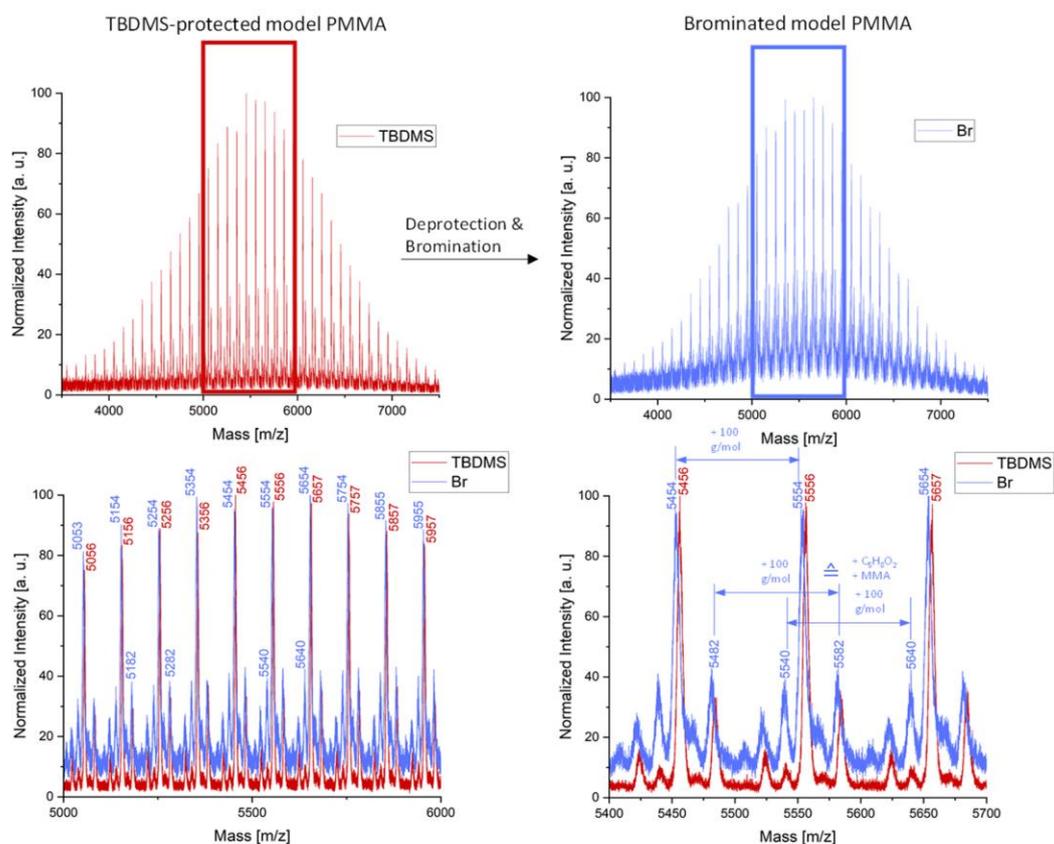
**Figure 2.** Superimposed  $^1\text{H}$  NMR spectra (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of the model PMMA polymer before (red) and after (blue) deprotection and bromination reaction.

ppm is known from the synthesis of the preinitiator from the methylene next to the hydroxy function (Figure S1). This signal was also described to stem from the chlorinated benzene moieties as a chlorinated side product during functionalization.<sup>50</sup> The reaction was repeated but with a lower amount of solvent, as it was already described by Hira and Matsuo.<sup>48</sup> After purification, the  $^1\text{H}$  NMR spectrum showed weak remaining signals at 4.66 and 4.54 ppm. This result could be interpreted that with a higher concentration the bromination reaction worked better, even though the viscosity of the solution was higher.

MALDI-ToF mass spectrometry (Figure 3) revealed a narrow molecular weight distribution for the protected and brominated model PMMA from anionic polymerization, as previously proven by SEC measurements (Figure S5). Both polymers revealed a growth of 100 u for each peak, which could be assigned to the mass of the MMA repeating unit. The main signal for the protected DTBS-PMMA polymer showed a mass of 5456 u. This mass was the result of a butane moiety ( $58.12 \text{ g mol}^{-1}$  stemming from the butyl lithium initiator after polymerization and termination of the active chain ends with

MeOH), the preinitiator DTBS-DPE ( $468.80 \text{ g mol}^{-1}$ ), sodium from the ionization in mass spectrometry ( $22.989 \text{ g mol}^{-1}$ ), and 49 repeating units of MMA (each  $100.12 \text{ g mol}^{-1}$ ; in sum  $4905.88 \text{ g mol}^{-1}$ ). Interestingly, the molecular weight distribution for the brominated polymer was almost the same except for a small deviation of 2.5 u. These data were expected when instead of DTBS-DPE, the brominated DPE ( $366.08 \text{ g mol}^{-1}$ ) was used for the calculation of the molar mass. The brominated product turned out to be exactly  $102.72 \text{ g mol}^{-1}$  ( $\text{MMA} + 2.6 \text{ g mol}^{-1}$ ) lighter than the protected one.

In a magnified version of the mass spectrum (Figure 3) there are some side distributions visible. These side distributions are also observed in a horizontal line-up in the Kendrick mass defect analysis<sup>51</sup> in Figures S8 and S9 in the Supporting Information. The most significant shift showed a deviation of +28 u. This mass deviation would fit to the addition of ethylene ( $28.05 \text{ g mol}^{-1}$ ). Ethylene could appear together with lithium ethoxide from a side reaction of BuLi with the solvent THF.<sup>52</sup> The generated ethylene is now capable of reacting with the excess BuLi, and it can also add an additional DPE moiety. The formed lithium ethoxide will work as a solvated  $\mu$ -type



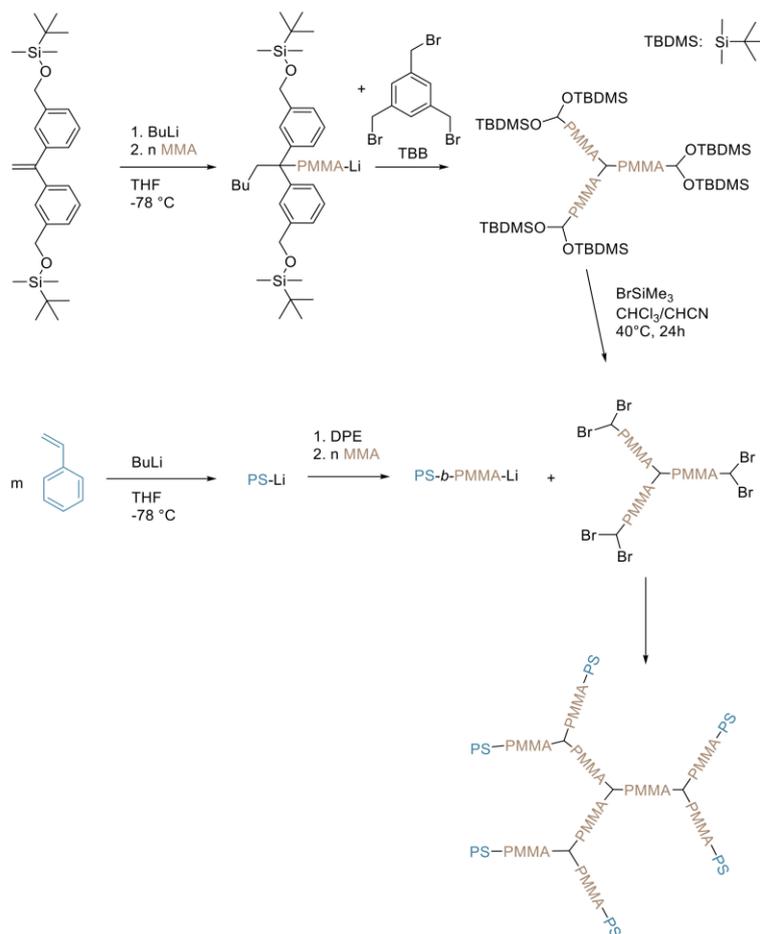
**Figure 3.** Mass spectra of the PMMA polymer before (red) and after the bromination reaction (blue). The magnified versions below show the growth of  $100 \text{ g mol}^{-1}$  (MMA) of each peak.

ligand, which stabilizes the active chain end and therefore its presence has an influence on the tacticity and especially the kinetics of the polymerization, but the amount is probably rather low compared to the usually added 1–5 equiv.<sup>53</sup> The dispersity index value still remained low, and it is therefore assumed that the influence on the anionic polymerization of MMA or the following linking process can be neglected. The other weaker signals cannot be assigned to known side reaction. Side reactions of excess BuLi to the protective group TBDMS were calculated and would lead to different masses. Also, no grafted polymers were obtained, because the active PMMA-Li with its enol ether chain end is known to be unable to react with the remaining DPE species because of the low reactivity of the double bond.<sup>10</sup> The bromination reaction seemed to depend on the high polymer concentration and a low level of solvents.

The three-arm star polymer core of the dendrimer-like polymer was synthesized via an arm-first procedure, with the protected DTBS-DPE as a functional protected initiator (Scheme 2). SEC measurement of the linear precursor for D3 (see Table 1) was performed and a molecular weight of  $22\,200 \text{ g mol}^{-1}$  vs PS ( $D = 1.04$ ) was determined. For this specific polymer, a PMMA calibration for SEC was used and

revealed a molecular weight of  $25\,300 \text{ g mol}^{-1}$ . This fits exactly the calculated molecular weight from the Mark–Houwink equation (see Supporting Information eq S6), which is also  $25\,300 \text{ g mol}^{-1}$ . Therefore, for the next PMMA star polymer precursors, the Mark–Houwink equation was used to calculate the molar mass. For the synthesis of the core molecules, the 1,3,5-tris(bromomethyl)benzene (3-BMB) linking agent was added with 1/8 equiv compared to the preinitiator to avoid the linking of just two arms. Matsuo et al. mentioned the usage of 1.5 times as the necessary amount of active polymer chain for each bromine functionality.<sup>33</sup> We used an excess of 2.7 to avoid the formation of two-arm linking products in order to simplify the purification procedure. The synthesis is shown in Scheme 3. The separation of 1 and 3 arm polymers is known to be more convenient via precipitation compared to the separation of larger 2-arm and 3-arm star polymers. After the separation of the 3-arm star from the remaining linear PMMA, the bromination was performed with a low amount of solvent, as it was shown for the aforementioned test reaction for the bromination of the model PMMA. In this case, the viscosity was higher because of the longer single polymer chains as part of the star architecture. The bromination turned out to be successful, as could be concluded from the corresponding

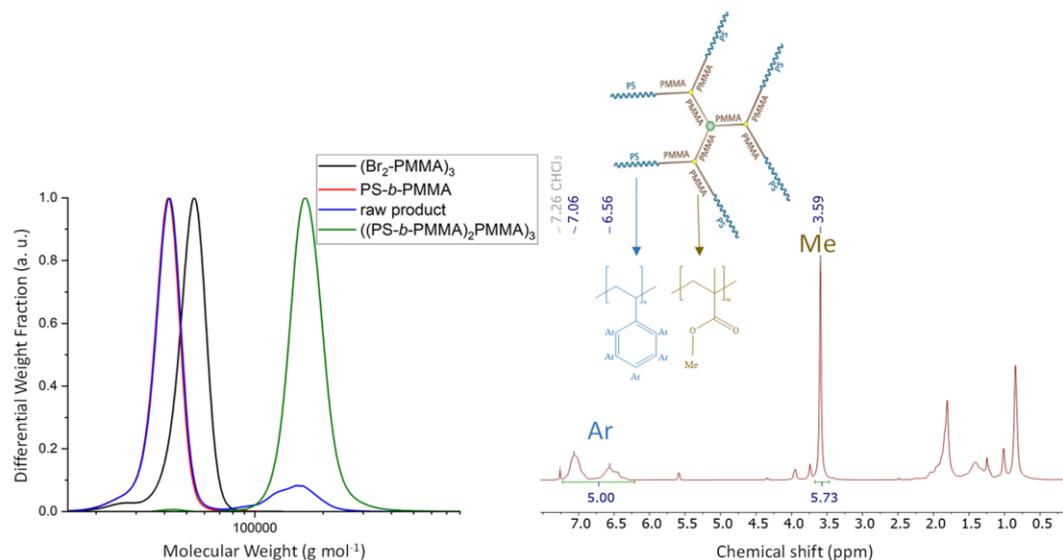
Scheme 3. Divergent Arm-First Synthesis of the Second-Generation Dendrimer-like Block Copolymer



NMR spectrum (Figure S3) showing a shift of the signal at 4.65 ppm to 4.45 ppm. The star polymer was dried and purified by three-time azeotropic distillation with dry toluene for further anionic polymerization. For this purpose, the star polymer was added to an active PS-*b*-PMMA-Li block copolymer with the same molar mass of PMMA as each PMMA arm of the star to avoid the effects of the asymmetry  $\tau$ . A huge asymmetry is known to stabilize gyroidal phases in star polymers and H-shape star polymers,<sup>4,54</sup> but this would probably overlap the effect of dendrimer-like architecture in this approach. Samples of the linking reaction were regularly taken after 3–9 days until no further increase of the apparent molar mass was visible, as proven by SEC measurements. The steric hindrance, which is known for the addition of the third polymer arm to 3-BMB and which is known to slow down the coupling reaction, was not that pronounced here, because separated bromomethylbenzene moieties were used, which were considered to have an increased accessibility compared to one benzene ring with multiple bromomethyl substituents. The excess of the block copolymer was separated by inverse

precipitation and the pure dendrimer-like structure was obtained. From the corresponding NMR spectrum it could be concluded that a mass ratio of 35.3 wt % of PS was obtained, which was slightly lower than the calculated 41.0 wt % PS using the mass of every polymer block. It can be assumed that only 4 block copolymer arms were present on the second generation of the dendrimer like polymer in average. The excess of active PS-*b*-PMMA-Li arms could be still too low for a complete conversion. Hutchings and Roberts-Bleming solved this by functionalization of the further generations with halides followed by a Williamson etherification reaction at the hydroxy-functionalized core molecule.<sup>29</sup> Results derived from NMR and SEC measurements are given in Figure 4, while all results on molar masses and ratio of all produced polymer samples are compiled in Table 1.

Polymer D1 could not be completely purified by inverse precipitation, even though different solvents and precipitants were tested. In addition, also by using preparative SEC, it was not possible to further purify the polymer (Figure S10), which was probably caused by the high molecular weight and the



**Figure 4.** SEC and  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) data of the second-generation dendrimer-like block copolymer D3. From the SEC results the linking process of the PS-*b*-PMMA block copolymer (red) to the black brominated PMMA<sub>3</sub> star polymer can be concluded (cf. main text). The green dendrimer-like block copolymer was separated from the blue raw product by precipitation. The  $^1\text{H}$  NMR spectrum revealed the aromatic signals of PS from 6.2 to 7.2 ppm, the signals of the methoxy group at 3.6 ppm, and the backbone below 2.0 ppm.

**Table 1. Analytical Data of the Three Synthesized ((PS-*b*-PMMA)<sub>2</sub>PMMA)<sub>3</sub> Dendrimer-like Polymers<sup>a</sup>**

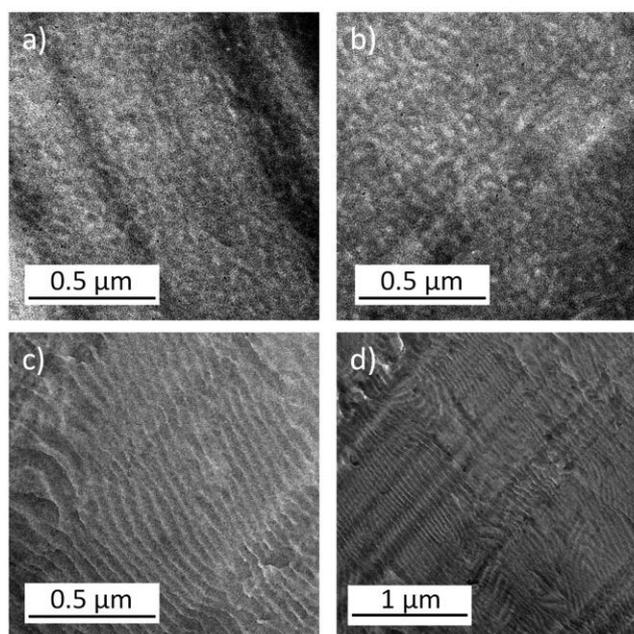
polymer	$M_n$ PS (SEC) [g mol <sup>-1</sup> ]	$M_n$ PMMA (BCP) (NMR) [g mol <sup>-1</sup> ]	$M_n$ total (SEC) vs PS [g mol <sup>-1</sup> ]	$D$	ratio PS (NMR) [wt %]	composition
D1	30700	35300	393000	1.43	63.0	((S <sup>85</sup> M <sup>35</sup> ) <sub>2</sub> M <sup>38</sup> ) <sub>3</sub>
D2	34300	32100	392000	1.11	56.0	((S <sup>80</sup> M <sup>32</sup> ) <sub>2</sub> M <sup>40</sup> ) <sub>3</sub>
D3	22200	20800	167000	1.04	35.3	((S <sup>23</sup> M <sup>21</sup> ) <sub>2</sub> M <sup>25</sup> ) <sub>3</sub>

<sup>a</sup>SEC was measured in THF vs PS standards.  $^1\text{H}$  NMR was measured in  $\text{CDCl}_3$  at 400 MHz and referred to the solvent signal.

branched architecture. The amount of PS was slightly higher compared to the calculated 61 wt % ( $^1\text{H}$  NMR: 63.0 wt %) from the synthesis of each block, but the trend turned out to be similar. The comparison of the morphology of the resulting asymmetric star, H-shape star, and dendrimer-like polymer would be of interest, but a separation was not possible at this stage. As mentioned before, the main problem was the cleanup procedure of the star polymer core before the linking reaction to obtain the dendrimer-like structure. Therefore, the star synthesis was repeated, the side products were directly separated, and the pure star polymer was later used for the linking process of polymer D2. The dendrimer-like structure was directly purified by preparative SEC and not by precipitation (Figure S11). In this case, the ratio of PS turned out to be a bit lower than the calculated 61 wt %, which could be caused by missing BCP arms in the second generation of the dendrimer-like structure. Earlier reports on similar polymer architectures indicated a lamellar morphology at 50 vol %.<sup>25</sup> The fraction of the PS-blocks was chosen to be at about 60 vol %. This should still result in a lamellar structure for a linear block copolymer, but we consider our polymer architecture would break the morphology into bicontinuous phases. The microphase-separated structures of both polymers D1 and D2 with about 60 wt % PS and 390 000 g mol<sup>-1</sup>, as derived by SEC measurements, were analyzed by TEM, SAXS,

and AFM in the following. For this purpose, the polymers were solvent-annealed in THF followed by temperature-annealing at 130 °C for 4 days. Figure 5 shows the TEM images of D1 and D2 as an overview of the microstructure. SAXS curves and AFM images can be found in Figures S12 and S13, respectively.

As can be concluded from the TEM investigations, polymer D1 showed a bicontinuous morphology without long-range order. This structure is also referred to as a worm-like cylinder morphology.<sup>55</sup> This morphology usually shows only a primary diffraction reflection in SAXS.<sup>56</sup> In our case in Figure S12, there was a weak secondary reflection at  $\sim 0.038 \text{ \AA}^{-1}$  that cannot be explained by the bicontinuous morphology. In comparison, polymer D2 with about the same polymer mass ratio and size of PS and PMMA shows a lamellar morphology, as determined by TEM measurements. In addition, SAXS measurements indicated the formation of a lamellar structure with a repeat distance,  $d$ , of 64.8 nm calculated as  $d = 2\pi/q_0$  with  $q_0$  the position of the primary structure factor reflection. This lamellar morphology could be explained by missing block copolymer arms as defect structures. These defects would induce less curvature in the self-assembly process. Interestingly, TEM showed just small PMMA lamellae (bright) and much larger dark PS lamellae. This asymmetry is uncommon for a polymer with a high amount of PMMA and probably caused by



**Figure 5.** TEM images of the dendrimer-like polymers D1 (a, b) and D2 (c, d). The scale bars show 0.5  $\mu\text{m}$  (a–c) and 1  $\mu\text{m}$  (d).

the hindrance for the ordering of the PMMA chains by the branched polymer architecture. It is assumed that the larger outer PS arms would shift the morphology to a gyroid structure by overcrowding (Figure S18D,E). Additionally, the dendrimer-like polymer shows a three-arm star structure in the center, which we assumed to already fit the 3-fold coordination of the interpenetrating networks of a double gyroid Ia3d-type structure. Monte Carlo simulations with even larger amounts of PS (Figures S19 and S20G–I) suggests bicontinuous phases for polymers with a lower volume ratio of the dendritic part. The used dendrimer-like BCP for this simulation was much smaller than the synthesized polymer to fit into the simulation box and to investigate the morphologies. This comparison of experimental and simulation data leads to the assumption, that the overall molecular weight and polymer architecture is in this case crucial for the self-assembly process.

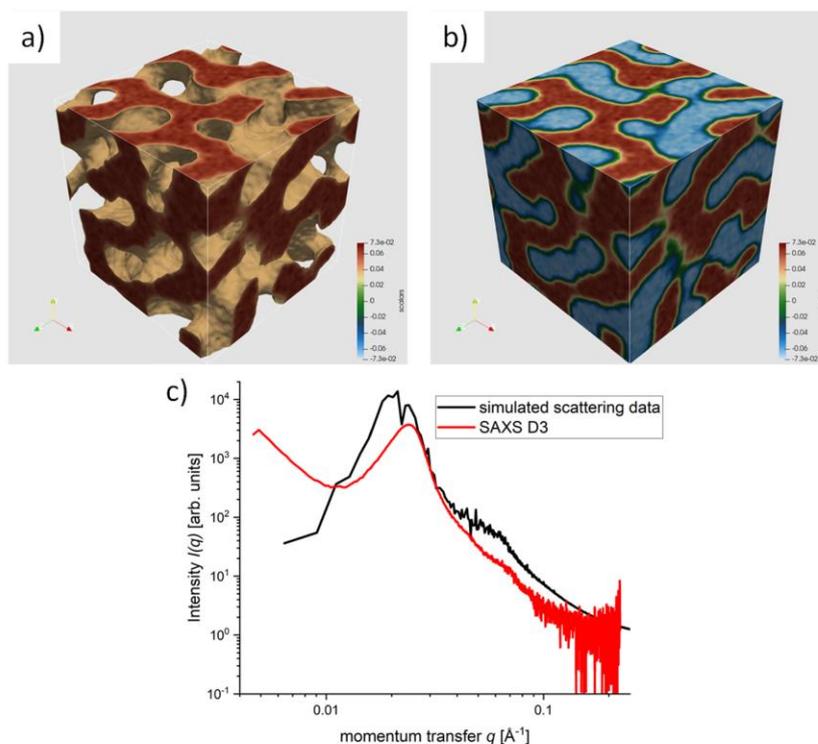
For a direct comparison of the experimental and simulation data, the overall molecular weight was lowered to still be above the entanglement molar mass of PS and PMMA but at the same time to stay within the maximum size of the simulation box. The ratio of 60 wt % PS at the outside of the dendrimer-like polymer was switched to 40 wt % PS to get to the gyroid phases. The suggested overcrowding of the outer PS chains is probably interfering with the hindered self-assembly of the branched PMMA core. Raising the ratio of PMMA should therefore raise the influence on the self-assembly of the dendrimer-like core.

The pure polymer D3 revealed no assignable microphase separation by TEM and AFM investigation (Figure S15) but an intense primary reflection at  $q_0 = 0.0239 \text{ \AA}^{-1}$  in SAXS measurements, indicating microphase separation (Figure 6). The corresponding repeat distance  $d$  equals 26.3 nm, which is rather small for the presented polymer, considering the high

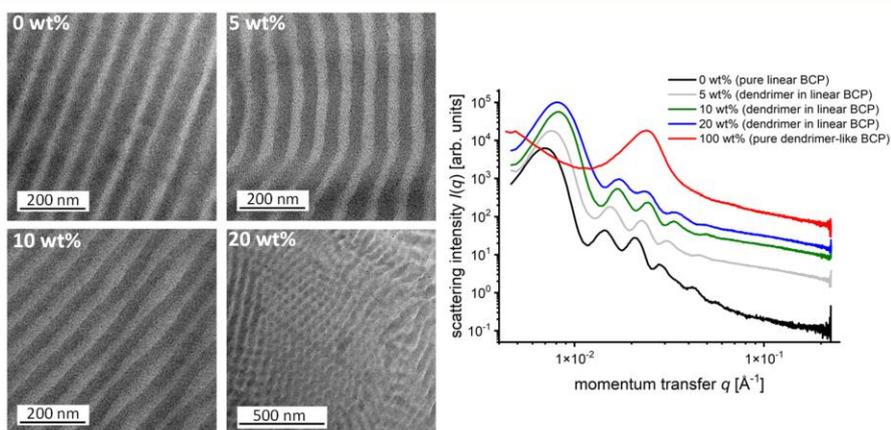
molecular weight way above  $100\,000 \text{ g mol}^{-1}$ . Therefore, an estimation of Semenov was used to get the domain size  $d$  for a comparable linear block copolymer, given by the following equation:<sup>57</sup>

$$d \sim aN^{2/3}\chi^{1/6}$$

Here,  $a$  is the characteristic segment length, which is  $a = 0.70 \text{ nm}$  for both PS and PMMA.<sup>58</sup> The Flory–Huggins interaction parameter is  $\chi_{\text{PS-PMMA}} = 0.0383$  at  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ <sup>59</sup> and the number of repetition units in the aimed dendrimer-like structure is  $N = 3335$  ( $340\,000 \text{ g mol}^{-1}$ ). The domain size of a linear block copolymer of this size is estimated to approximately 91 nm. This calculated size is about 3.5 times the size as determined by SAXS measurements. A decrease in the domain spacing is already known from an increasing block number in  $(\text{AB})_n\text{A}$  multiblock copolymers or arm number in star block copolymers at the same overall molar mass. This decrease is caused by the bridges-to-loops ratio.<sup>60,61</sup> As a result, the domain size is also influenced by the branched structure. It was already suggested in our previous work that the domain size is also influenced by the branching points.<sup>25</sup> The small size of the block copolymer domains of the prepared polymer D3 could explain the nonvisibility of the phase separation by TEM investigation. It is known for dendron structures that the order–disorder transition (ODT) occurs above a value for  $\chi N$  of 60.<sup>62</sup> This should not be the case here, because the value for this polymer is  $\chi N = 128$ , i.e., within the strong segregation range. The microphase separation was also proven by the primary SAXS reflection. However, only a very weak secondary reflection was visible, which is consistent with a structure consisting of worm-like cylinders.<sup>55</sup> The missing secondary reflections are already described for this polymer architecture, as observed for the obtained worm-like cylinder morphology in



**Figure 6.** Density distribution of G2S63L69 ldBCPs with  $\varepsilon = 0.11$  obtained from the simulation. (a) Majority dendritic component, which corresponds to PMMA. (b) Composition of (PMMA-) dendritic part and (PS-) linear exterior emphasizing the phase separation. (c) Scattering intensity  $I(q)$  as a function of momentum transfer,  $q$ , for the sample D3 in comparison to coarse-grained simulation (G2S63L69, black line). The simulation data have been rescaled according to the mapping by the  $q = q_{\text{sim}}/0.383 \text{ nm}$  and arbitrarily scaled on the  $y$ -axis to match the experimental scattering peak.



**Figure 7.** TEM images and SAXS curves of the blending of 0, 5, 10, and 20 wt % D3 to linear PS-*b*-PMMA with roughly the same size of  $350\,000 \text{ g mol}^{-1}$ . The scale bar shows 200 nm (0, 5, and 10 wt %) and  $0.5 \mu\text{m}$  (20 wt %).

our previous work.<sup>25</sup> Generally, the worm-like cylinder morphology is based on a microphase separation of the

polymer segments into distinct domains but lacks the long-range order into specific symmetry elements.

To gain more insights into the morphology, the microphase separation of polymer D3 was simulated with a Monte Carlo method. Details on the simulation technique and coarse-graining procedure can be found in the [Supporting Information](#), while the density distribution combined with the experimental SAXS and simulated scattering data are shown in [Figure 6](#).

The simulated scattering data of D3 closely resemble the SAXS data of the same polymer: Both show a primary structure factor reflection at  $\sim 0.025 \text{ \AA}^{-1}$  and a weak shoulder at  $0.07 \text{ \AA}^{-1}$ , which presumably is a feature of the underlying cylinder form factor. Also, the density distribution revealed the expected worm-like bicontinuous morphology in [Figure 6](#). It can be assumed that the morphology in our experiment turned out to be the same as observed in simulation, even though TEM did not show clear microphase separation. The observed SAXS curve also fits to D1 which shows a worm-like morphology in TEM. It could also be compared to the worm-like morphology, which was obtained in our previous publication.<sup>25</sup> Therefore, the observed simulated density distribution of a bicontinuous morphology with no long-range order is proven for this type of dendrimer-like block copolymer. A gyroid morphology is difficult to manifest in simulation and can easily be overlooked at high  $\chi N$ , as recently described by Sánchez-Leija et al.<sup>63</sup>

The direct observation of the bicontinuous morphology by TEM is still not given. To gain more insights into the morphology evolution based on the dendrimer-like polymer as a potential additive for linear polymer systems, a linear PS-*b*-PMMA block copolymer with a ratio of PS of 40.8 wt % and a total mass of  $345\,000 \text{ g mol}^{-1}$  were added to dendrimer-like polymer D3 with different ratios. This block copolymer is a linear analog of the targeted dendrimer-like structure of D3. We expected the dendrimer-like polymer to give the 3-fold coordination of a gyroid network, while the linear block copolymer would fill the racks in between. TEM images of the pure linear BCP as well as the blend systems with 5, 10, and 20 wt % of the dendrimer-like polymer are shown in [Figure 7](#).

The TEM images and the SAXS curves both revealed a lamellar morphology for the blend systems with 0, 5, and 10 wt % of the dendrimer. By adding 20 wt % of the dendrimer-like block copolymer, the lamellar morphology changed and TEM investigations showed a bicontinuous morphology. The pure linear block copolymer (0 wt %) revealed the expected lamellar morphology with a domain size of  $63.4 \pm 3.4 \text{ nm}$ , as determined by TEM measurements. This turned out to be smaller than the calculated 91 nm; however, SAXS measurements were in good agreement with expectations showing a domain size of 89.7 nm. The pure light PMMA domains had a domain size of  $20.9 \pm 2.1 \text{ nm}$ . When 5 wt % of the dendrimer-like structure was added, the domain size increased to  $70.9 \pm 5.4 \text{ nm}$  (pure PMMA  $30.8 \pm 3.2 \text{ nm}$ ), as determined by TEM investigations. The contrast between the light PMMA and the dark PS phase was enriched, and it seems like the intermaterial dividing surface (IMDS) is getting smaller, while the PMMA domain increased. It is reported that for a homopolymer blend with a small addition of a star BCP as a compatibilizer the junction point of the star was closer to the IMDS.<sup>64</sup> This is also likely for the herein presented dendrimer-like system and would result in a decreasing IMDS. As derived from the corresponding SAXS measurements, the size of the lamellar domains decreased from 89.7 to 83.8 nm. The height ratio of the secondary reflections in this blend

increased in comparison to the primary reflections, which is also a hint for a better order of the lamellar structure.

By adding 10 wt % of the dendrimer-like BCP, the domain size, as determined by SAXS, decreased further to 77.2 nm. In TEM the size stayed about the same as before with 5 wt % at  $70.9 \pm 6.8 \text{ nm}$  (pure PMMA  $32.6 \pm 7.5 \text{ nm}$ ) while the standard deviation increased. The lamellae are diverted and seem to be undulating by adding 10 wt % of the dendrimer-like polymer. Because the deflections are not parallel or cyclic, Hamley et al.<sup>65</sup> describe it as a second sound-type mode on the border of the order–order transition (OOT) from lamellae to cylinder structure. By further increasing the dendrimer-like BCP ratio to 20 wt %, SAXS measurements lead to weak secondary reflections at relative  $q$ -values expected for a lamellar structure. Within TEM investigations, by increasing the amount of added dendrimer-like polymer, the lamellar morphology dehisced and a bicontinuous structure appeared. This fits the aforementioned OOT between lamellar and cylinder morphology at 10 wt % of the dendrimer. SAXS showed the bulk structure of the polymer blend. It could be concluded that there was a decreased order of the remaining lamellar morphology, but the intensity of a lamellar structure in SAXS is much stronger in comparison to a bicontinuous structure. By looking at lower magnification images in TEM for 20 wt % (see [Figure S16](#)), we can exclude that this is just the defect structure of lamellae at the grain size boundaries.<sup>66,67</sup> Some remaining lamellae areas could be a hint for a macrophase separation, which should appear earlier in structural unlike blends than for known AB blends.<sup>68</sup> But a macrophase separation was not expected for this composition in the blend with nearly the same size and mass ratio of the polymers, even for higher mass ratios of the dendrimer-like polymer.<sup>69</sup> This could be a result of worsened mixing of the huge polymer structures. This structural problem is not assumed here because of the long solvation time in THF. It is more likely that this mixture is still at the border for both the bicontinuous and the lamellar structure.

Interestingly, by just a small difference of 5 wt % of the PMMA ratio in a linear (59.2 wt %) and a dendrimer-like (64.7 wt %) block copolymer with the same overall molar mass, the addition of the dendrimer leads to a huge swelling of the PMMA domain. With a higher amount of the dendrimer-like polymer, the lamellar packing is broken by swelling the PMMA domain. This means that dendrimer-like block copolymer itself shows a bicontinuous structure, which is just too small to be exactly analyzed by TEM and AFM imaging.

## CONCLUSION

We were able to prepare three different dendrimer-like model block copolymers to gain insights into structure–property relations to the influence on microphase separation. By comparing the experimental data and simulated structures, we obtained the same resulting microstructure and could therefore prove the experimental observations. The simulation method could be used to develop a phase diagram which would be of interest to help experimental scientists in the time-consuming preparation of this ordered branched architecture. Interestingly, when the outer PS segments of the dendrimer-like represented the majority of the block copolymer, a lamellar morphology was obtained with a huge asymmetry in the domain size of PS and PMMA. When the inner PMMA segments were the majority component, SAXS and simulation data indicated a bicontinuous structure. By blending the

dendrimer-like block copolymer architecture and a linear block copolymer with the same molar mass, we were able to shift the phase separation from a linear to a bicontinuous structure. We were also able to prove an effect on the intermaterial dividing surface and an undulating structure by adding a low amount of the dendrimer-like structure to the linear BCP. This fits the visible worm-like cylinder structure in D1 with an incomplete cleanup of different branched and linear structures. This allows us to assume that the dendrimer-like block copolymer could also affect the microphase separation of the crude product before the cleanup procedure and this time-consuming cleanup process could maybe be avoided. By adding just a small amount of this dendrimer-like structure as a compatibilizer, the microphase separation can be deflected, and bicontinuous networks can be produced. Based on the tailored design of herein-reported model polymer architectures accompanied by simulation on the self-assembly, structure–property relations on the molecular level were elucidated, which will further pave the way to improve polymer-based materials and blends for applications in the field of thermoplastic elastomers or functional polymers with interesting mechanical and optical properties.

### ■ ASSOCIATED CONTENT

#### Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request. The simulation data that support the findings of this study are openly available in Zenodo at <https://doi.org/10.5281/zenodo.11581250>.

#### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.macromol.4c00944>.

Synthesis of the preinitiator DTBS-DPE (1,1-di(3-*tert*-butyldimethylsilyloxyphenyl)ethylene); additional SEC, NMR, MS, TEM, AFM, and SAXS data; the formula used for getting the molecular weight from the Mark–Houwink equation, as well as a description of the simulation method with additional density distributions for other dendrimer-like block copolymers (PDF)

Video of the rotating density distribution of the simulated version of D3 to get a better view of the three-dimensional self-assembled structure of the polymer (MP4)

### ■ AUTHOR INFORMATION

#### Corresponding Author

Markus Gallei – Polymer Chemistry, Saarland University, 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](mailto:markus.gallei@uni-saarland.de)

#### Authors

Frank Hartmann – Polymer Chemistry, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany

Ron Dockhorn – Institute Theory of Polymers, Leibniz Institute of Polymer Research Dresden, 01069 Dresden, Germany; [orcid.org/0000-0002-5268-5430](https://orcid.org/0000-0002-5268-5430)

Sebastian Pusse – Polymer Chemistry, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany; [orcid.org/0009-0001-0456-9507](https://orcid.org/0009-0001-0456-9507)

Bart-Jan Niebuur – INM—Leibniz Institute for New Materials, 66123 Saarbrücken, Germany; [orcid.org/0000-0003-1422-3996](https://orcid.org/0000-0003-1422-3996)

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

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

Alexander Schießer – Department of Chemistry, Mass Spectrometry, Technische Universität Darmstadt, 64287 Darmstadt, Germany

Bizan N. Balzer – Institute of Physical Chemistry, University of Freiburg, 79104 Freiburg, Germany; Cluster of Excellence livMatS @ FIT—Freiburg Center for Interactive Materials and Bioinspired Technologies, University of Freiburg, 79110 Freiburg, Germany; Freiburg Materials Research Center (EMF), University of Freiburg, 79104 Freiburg, Germany; [orcid.org/0000-0001-6886-0857](https://orcid.org/0000-0001-6886-0857)

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/10.1021/acs.macromol.4c00944>

#### Author Contributions

The manuscript was written with the contributions of all authors, and all authors have approved the final version.

#### Funding

R.D. gratefully acknowledge the GWK support for funding this project by providing computing time through the Center for Information Services and HPC (ZIH) at TU Dresden. A.S. thanks the Deutsche Forschungsgemeinschaft (Grant INST 163/445-1 FUGG) for partial funding of this work. B.N.B. thanks the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation) under Germany's Excellence Strategy, Grant EXC-2193/1-390951807, for financial support.

#### Notes

The authors declare no competing financial interest.

### ■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Blandine Bossmann for her help with SEC measurements and preparative purification of the polymers and Aude Haettich for her help with carbon desorption and TEM sample preparation. R.D. thanks Reinhard Scholz (IPF Dresden) for fruitful discussions of the scattering intensity.

### ■ REFERENCES

- Six, J. L.; Gnanou, Y. From Star-Shaped to Dendritic Poly(Ethylene Oxide)s: toward Increasingly Branched Architectures by Anionic-Polymerization. *Macromol. Symp.* **1995**, *95*, 137–150.
- Olvera de la Cruz, M.; Sanchez, I. C. Theory of Microphase Separation in Graft and Star Copolymers. *Macromolecules* **1986**, *19* (10), 2501–2508.
- Matsen, M. W. Effect of Architecture on the Phase Behavior of AB-Type Block Copolymer Melts. *Macromolecules* **2012**, *45* (4), 2161–2165.
- Seo, Y.; Woo, D.; Li, L. Y.; Li, W. H.; Kim, J. K. Phase Behavior of PS-(PS-*b*-P2VP)(3) Miktoarm Star Copolymer. *Macromolecules* **2021**, *54* (17), 7822–7829.
- Meier-Merziger, M.; Fickenscher, M.; Hartmann, F.; Kuttich, B.; Kraus, T.; Gallei, M.; Frey, H. Synthesis of phase-separated super-H-shaped triblock architectures: poly(l-lactide) grafted from telechelic polyisoprene. *Polym. Chem.* **2023**, *14* (23), 2820–2828.
- Faust, L.; Ropert, M. C.; Esfahani, M. K.; Abbasi, M.; Hirschberg, V.; Wilhelm, M. Comb and Branch-on-Branch Model Polystyrenes with Exceptionally High Strain Hardening Factor SHF >

- 1000 and Their Impact on Physical Foaming. *Macromol. Chem. Phys.* **2023**, *224* (1), No. 2200214.
- (7) Pipertzis, A.; Ntetsikas, K.; Hadjichristidis, N.; Floudas, G. Cyclic Topologies in Linear  $\alpha,\omega$ -Dihydroxy Polyisoprenes by Dielectric Spectroscopy. *Macromolecules* **2022**, *55* (23), 10491–10501.
- (8) Wengenmayr, M.; Dockhorn, R.; Sommer, J. U. Multimolecular Structure Formation with Linear Dendritic Copolymers. *Macromolecules* **2021**, *54* (14), 6937–6946.
- (9) Rangou, S.; Moschovas, D.; Moutsios, I.; Manesi, G.-M.; Tsitoni, K.; Bovsunovskaya, P. V.; Ivanov, D. A.; Thomas, E. L.; Avgeropoulos, A. Dendrons and Dendritic Terpolymers: Synthesis, Characterization and Self-Assembly Comparison. *Molecules* **2020**, *25* (24), 6030.
- (10) Yoo, H. S.; Watanabe, T.; Hirao, A. Precise Synthesis of Dendrimer-Like Star-Branched Polystyrenes and Block Copolymers Composed of Polystyrene and Poly(methyl methacrylate) Segments by an Iterative Methodology Using Living Anionic Polymerization. *Macromolecules* **2009**, *42* (13), 4558–4570.
- (11) Watanabe, T.; Tsunoda, Y.; Matsuo, A.; Sugiyama, K.; Hirao, A. Synthesis of dendrimer-like star-branched poly(methyl methacrylate)s of generations consisting of four branched polymer chains at each junction by iterative methodology involving coupling and transformation reactions. *Macromol. Symp.* **2006**, *240*, 23–30.
- (12) Ge, X. S.; He, C.; He, W. D.; Chen, S. Q. Efficient and economical synthesis of dendrimer-like polystyrene with long subchains through arm-first divergent strategy. *Polym. Chem.* **2014**, *5* (16), 4649–4657.
- (13) Roepert, M. C.; Schussmann, M. G.; Esfahani, M. K.; Wilhelm, M.; Hirschberg, V. Effect of Side Chain Length in Polystyrene POM-POMs on Melt Rheology and Solid Mechanical Fatigue. *Macromolecules* **2022**, *55* (13), 5485–5496.
- (14) Roepert, M. C.; Goecke, A.; Wilhelm, M.; Hirschberg, V. Threading Polystyrene Stars: Impact of Star to POM-POM and Barbwire Topology on Melt Rheological and Foaming Properties. *Macromol. Chem. Phys.* **2022**, *223* (24), No. 2200288.
- (15) Meier-Merziger, M.; Immschweiler, J.; Hartmann, F.; Niebuur, B.-J.; Kraus, T.; Gallei, M.; Frey, H. Bifunctional Carbanionic Synthesis of Fully Bio-Based Triblock Structures Derived from  $\beta$ -Farnesene and *l*-Dilactide: Thermoplastic Elastomers. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, *62* (42), No. e202310519.
- (16) Urbani, C. N.; Bell, C. A.; Lonsdale, D.; Whittaker, M. R.; Monteiro, M. J. Self-assembly of amphiphilic polymeric dendrimers synthesized with selective degradable linkages. *Macromolecules* **2008**, *41* (1), 76–86.
- (17) Wang, Y. P.; Qi, G.; He, J. P. Unimolecular Micelles from Layered Amphiphilic Dendrimer-Like Block Copolymers. *ACS Macro Lett.* **2016**, *5* (4), 547–551.
- (18) Zheng, K.; Ren, J.; He, J. P. Thermally Responsive Unimolecular Nanoreactors from Amphiphilic Dendrimer-Like Copolymer Prepared via Anionic Polymerization and Cross Metathesis Reaction. *Macromolecules* **2019**, *52* (17), 6780–6791.
- (19) Wong, S. K.; Zainol, I.; Ng, M. P.; Ng, C. H.; Ooi, I. H. Dendrimer-like AB(2)-type star polymers as nanocarriers for doxorubicin delivery to breast cancer cells: synthesis, characterization, in-vitro release and cytotoxicity studies. *J. Polym. Res.* **2020**, *27* (7), 190.
- (20) Avgeropoulos, A.; Rangou, S.; Krikorian, V.; Thomas, E. L. Synthesis and Self-Assembly of 2nd Generation Dendritic Homopolymers and Copolymers of Polydienes with Different Isomeric Microstructures. *Macromol. Symp.* **2008**, *267* (1), 16–20.
- (21) Altintas, O.; Demirel, A. L.; Hizal, G.; Tunca, U. Dendrimer-like miktoarm star terpolymers: A(3)-(B-C)(3) via click reaction strategy. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **2008**, *46* (17), 5916–5928.
- (22) Kirkensgaard, J. J. K. Systematic progressions of core-shell polygon containing tiling patterns in melts of 2nd generation dendritic miktoarm star copolymers. *Soft Matter* **2011**, *7* (22), 10756–10762.
- (23) Yoo, H. S.; Watanabe, T.; Matsunaga, Y.; Hirao, A. Precise Synthesis of Dendrimer-like Star-Branched Poly(tert-butyl methacrylate)s and Their Block Copolymers by a Methodology Combining alpha-Terminal-Functionalized Living Anionic Polymers with a Specially Designed Linking Reaction in an Iterative Fashion. *Macromolecules* **2012**, *45* (1), 100–112.
- (24) Theodosopoulos, G. V.; Hurley, C. M.; Mays, J. W.; Sakellariou, G.; Baskaran, D. Trifunctional organolithium initiator for living anionic polymerization in hydrocarbon solvents in the absence of polar additives. *Polym. Chem.* **2016**, *7* (24), 4090–4099.
- (25) Hartmann, F.; Niebuur, B. J.; Koch, M.; Kraus, T.; Gallei, M. Synthesis and microphase separation of dendrimer-like block copolymers by anionic polymerization strategies. *Eur. Polym. J.* **2023**, *187*, No. 111894.
- (26) Matmour, R.; Gnanou, Y. Combination of an anionic terminator multifunctional initiator and divergent carbanionic polymerization: Application to the synthesis of dendrimer-like polymers and of asymmetric and miktoarm stars. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (4), 1350–1361.
- (27) Percec, V.; Barboiu, B.; Grigoras, C.; Bera, T. K. Universal iterative strategy for the divergent synthesis of dendritic macromolecules from conventional monomers by a combination of living radical polymerization and irreversible TERminator Multifunctional INitiator (TERMINI). *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (21), 6503–6516.
- (28) Matmour, R.; Lepoittevin, B.; Joncheray, T. J.; El-Khoury, R. J.; Taton, D.; Duran, R. S.; Gnanou, Y. Synthesis and investigation of surface properties of dendrimer-like copolymers based on polystyrene and poly(tert-butylacrylate). *Macromolecules* **2005**, *38* (13), 5459–5467.
- (29) Hutchings, L. R.; Roberts-Bleming, S. J. DendriMacs. Well-defined dendritically branched polymers synthesized by an iterative convergent strategy involving the coupling reaction of AB(2) macromonomers. *Macromolecules* **2006**, *39* (6), 2144–2152.
- (30) Hirao, A.; Matsuo, A.; Watanabe, T. Precise synthesis of dendrimer-like star-branched poly(methyl methacrylate)s up to seventh generation by an iterative divergent approach involving coupling and transformation reactions. *Macromolecules* **2005**, *38* (21), 8701–8711.
- (31) Hirao, A.; Kitamura, K.; Takenaka, K.; Nakahama, S. Protection and Polymerization of Functional Monomers. 18. Syntheses of Well-Defined Poly(Vinylphenol), Poly[(Vinylphenyl)Methanol], and Poly-[2-(Vinylphenyl)Ethanol] by Means of Anionic Living Polymerization of Styrene Derivatives Containing Tert-Butyldimethylsilyl Ethers. *Macromolecules* **1993**, *26* (19), 4995–5003.
- (32) Reutenauer, S.; Hurtrez, G.; Dumas, P. A new route to model (A2B) and regular graft copolymers. *Macromolecules* **2001**, *34* (4), 755–760.
- (33) Matsuo, A.; Watanabe, T.; Hirao, A. Synthesis of well-defined dendrimer-like branched polymers and block copolymer by the iterative approach involving coupling reaction of living anionic polymer and functionalization. *Macromolecules* **2004**, *37* (17), 6283–6290.
- (34) Zhang, C.; He, J. P. Dendrimer-Like Star-Branched Block Copolymers with Controlled Segment Sequence and their Star-Like Dendrigraft Derivatives. *Aust. J. Chem.* **2014**, *67* (1), 31–38.
- (35) Zheng, K.; He, J. P. Amphiphilic Dendrimer-like Copolymers with High Chain Density by Living Anionic Polymerization. *Chin. J. Polym. Sci.* **2019**, *37* (9), 875–883.
- (36) Goseki, R.; Zhang, F.; Takahata, K.; Uchida, S.; Ishizone, T. Synthesis of a well-defined alternating copolymer of 1,1-diphenylethylene and tert-butylidimethyl-silyloxymethyl substituted styrene by anionic copolymerization: toward tailored graft copolymers with controlled side chain densities. *Polym. Chem.* **2019**, *10* (47), 6413–6422.
- (37) Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. *Organomet.* **2010**, *29* (9), 2176–2179.
- (38) Nečas, D.; Klapetek, P. Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis. *Open Phys.* **2012**, *10* (1), 181–188.

- (39) Carmesin, I.; Kremer, K. The Bond Fluctuation Method - a New Effective Algorithm for the Dynamics of Polymers in All Spatial Dimensions. *Macromolecules* **1988**, *21* (9), 2819–2823.
- (40) Deutsch, H. P.; Binder, K. Interdiffusion and Self-Diffusion in Polymer Mixtures - a Monte-Carlo Study. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94* (3), 2294–2304.
- (41) Hoffmann, A.; Sommer, J. U.; Blumen, A. Statics and dynamics of dense copolymer melts: A Monte Carlo simulation study. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106* (16), 6709–6721.
- (42) Gazuz, I.; Sommer, J. U. Evidence of random copolymer adsorption at fluctuating selective interfaces from Monte-Carlo simulation studies. *Soft Matter* **2014**, *10* (37), 7247–7255.
- (43) Werner, M.; Sommer, J. U. Translocation and Induced Permeability of Random Amphiphilic Copolymers Interacting with Lipid Bilayer Membranes. *Biomacromolecules* **2015**, *16* (1), 125–135.
- (44) Rabbal, H.; Werner, M.; Sommer, J. U. Interactions of Amphiphilic Triblock Copolymers with Lipid Membranes: Modes of Interaction and Effect on Permeability Examined by Generic Monte Carlo Simulations. *Macromolecules* **2015**, *48* (13), 4724–4732.
- (45) Wengenmayr, M.; Dockhorn, R.; Sommer, J. U. Multicore Unimolecular Structure Formation in Single Dendritic-Linear Copolymers under Selective Solvent Conditions. *Macromolecules* **2016**, *49* (23), 9215–9227.
- (46) Wengenmayr, M.; Dockhorn, R.; Sommer, J. U. Dendrimers in Solution of Linear Polymers: Crowding Effects. *Macromolecules* **2019**, *52* (6), 2616–2626.
- (47) Müller, T.; Wengenmayr, M.; Dockhorn, R.; Rabbal, H.; Knespel, M.; Checkervarty, A.; Sinapius, V.; Guo, Y.; Werner, M. *LeMonADE*, version 2.2.2; Zenodo, 2021; DOI: 10.5281/zenodo.4067975.
- (48) Hirao, A.; Matsuo, A. Synthesis of Chain-End-Functionalized Poly(methyl methacrylate)s with a Definite Number of Benzyl Bromide Moieties and Their Application to Star-Branched Polymers. *Macromolecules* **2003**, *36* (26), 9742–9751.
- (49) Olah, G. A.; Gupta, B. G. B.; Malhotra, R.; Narang, S. C. Synthetic Methods and Reactions. 81. Chlorotrimethylsilane-Lithium Bromide and Hexamethyldisilane-Pyridinium Bromide Perbromide - Effective and Selective Reagents for the Conversion of Alkyl (Cycloalkyl and Aralkyl) Alcohols into Bromides. *J. Org. Chem.* **1980**, *45* (9), 1638–1639.
- (50) Watanabe, T.; Hirao, A. Precise Synthesis of Dendrimer-Like Star-Branched Poly(methyl methacrylate)s with Different Branched Architectures up to Third-Generation by Iterative Methodology. *Macromol. Symp.* **2006**, *245–246* (1), 5–13.
- (51) Fouquet, T.; Sato, H. Extension of the Kendrick Mass Defect Analysis of Homopolymers to Low Resolution and High Mass Range Mass Spectra Using Fractional Base Units. *Anal. Chem.* **2017**, *89* (5), 2682–2686.
- (52) Bates, R. B.; Potter, D. E.; Kroposki, L. M. Cycloreversions of Anions from Tetrahydrofurans - Convenient Synthesis of Lithium Enolates of Aldehydes. *J. Org. Chem.* **1972**, *37* (4), 560–562.
- (53) Lochmann, L.; Rodova, M.; Trekoval, J. Anionic-Polymerization of Methacrylate Esters Initiated with Esters of Alpha-Metalloalicyclic Acids. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **1974**, *12* (9), 2091–2094.
- (54) Park, S. J.; Bates, F. S.; Dorfman, K. D. Single gyroid in H-shaped block copolymers. *Phys. Rev. Mater.* **2023**, *7* (10), No. 105601.
- (55) Beyer, F. L.; Gido, S. P.; Buschl, C.; Iatrou, H.; Uhrig, D.; Mays, J. W.; Chang, M. Y.; Garetz, B. A.; Balsara, N. P.; Tan, N. B.; Hadjichristidis, N. Graft copolymers with regularly spaced, tetrafunctional branch points: Morphology and grain structure. *Macromolecules* **2000**, *33* (6), 2039–2048.
- (56) von Tiedemann, P.; Yan, J. Q.; Barent, R. D.; Spontak, R. J.; Floudas, G.; Frey, H.; Register, R. A. Tapered Multiblock Star Copolymers: Synthesis, Selective Hydrogenation, and Properties. *Macromolecules* **2020**, *53* (11), 4422–4434.
- (57) Semenov, A. N. Contribution to the Theory of Microphase Layering in Block-Copolymer Melts. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **1985**, *88* (4), 1242–1256.
- (58) Bürger, J.; Kunnathully, V. S.; Kool, D.; Lindner, J. K. N.; Brassat, K. Characterisation of the PS-PMMA Interfaces in Microphase Separated Block Copolymer Thin Films by Analytical (S)TEM. *Nanomater.* **2020**, *10* (1), 141.
- (59) Russell, T. P.; Hjelm, R. P.; Seeger, P. A. Temperature-Dependence of the Interaction Parameter of Polystyrene and Poly(Methyl Methacrylate). *Macromolecules* **1990**, *23* (3), 890–893.
- (60) Barent, R. D.; Perevyazko, I.; Mikusheva, N.; Floudas, G.; Frey, H. Linear (IS)(n)I Multiblock Copolymers: Tailoring the Softness of Thermoplastic Elastomers by Flexible Polyisoprene End Blocks. *Macromolecules* **2023**, *56* (15), 5792–5802.
- (61) Liffland, S.; Hillmyer, M. A. Enhanced Mechanical Properties of Aliphatic Polyester Thermoplastic Elastomers through Star Block Architectures. *Macromolecules* **2021**, *54* (20), 9327–9340.
- (62) Qiang, Y. C.; Li, W. H.; Shi, A. C. Stabilizing Phases of Block Copolymers with Gigantic Spheres via Designed Chain Architectures. *ACS Macro Lett.* **2020**, *9* (5), 668–673.
- (63) Sánchez-Leija, R. J.; Mysona, J. A.; de Pablo, J. J.; Nealey, P. F. Phase Behavior and Conformational Asymmetry near the Comb-to-Bottlebrush Transition in Linear-Brush Block Copolymers. *Macromolecules* **2024**, *57* (5), 2019–2029.
- (64) Chen, Z.; Steinmetz, C.; Hu, M. Q.; Coughlin, E. B.; Wang, H. Y.; Heller, W. T.; Bras, W.; Russell, T. P. Star Block Copolymers at Homopolymer Interfaces: Conformation and Compatibilization. *Macromolecules* **2023**, *56* (20), 8308–8322.
- (65) Hamley, I. W.; Koppi, K. A.; Rosedale, J. H.; Bates, F. S.; Almdal, K.; Mortensen, K. Hexagonal Mesophases between Lamellae and Cylinders in a Diblock Copolymer Melt. *Macromolecules* **1993**, *26* (22), 5959–5970.
- (66) Gido, S. P.; Gunther, J.; Thomas, E. L.; Hoffman, D. Lamellar Diblock Copolymer Grain-Boundary Morphology. 1. Twist Boundary Characterization. *Macromolecules* **1993**, *26* (17), 4506–4520.
- (67) Gido, S. P.; Thomas, E. L. Lamellar Diblock Copolymer Grain-Boundary Morphology. 4. Tilt Boundaries. *Macromolecules* **1994**, *27* (21), 6137–6144.
- (68) Steube, M.; Plank, M.; Gallei, M.; Frey, H.; Floudas, G. Building Bridges by Blending: Morphology and Mechanical Properties of Binary Tapered Diblock/Multiblock Copolymer Blends. *Macromol. Chem. Phys.* **2021**, *222* (4), No. 2000373.
- (69) Hashimoto, T.; Koizumi, S.; Hasegawa, H. Ordered Structure in Blends of Block Copolymers. 2. Self-Assembly for Immiscible Lamella-Forming Copolymers. *Macromolecules* **1994**, *27* (6), 1562–1570.

### 4.3 Synthese von phasenseparierten super-H-förmigen Triblockarchitekturen

Diese Arbeit wurde in *Polymer Chemistry* veröffentlicht.

Moritz Meier-Merziger, Marcel Fickenscher, Frank Hartmann, Björn Kuttich, Tobias Kraus, Markus Gallei, Holger Frey,

*Synthesis of phase-separated super-H-shaped triblock architectures: poly(L-lactide) grafted from telechelic polyisoprene*, *Polymer Chemistry*, 2023, 14, 2820-2828, DOI: 10.1039/d3py00230f

Die *Supporting Information* ist elektronisch unter [doi.org/10.1039/d3py00230f](https://doi.org/10.1039/d3py00230f) verfügbar.

Verwendet ohne Genehmigung der *Royal Society of Chemistry*<sup>®</sup>, da als Autor das Recht auf nicht-kommerzielle Veröffentlichung besteht.<sup>454</sup>

Der Eigenanteil dieser Arbeit beträgt 15 %.

Erläuterung der Anteile der Mitautoren:

Moritz Meier-Merziger: Konzeptentwicklung, Synthese, Analytik, Methodik, Verfassen der Publikation

Marcel Fickenscher: Synthese, Methodik

Frank Hartmann: Analytik, Methodik

Björn Kuttich: Analytik, Methodik

Tobias Kraus: Überarbeitung der Publikation

Markus Gallei: Überarbeitung der Publikation

Holger Frey: Konzeptentwicklung, Projektleitung, Verfassen und Überarbeitung der Publikation

In dieser Publikation wurde die Synthese eines super-H-förmigen Polymers aus Polyisopren und Polylactid und die Selbstanordnung der entstandenen Polymere untersucht. Dabei wird zuerst das Polyisopren durch einen bifunktionellen Initiator in unpolare Lösungsmittel gebildet und mit Isopylidenglycerylglycidylether endfunktionalisiert. Nach der Entschützungsreaktion im sauren Milieu können so je drei Hydroxygruppen in  $\alpha$ - und  $\omega$ -Position des PI erhalten werden. Durch eine Ringöffnungspolymerisation kann anschließend von jeder dieser funktionellen Gruppen das Wachstum eines Polylactids initiiert werden.

Durch die super-H-förmige Architektur des Polymers werden lamellare Strukturen bei einem Volumenanteil von nur 28 vol% der äußeren Polylactidsegmente durch eine Überbelegung am Verzweigungspunkt erkannt. Bei geringeren Volumenanteilen von etwa 16 vol% des Polylactids und Variation des Gesamt-molekulargewichts ordnete sich das Blockcopolymer in einer hexagonal gepackten Zylinderstruktur an. Dies beweist ebenfalls den Einfluss der Architektur auf die Krümmung der Grenzfläche.



Cite this: DOI: 10.1039/d3py00230f

## Synthesis of phase-separated super-H-shaped triblock architectures: poly(L-lactide) grafted from telechelic polyisoprene†

Moritz Meier-Merziger,<sup>a</sup> Marcel Fickenschner,<sup>a</sup> Frank Hartmann,<sup>b</sup> Björn Kuttich,<sup>c</sup> Tobias Kraus,<sup>c,d</sup> Markus Gallei<sup>b,e</sup> and Holger Frey<sup>b,\*a</sup>

In the field of carbanionic polymerization bifunctional initiators permit the synthesis of complex triblock copolymer structures. Using 1,3-bis(1-phenylethenyl)benzene (PEB), isoprene was polymerized in cyclohexane, yielding a high content of 1,4-PI units of 93%. Subsequently, 3 hydroxyl groups were introduced simultaneously both in  $\alpha$ - and  $\omega$ -position by means of end-functionalization of the living anionic di-lithiated polyisoprene (PI) chains with 1,2-isopropylidene glyceryl glycidyl ether (IGG) and subsequent acidic deprotection. The resulting hexa-hydroxy functional PI-macroinitiators were then used to initiate L-lactide (LLA) in a DBU-catalysed polymerisation, ultimately yielding super-H-shaped (PLLA)<sub>3</sub>-b-PI-b-(PLLA)<sub>3</sub> triblock structures with molecular weights of 23–49 kg mol<sup>-1</sup>. Narrow molecular weight distributions with dispersity in the range of 1.19–1.35 were obtained, and thermal characterisation revealed two distinct glass transition temperatures ( $T_g$ ), indicating phase separation. The PI-domains feature a low  $T_g$  between –55 °C and –59 °C, whereas the PLLA-domains exhibit a higher  $T_g$  of 41 °C to 49 °C. Further, the block copolymers were analyzed by TEM and SAXS, confirming clearly phase-separated cylindrical and lamellar morphologies. The reported bifunctional approach combining carbanionic polymerization with the ROP of lactones represents an efficient and general synthesis pathway for a large variety of complex polymer architectures.

Received 2nd March 2023.  
Accepted 16th May 2023

DOI: 10.1039/d3py00230f

rsc.li/polymers

### 1. Introduction

A key feature of block copolymers is self-assembly leading to different morphologies in bulk. This microphase separation can be utilized *e.g.* to increase toughness, when combining a brittle polymer with a highly flexible segment.<sup>1</sup> Supramolecular elastomers based on ABA triblock structures consisting of a hard, semi-crystalline outer A block and a soft, elastic B midblock, so-called thermoplastic elastomers (TPE), offer a wide range of applications.<sup>2</sup> In addition to simple ABA triblock structures, more complex *e.g.* multiblock<sup>3</sup> or bottle-

brush<sup>4</sup> structures have been subject of many investigations. An increasing demand for such materials is explained by several advantages: thermoplastic processability and the possibility of remolding at temperatures above the order-disorder transition or melting temperature of the hard block are attractive features, while retaining excellent toughness due to non-covalent cross-linking at room temperature.<sup>5</sup> In principle, this opens the possibility to remold and reuse TPEs and represents a recycling option.

The advantages of TPEs over classical elastomers can be further enhanced when changing from fossil fuel-based materials to more renewable and sustainable alternatives. Consequently, polylactide (PLA) as one of a few renewable, large-scale produced materials is a key component for consideration.<sup>6</sup> Different approaches have been reported to combine brittle PLA with low glass transition temperature ( $T_g$ ) material. As a further advantage, plasticizers can be avoided, as a permanently toughened PLA can also be obtained in this manner.<sup>7</sup> Copolymerization with unsaturated polyesters such as crystalline poly(*cis*-butene succinate)succinate (PcBS) or amorphous poly(*cis*-butene glutarate) (PcBG) leads to fully biodegradable materials due to the polyester structure. However, the  $T_g$  of the soft phase at –27 °C and –47 °C, respectively, is

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

<sup>b</sup>Chair in Polymer Chemistry, Saarland University, Campus Saarbrücken C4 2, 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, Campus D2 2, 66123 Saarbrücken, Germany

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

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d3py00230f>

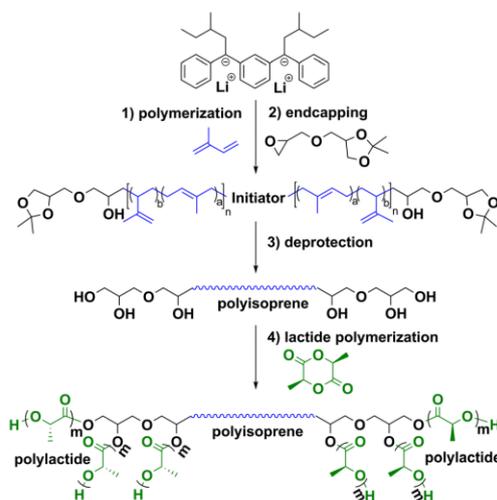
higher than the values known for established styrene-butadiene-styrene TPEs (SBS).<sup>8</sup> This also applies to copolymers based on polymethide with a  $T_g$  of  $-22$  °C.<sup>9</sup> As the temperature range for application is restricted by both  $T_g$ s of the copolymer, rather high values of the low  $T_g$ -phase are a major limitation. If the temperature falls below the  $T_g$  of the soft phase, the material becomes brittle. To ensure a wide temperature range for application a partly bio-based material was investigated in this work. Polyisoprene is employed as the soft phase due to its known low  $T_g$  ( $<-60$  °C).<sup>10</sup>

Hillmyer *et al.*<sup>11,12</sup> showed that with a silyl ether protected initiator, followed by termination with ethylene oxide (EO),  $\alpha,\omega$ -hydroxy functionalized polyisoprenes (PI) are accessible in cyclohexane. The resulting well-defined low  $T_g$  PI was employed as a macroinitiator for the subsequent *l*-lactide (LLA) polymerization, generating linear triblock structures. Despite the seminal character of this work, a drawback of this route is the rather high effort to synthesize the initiator. In general, the use of a monofunctional initiator limits possible changes to the  $\omega$ -chain end, since the  $\alpha$ -position is fixed. A similar, albeit biobased pathway was presented by Zhou *et al.*<sup>13</sup> by investigating myrcene for the soft phase. The same ABA-type structure can be obtained by reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization (RAFT) of myrcene as reported by Fang *et al.*<sup>14,15</sup>

Here we present a synthesis route for  $(\text{PLLA})_3$ -*b*-PI- $(\text{PLLA})_3$  that requires only few reaction steps and offers a broad range of possibilities for end-functionalization. Tonhauser *et al.*<sup>16</sup> demonstrated that glycidyl ethers are ideally suited to introduce multiple hydroxy groups at a living anionic chain end, leading to multifunctional macroinitiators.<sup>17</sup> This technique was recently used by Haddleton *et al.*<sup>18</sup> to introduce a variety of different end groups at PI and polymyrcene, capitalizing on different substituted epoxides.

Facile and scalable pathways to complex architectures such as super-H-shaped<sup>19</sup> (pom-pom<sup>20</sup> or dumbbell<sup>21</sup>) block copolymers can hardly be found in literature. In the few reported cases they showed improvements with an increasing number of branch points with respect to strain at break and increased tensile strength. In general, branched structures are known for their lower viscosity in the melt, which translates to facilitated processing.<sup>20,22</sup>

The reaction steps shown in Scheme 1 illustrate the synthesis route developed in this work. 1,3-Bis(1-phenylethenyl)benzene (PEB) is one of only few reported bifunctional initiators for carbanionic polymerization in non-polar media.<sup>23</sup> The often observed aggregation of di-lithium compounds in non-polar solvents is prevented by the high steric demand of the phenyl rings.<sup>24</sup> For polar solvents or the use of so-called “modifiers” (*e.g.*, ethers), several studies can be found. It has been demonstrated that although an increased vinyl content in the diene polymerization occurs, end-functionalization can simultaneously address both end groups.<sup>25</sup> The use of 1,2-isopropylidene glyceryl glycidyl ether (IGG) as an end-functionalization reagent enables the introduction of a total of six hydroxyl groups at both ends of the



**Scheme 1** Synthetic route starting from a bifunctional initiator to yield super-H-shaped  $(\text{PLLA})_3$ -*b*-PI- $(\text{PLLA})_3$  block copolymer structures.

chain after cleavage of the acetal protective groups.<sup>16,26</sup> After deprotection these macroinitiators were used for the organocatalyzed polymerization of *l*-lactide with 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU). As reported by Lohmeijer *et al.*,<sup>27</sup> this synthesis strategy leads to high molecular weights with narrow distribution under rather mild conditions and short reaction times.

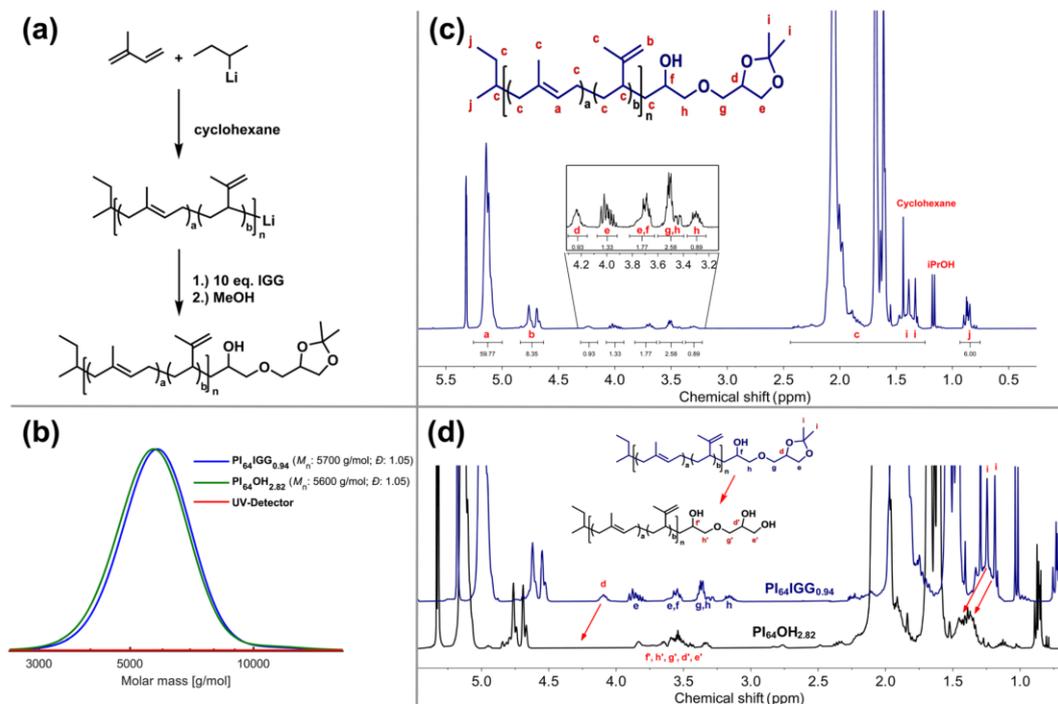
## 2. Results and discussion

### 2.1 Model reaction

Prior to the use of a bifunctional initiator system, the feasibility of introducing 3 terminal hydroxyl groups by IGG end-functionalization to polyisoprene was studied by means of a linear, monofunctional model polymerization. The results are briefly summarized in Fig. 1, showing narrow and monomodal molar mass distributions. Table 1 gives an overview of the polymer characterization by means of SEC and NMR, as well as the calculated polyisoprene microstructure and the level of end-functionalization. The fraction of 1,4-PI-units can be calculated by means of NMR spectroscopy, following eqn (1) (see ESI† for further information). In addition, the characteristic signals of the IGG group, introduced to the polymeric chain end, can be observed in the NMR spectra in range of a chemical shift between 3.2 ppm to 4.3 ppm.

$$1,4 - \text{PI} = \frac{I(\text{methine})}{I(\text{methine}) + I(\text{methylidene})} \times 100\% \quad (1)$$

The subsequent cleavage of the ketal protecting group with the acidic DOWEX® resin was tracked by NMR spectroscopy, as demonstrated in Fig. 1(d). Particularly noteworthy is the



**Fig. 1** Summarized results for *sec*-BuLi initiated PI, end-functionalized with IGG. (a) Reaction scheme; (b) SEC-traces, measured in THF, PI-calibration and RI-detector; (c)  $^1\text{H}$  NMR spectrum of IGG end-functionalized PI and assignment of  $^1\text{H}$  signals; (d)  $^1\text{H}$  NMR spectrum, evidence for ketal cleavage.

**Table 1** Results of low molecular weight IGG end-functional PI-samples

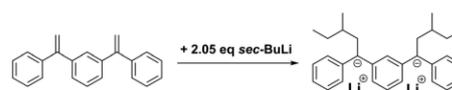
	$M_n^{\text{theor}}$ [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	$M_n^{\text{NMR } a}$ [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	$M_n^{\text{SEC } b}$ [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	$\bar{D}^b$	End-function-alization <sup>c</sup>	1,4-PI <sup>d</sup>
PI <sub>64</sub> IGG <sub>0.94</sub>	4800	4600	5700	1.05	94%	93%
IGG <sub>0.91</sub> PI <sub>91</sub> IGG <sub>0.91</sub>	5000	6900	4300	1.08	91%	93%

<sup>a</sup> Calculated from  $^1\text{H}$  NMR by ratio of methyl signal of *sec*-BuLi vs. PI signals. <sup>b</sup> Determined by SEC in THF and PI-calibration from RI-signal. <sup>c</sup> Calculated from  $^1\text{H}$  NMR spectra from ratio of methyl signal of *sec*-BuLi vs. IGG signals. <sup>d</sup> Calculated from  $^1\text{H}$  NMR spectra from the ratio of 1,4-PI vs. 3,4-PI signals.

complete disappearance of the methyl groups of the 2,2-dimethyl-1,3-dioxolane protecting group and the upfield shift of the methine proton. This corresponds to known literature results.<sup>26,28</sup> Thus, three terminal hydroxy groups are released and accessible for the ensuing lactide polymerization.

## 2.2 Activation of PEB and difunctional PI synthesis

As shown in Scheme 2, a 0.1 M solution of PEB was activated with *sec*-BuLi, followed by the addition of isoprene. After complete polymerization of isoprene an excess of 10 eq. IGG was added to introduce the end-functionalization. The activation time of the bifunctional initiator is a key parameter for the outcome of the reaction. While a longer activation time led to



**Scheme 2** Conversion of PEB to the active dilithium initiating species.

a lower extent of chain coupling, thus reducing the high molecular weight shoulder of the distributions, an increase of low molecular weight tailing was observed. This was assumed to be caused by delayed dissolution of aggregates formed by the active initiator species.

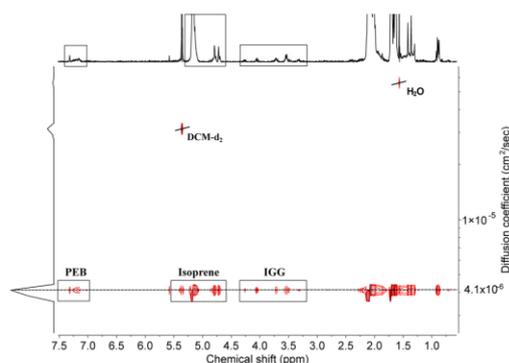
These trends were monitored and the optimization towards unimodal SEC traces can be followed in Fig. S22.†

The best compromise between (tolerated) tailing and high molecular weight shoulder was found for an activation time of 145 min for PEB at 20 °C. Based on the optimized activation conditions, a sample of 5000 g mol<sup>-1</sup> of bifunctional PI end-functionalized with IGG was synthesized for more detailed characterization. The results, listed in Table 1, agree with expectation. By means of NMR spectroscopy (see Fig. S6†), the targeted high extent of 1,4-PI units of 93% and a high level of end-functionalization of 91% can be confirmed. This coincides with a low dispersity of 1.08, obtained by SEC measurements (PI-standard). Compared to the monofunctional samples, Fig. 1(b), the UV detector can now also be used, due to the presence of the PEB units in the PI chains formed (Fig. S23†). DOSY NMR spectroscopy confirms the successful introduction (Fig. 2), since the PEB-, isoprene- and IGG-signals show the same diffusion coefficient. The level of end-functionalization of the bifunctional initiated PI samples were again determined by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. The results represent the high level of control that is achieved, when using carbanionic polymerization techniques in non-polar solvents with the lithiated PEB initiator.

### 2.3 Preparation of the macroinitiators

These results were used to synthesize a series of different macroinitiators ranging from 20 to 40 kg mol<sup>-1</sup> in targeted molecular weight range. The results of the synthesized polymers before and after deprotection are summarized in Table 2. Fig. 3 gives an overview of the respective SEC traces. Again, a close correlation of experimental and the targeted molecular weight by means of SEC, using THF as an eluent and PI-calibration is observed. The content of 1,4-PI microstructure was calculated using NMR spectroscopy and is in line with expectation of PI polymerized in non-polar media. The respective low *T<sub>g</sub>* of -59 °C to -56 °C also complies with literature values and therefore fulfills the basic requirements for elastomers.

All macroinitiators showed a monomodal distribution (Fig. 3), yet slight shoulders hint at chain coupling of a minor



**Fig. 2** DOSY NMR spectrum showing signals of the PEB initiator, isoprene and IGG at the same diffusion coefficient, confirming successful telechelic end-functionalization.

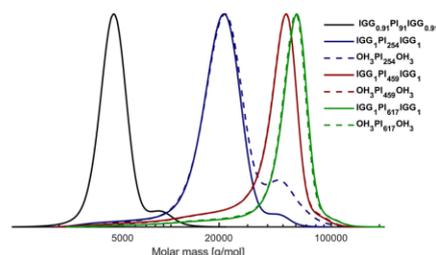
**Table 2** Synthesized PI-macroinitiators before and after deprotection; results of SEC characterization and thermal properties

	$M_n^{\text{theor}}$ [g mol <sup>-1</sup> ]	$M_n^{\text{SEC } a}$ [g mol <sup>-1</sup> ]	$D^a$	1,4-PI <sup>b</sup>	$T_g^c$ [°C]
IGG <sub>1</sub> PI <sub>254</sub> IGG <sub>1</sub>	20 000	17 300	1.22	94%	-59
IGG <sub>1</sub> PI <sub>459</sub> IGG <sub>1</sub>	30 000	31 300	1.44	94%	-56
IGG <sub>1</sub> PI <sub>617</sub> IGG <sub>1</sub>	40 000	42 000	1.32	94%	-57
OH <sub>3</sub> PI <sub>254</sub> OH <sub>3</sub>	20 000	20 000	1.28	94%	-56
OH <sub>3</sub> PI <sub>459</sub> OH <sub>3</sub>	30 000	33 400	1.37	94%	-57
OH <sub>3</sub> PI <sub>617</sub> OH <sub>3</sub>	40 000	42 200	1.30	94%	-59

<sup>a</sup> Determined by SEC in THF and PI-calibration from RI-signal.

<sup>b</sup> Calculated from <sup>1</sup>H NMR by ratio of 1,4-PI vs. 3,4-PI signals.

<sup>c</sup> Determined by means of DSC with a heat rate of 20 K min<sup>-1</sup>.



**Fig. 3** SEC-traces of 5k, 20k, 30k and 40k macroinitiators before and after deprotection, measured in THF using a PI-calibration and RI-detector.

fraction of unreacted PEB in the system. This imperfection is difficult to avoid due to the titration used for initiator activation, but should have negligible effect on the final polymer properties, given their relatively small proportion.

The shift of the SEC traces towards higher molecular weight after the deprotection is caused by a change of the hydrodynamic radius in the respective solvent (vs. PI-standard). The now exposed hydroxyl groups lead to a change of the hydrophilicity of the polymer chains. Despite a comparatively small effect, the successful deprotection can be confirmed. As the end group determination *via* NMR spectroscopy can only be carried out for low molecular weights, all higher molecular weight samples were investigated by SEC. For this reason, the level of end-functionalization achieved for the 5k sample is also assumed for all macroinitiators and used for the ensuing lactide polymerizations. Note, that a level of end-functionalization of 91% for a bifunctional system, *i.e.*, 9% non-functionalized chain ends statistically leads to an amount of only  $(0.09)^2 = 0.81\%$  PI-chains with no functionalization at all. Thus, most of the polymer chains carry the end-functionalization at both chain ends (82.81%), and a smaller fraction at least on one side (16.38%). All functionalized chains can participate in the subsequent lactide polymerization.

### 2.4 Lactide polymerization

Various polymerization techniques are suitable for the synthesis of polylactide. The route chosen here was the organoca-

talytic DBU ring-opening polymerization (ROP) of L-lactide. Key advantages, such as the polymerization at room temperature and tolerance against functional groups, accompanied by excellent control of the molecular weight were suitable for the reported PI-macroinitiator, which bears multiple potentially reactive double bonds in its backbone. Short reaction times were also preferable to reduce the risk of undesired cross-linking and side reactions. As demonstrated by Sherck *et al.*<sup>29</sup> a [ROH]/[DBU] ratio of 2.1 is favored to suppress side reactions and to obtain narrow distributions. The present results showed quantitative conversion for the 20k and 30k samples on a timescale of one hour. First experiments using the highest molecular weight (40k) macroinitiator showed an additional low molecular weight mode by SEC (Fig. S19†) and a PLLA homopolymer impurity by DOSY NMR spectroscopy (Fig. S15†). To suppress homopolymerization, the ratio had to be adjusted to [ROH]/[DBU] = 5. Following this adjustment, a monomodal SEC trace was achieved (Fig. S19 and S21†). A possible explanation is the “nucleophilic-attack-pathway” mechanism proposed by Sherck *et al.*,<sup>29</sup> which describes the autocatalyzed polymerization of lactide without an alcohol as initiator. Based on the assumption that – due to the higher molecular weight – the hydroxyl groups are not as exposed as within the lower  $M_n$  samples, the amount of DBU was decreased. Thereby, monomodal SEC traces were obtained and by DOSY NMR spectroscopy (Fig. S16†) no polylactide homopolymer was observed. The shift to higher  $M_n$ , dependent of the targeted amount of PLLA, can be followed by SEC (Fig. 4).

This meets the essential demand for successful preparation of a graft copolymer: shift and growth of the monomodal SEC

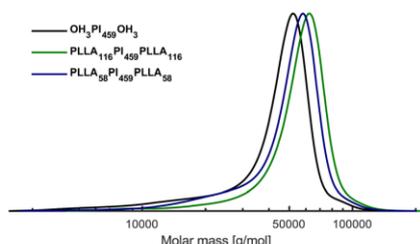


Fig. 4 SEC traces of 30k PI macroinitiator, converted to two different triblock copolymers with targeted 20 and 30 vol% of PLLA.

traces towards higher molecular weights and a common, single diffusion coefficient measured by DOSY NMR spectroscopy.

## 2.5 Copolymer characterization

To investigate the general features and characteristics of these triblock compositions, two different ratios of PI:PLLA were employed for each macroinitiator. The targeted ratios of 10–80–10 and 15–70–15 are confirmed by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy measurements and the determination is described in more detail in the ESI.† Here the intensity of the methine signal of PLLA (~5.1 ppm) was compared to the signals of 1,4-PI (~5.3 ppm) and 3,4-PI (~4.8 ppm). In this manner the degree of polymerization ( $P_n$ ) of PLLA can be calculated in relation to the  $P_n$  of PI, which is known from the respective macroinitiator employed. A uniform distribution of the lactide units at both chain ends is assumed for statistical reasons. Thus, a  $P_n(\text{LA})$  of 76 and  $P_n(\text{PI})$  of 254 results in the following sample-ID: PLLA<sub>38</sub>-b-PI<sub>254</sub>-b-PLLA<sub>38</sub>. It is worth noticing that due to the unique architecture of three hydroxy groups at each chain end, the  $P_n$  of PLLA is actually distributed over six arms per polymer chain. The  $P_n$  of both materials can be used to calculate the volume fraction of polylactide ( $\phi_{\text{LA}}$ ) (see ESI†).

Based on the successful polymer syntheses, the thermal properties as well as the microphase separation capability of the materials were studied. A comprehensive overview of the results is given in Table 3.

## 2.6 Thermal analysis

As displayed in Fig. 5, all samples showed two distinct  $T_g$ s by differential scanning calorimetry (DSC). The lower value (–55 °C to –59 °C) corresponds to the PI midblock, and the higher value (41 °C to 49 °C) to PLLA, both in excellent agreement with the respective values in literature.<sup>15</sup> Since the average chain length of the individual PLLA segments is rather low due to the unusual architecture, no crystallization was observed for most samples. A melting point ( $T_m$ ) of 102 °C for PLLA can only be detected for the sample with the highest amount of PLLA (total  $P_n = 232$ ). This is significantly lower than values of PLLA ( $T_m^{\text{lit}} = 148\text{--}154$  °C)<sup>31</sup> and is attributed to the rather short average length of the polylactide chains. Compared to literature values of the melt enthalpy ( $\Delta H$ ),  $\Delta H_{\text{PLLA}}^{\text{lit}} = 5.22$  J

Table 3 Results of synthesized PLLA<sub>x</sub>-b-PI<sub>y</sub>-b-PLLA<sub>x</sub> triblock copolymers with detergent analytic data

Sample ID <sup>d</sup>	Ratio (target)	$M_n^{\text{SEC}}$ <sup>a</sup> [g mol <sup>-1</sup> ]	$D^a$	1,4-PI <sup>e</sup>	$\phi_{\text{LA}}^b$	TEM	SAXS	$T_g^1$ <sup>c</sup> [°C]	$T_g^2$ <sup>c</sup> [°C]	$T_m$ <sup>c</sup> [°C]
PLLA <sub>38</sub> PI <sub>254</sub> PLLA <sub>38</sub>	10–80–10	22 500	1.31	94%	0.19	H	H	–56	44	—
PLLA <sub>64</sub> PI <sub>254</sub> PLLA <sub>64</sub>	15–70–15	23 600	1.35	94%	0.28	H	—	–59	45	—
PLLA <sub>38</sub> PI <sub>159</sub> PLLA <sub>38</sub>	10–80–10	41 600	1.25	94%	0.16	H	—	–55	46	—
PLLA <sub>116</sub> PI <sub>459</sub> PLLA <sub>116</sub>	15–70–15	48 200	1.19	94%	0.28	L	L	–57	49	102
PLLA <sub>81</sub> PI <sub>617</sub> PLLA <sub>81</sub>	10–80–10	49 400	1.24	94%	0.17	H	—	–56	41	—
PLLA <sub>70</sub> PI <sub>617</sub> PLLA <sub>70</sub>	15–70–15	49 100	1.25	94%	0.15	H	—	–55	48	—

<sup>a</sup>  $M_n$  measured by SEC, using a PI calibration and THF as an eluent. <sup>b</sup> Calculated assuming the homopolymer densities  $\rho(\text{PLA}) = 1.154$  g cm<sup>-3</sup> (ref. 30) and  $\rho(\text{PI}) = 0.830$  g cm<sup>-3</sup> (ref. 15) at 140 °C. <sup>c</sup> Determined by means of DSC with a heat rate of 20 K min<sup>-1</sup>. <sup>d</sup> Derived from  $M_n$  of the corresponding PI-macroinitiator and <sup>1</sup>H NMR of the PLLA-b-PI-b-PLLA. <sup>e</sup> Calculated from <sup>1</sup>H NMR signals of the corresponding.

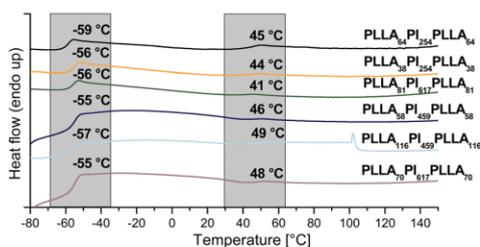


Fig. 5 DSC results of all triblock copolymers, showing the second heating curve with a heat rate of 20 K min<sup>-1</sup>.

g<sup>-1</sup>,<sup>31</sup> this further explains the low values obtained of the sample (PLLA<sub>116</sub>-b-PI<sub>459</sub>-b-PLLA<sub>116</sub>)  $\Delta H = 0.6 \text{ J g}^{-1}$ .

In order to elucidate the results of the thermal characterization with respect to the underlying morphology, transmission electron microscopy (TEM) of the samples was performed (Fig. 7). Prior to the measurement, the samples were prepared as thin films by solvent casting of benzene and DCM (0.33 g mL<sup>-1</sup>) solutions and thermally annealed at 80 °C for 16 hours. Thin slices were prepared by ultramicrotome and subsequent staining for 2–5 min with osmium tetroxide (OsO<sub>4</sub>) increased the contrast between both copolymer components. Hence, the PI domains appear dark and the PLLA domains bright in the resulting TEM images.

Branched polymer structure are known to show characteristic differences within the phase diagram compared to linear architectures. It was previously described that for miktoarm stars of AB<sub>n</sub> structure, an increased number of B-chains leads to curvature at the interface due to a higher demand for space (Fig. 6).<sup>32,33</sup>

Given that the phase diagram of ABA triblock copolymers is almost identical to the one of AB diblock copolymers, the B<sub>3</sub>AB<sub>3</sub> structure prepared in this work is compared with the phase diagram of AB<sub>n</sub> miktoarm stars.<sup>34</sup> As a result of the increased space requirement of the B phase, a shift occurs in the phase diagram. A lamellar morphology is achieved with a  $\Phi_B$  as low as 22.5% (B-block) for AB<sub>2</sub>-structures, which is in contrast to the classical morphology diagram for linear diblock structures.<sup>34</sup>

From the measured TEM images, a cylindrical morphology was concluded for all samples with one exception (PLLA<sub>116</sub>-b-PI<sub>459</sub>-b-PLLA<sub>116</sub>). This can be observed mainly by the non-con-

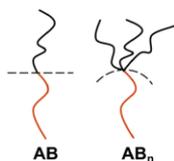


Fig. 6 Illustration of the different curvature at the interface comparing AB and AB<sub>n</sub> structures, inspired by literature.<sup>33</sup>

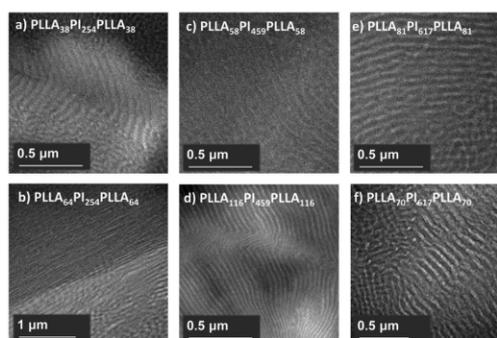


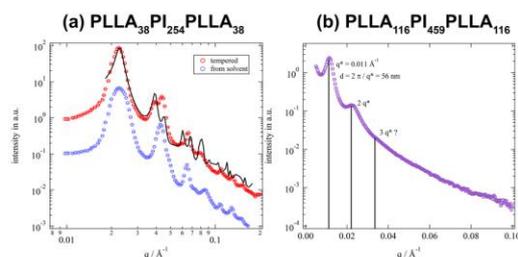
Fig. 7 TEM images of PLLA<sub>x</sub>-b-PI<sub>y</sub>-b-PLLA<sub>x</sub> samples: annealed (16 h, 80 °C), stained with OsO<sub>4</sub> and measured on a JEOL JEM-2100 instrument, 200 kV acceleration voltage; 0.14 nm resolution and a Gatan Orius SC1000 camera (binning 2; 1024 × 1024 pixels) in the brightfield mode was used.

tinuous bright PLLA domains inside the continuous dark PI-phase (cf. Fig. 7b). Cylinders, which are oriented vertically, were found to have the characteristic hexagonal structure. These two features can be observed most clearly for sample (b) in Fig. 7 (PLLA<sub>64</sub>-b-PI<sub>254</sub>-b-PLLA<sub>64</sub>).

The exception matches the sample that was already conspicuous in the DSC measurements, being the only one to show a  $T_m$ . It has the highest  $P_n$  of PLLA and shows the only lamellar morphology with a  $\Phi_{LA}$  of 28%, Fig. 7(d). For regular linear block copolymers, this would still result in an expected hexagonal structure, as demonstrated by Hillmyer *et al.*<sup>11</sup> for linear PLLA-b-PI-b-PLLA structures, comprising a similar fraction of PLLA. Due to the high-volume difference, different lamellar thickness can also be observed in the TEM image for both components (cf. Fig. 7d). This observation is in line with expectation based on the calculated volume fractions of the different blocks. The bright PLLA areas are clearly thinner than the darker PI areas.

In addition to the TEM results, small-angle X-ray scattering (SAXS) measurements were performed for each of the two different morphologies obtained for verification. The two samples (a and d) shown in Fig. 7 were examined in more detail, and the results can be followed in Fig. 8. A clear dependence on the thermal history of the sample is observed. Without thermal annealing the peak positions cannot be precisely assigned to any morphology. In contrast, after annealing for 16 h at 80 °C the relative peak positions agree very well with values of peak sequences known in literature for the hexagonal cylindrical morphology ( $1 : \sqrt{3} : \sqrt{4} : \sqrt{7} : \sqrt{9} : \sqrt{12}$ ).<sup>35</sup>

This effect is attributed to the fact that the sample has a kinetically inhibited, non-continuous morphology as a result of different affinities of the two copolymer components to the solvent during film production.<sup>36</sup> By means of annealing the material above the  $T_g$  of PLLA, the copolymer chains subsequently arrange in their thermodynamically preferred mor-



**Fig. 8** SAXS results measured on a laboratory-scale XeuSS 2.0 instrument (Xenocs, Grenoble, France): a: PLLA<sub>38</sub>PI<sub>254</sub>PLLA<sub>38</sub> red: tempered, blue: from solvent cast, black: hexagonally arranged cylinder-model; b: PLLA<sub>116</sub>PI<sub>459</sub>PLLA<sub>116</sub> tempered.

phology. Therefore, all samples were always annealed prior to TEM measurements.

In summary, the morphologies obtained by SAXS match with the TEM results. Again, a lamellar morphology for the sample with a  $\Phi_{LA}$  of 28% and highest  $P_n(LA)$  was observed.

## 3. Experimental

### 3.1 Materials

Chemicals were purchased from the following suppliers: cyclohexane (Fischer Scientific, 99.8%), benzene (Roth, 99.5%), dichloromethane (DCM) (Fischer Scientific, 99.8%), L-lactide (BASF SE, 99%), *sec*-BuLi (Acros Organics, 1.3 M), 1,1-diphenylethylene (abcr, 98%), isoprene (Acros Organics, stabilized, 98%), calcium hydride (Sigma Aldrich, 97%), methanol (Fischer Scientific, 99.9%), DOWEX 50WX8 hydrogen form (Acros Organics, 200–400 mesh), isopropylidene glycerol (Acros Organics, 97%), tetrabutylammonium hydrogen sulfate (Acros Organics, 98%), epichlorohydrin (Acros Organics, 99%), DBU (TCI, 98%), benzoic acid (Sigma Aldrich, 99.5%), dry DCM (Acros Organics, 99.8%, molecular sieve). If not stated otherwise they were used without further purification.

### 3.2 Characterization

<sup>1</sup>H NMR measurements were carried out at room temperature on a Bruker Avance III HD 300 MHz, Bruker Avance II 400 MHz or Bruker Avance III HD 400 MHz. Size-exclusion chromatography (SEC) was performed with the autosampler Waters 717 plus with a MZ-Gel SD plus e5/e3/100 column from MZ-Analysetechnik, Mainz and a SpectraSeries-P100 pump. An Agilent G1362A RI-detector and MZ-Messanalytik TSP UV (254 nm) UV-detector were used. Samples were measured against a PI calibration in concentrations of 3–5 mg in 6 mL tetrahydrofuran (THF) and toluene as an internal standard. FT-IR measurements were performed using a Nicolet iS10FT-IR spectrometer of Thermo Fisher Scientific in a wavenumber range of 650 cm<sup>-1</sup> to 4000 cm<sup>-1</sup>, and all samples were pasted as solid. High-resolution mass spectroscopy (HRMS)

was performed on an Agilent 6545 QTOF-HRAM-MS instrument.

### 3.3 Thermal analysis

Differential scanning calorimetry (DSC) to determine the glass transition and crystallization temperatures was performed on a Perkin Elmer 8500 device and a Perkin Elmer Thermal Analysis Controller TAC7/DX. Samples were measured after sufficient drying under reduced pressure with a heat rate of 20 K min<sup>-1</sup> and analyzed by their second heating run. The chosen temperature range for pure PI-samples was –95 °C to 0 °C and for the block copolymers –95 °C to 200 °C.

### 3.4 Morphology analysis

The phase separation behavior was characterized using transmission electron microscopy. A JEOL JEM-2100 device with LaB<sub>6</sub>-cathode, HR pole piece, 200 kV accelerating voltage and a line resolution of 0.14 nm was used. The camera used was a Gatan Orius CCSD. Films were prepared by evaporation from solutions of benzene and DCM and tempered at 80 °C for 16 h. Cuts were prepared by microtome and stained for 2–5 min with osmium tetroxide (OsO<sub>4</sub>) prior measurement. Small-angle X-ray scattering (SAXS) measurements were performed using a XeuSS 2.0 setup, Xenocs, Grenoble, France. The setup involved a copper K $\alpha$  X-ray source ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ). The data were recorded with a 2D Pilatus 3R 1M detector, Dectris, Baden, Switzerland. Since scattering of the samples was completely isotropic, the 2D detector images were azimuthally averaged to obtain 1D scattering curves.

### 3.5 Synthesis of 1,2-isopropylidene glyceryl glycidyl ether (IGG)

Following the procedure of Wurm *et al.*<sup>26</sup> IGG was synthesized by the addition of 30.97 mL (36.41 g, 0.40 mol, 2 eq.) epichlorohydrin to a mixture of 40 mL 50% w/w NaOH, 40 mL benzene, 24.50 mL (26.00 g, 0.20 mol, 1 eq.) isopropylidene glycerol and 2.67 g (7.90 mmol, 0.04 eq.) tetrabutylammonium hydrogen sulfate at 0 °C. Then the reaction mixture was allowed to heat up to room temperature and stirred for 98 hours. The product was diluted with 500 mL diethyl ether and 100 mL water. The organic phase was separated, washed three times with water and brine and subsequently dried with magnesium sulfate prior to the evaporation of the solvent and subsequent distillation under reduced pressure. 17.02 g (0.08 mol, 46%) of IGG were obtained as a colorless liquid. The product was characterized by HRMS (Fig. S26<sup>†</sup>), IR (Fig. S25<sup>†</sup>), <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy (Fig. S2 and S3<sup>†</sup>).

### 3.6 Synthesis of the PEB initiator

1,3-Bis(1-phenylethenyl)benzene was synthesized from 1,3-dibenzoylbenzene and methyl Grignard, followed by dehydration.<sup>37</sup> Purification was carried out *via* column chromatography and confirmed by <sup>1</sup>H NMR, (Fig. S4<sup>†</sup>).

### 3.7 Synthesis of $\alpha,\omega$ -multi hydroxy PI-macroinitiators

An anionic reaction flask, loaded with 5 mL of 0.1 molar PEB stock solution in benzene was activated for 145 min at 20 °C by addition of 2.05 eq. of 1.3 molar *sec*-BuLi solution in an Ar-atmosphere. After activation, 9.61 g (0.14 mol) freshly distilled dry isoprene (three freeze–pump–thaw cycles over CaH<sub>2</sub>) and 95 mL of dry cyclohexane were added simultaneously *via* an ampule. After stirring for 30 min at 20 °C, the flask was placed in a 40 °C oil bath, and the polymerization proceeded for 150 min. IGG was dried by the addition of a small amount of *sec*-BuLi and distilled for further use. The living polyisoprene reaction mixture was end-functionalized by the addition of 1.9 g (10 eq.) of IGG and stirred for another 2 hours before termination with degassed methanol. The polymer was precipitated in methanol and dried under reduced pressure.

The ketal protecting group was cleaved in DCM, using DOWEX (50WX8 hydrogen form) over night. After quantitative cleavage of the protecting group the polymer was precipitated in methanol and dried under reduced pressure.

### 3.8 Preparation of super-H-shaped triblock structures

The polyisoprene macroinitiator was dissolved in benzene and freeze-dried under reduced pressure. Under an inert argon-atmosphere 0.5 g (0.015 mmol) PI and 0.1738 g (1.21 mmol) dry LLA and 4 mL dry DCM were added. After complete dissolution, the polymerization was initiated by the addition of 2.7  $\mu$ L (0.018 mmol) water free DBU ([OH]/[DBU] = 5). The polymerization was quenched after one hour by adding 5 mg (0.041 mmol) benzoic acid, followed by precipitation in methanol to yield the colorless copolymers in quantitative yield. Additional experimental and characterization data can be found in the ESI.†

## 4 Conclusions

We have developed a general synthesis pathway for (PLLA)<sub>3</sub>-*b*-PI-*b*-(PLLA)<sub>3</sub> super-H-shaped copolymers, taking advantage of the living carbanionic polymerization for the difunctional macroinitiator synthesis, combined with epoxide termination. Using the bifunctional initiator PEB for isoprene polymerization in a non-polar medium, good control over molecular weights and microstructure (high degree of 94% 1,4-PI) was achieved for the PI midblock. The subsequent addition of IGG permitted end-functionalization of the living chain end due to inhibited propagation of the stable lithium alkoxide chain ends. Thereby, precisely three terminal hydroxyl groups were introduced at both chain termini. Ultimately, a super-H-shaped architecture was obtained by using these telechelic, hexahydroxy-functional polymers as macroinitiators for a DBU-catalyzed L-lactide ring-opening polymerization. Consequently, a low *T*<sub>g</sub> of –55 °C to –59 °C attributed to PI and a second distinct *T*<sub>g</sub> in the range of 41 °C to 49 °C, ascribed to PLLA, were observed for the resulting super-H-shaped copolymers. Further characterization techniques (TEM and SAXS) proved well-ordered, microphase separated morphologies for all syn-

thesized samples, unexpectedly showing a lamellar morphology at a PLLA volume fraction  $\Phi_{LA}$  of only 28%.

As the super-H-shaped architecture shows a peculiar effect on the resulting morphologies in comparison to common linear architectures, future studies will focus on tailoring polymer morphologies and resulting material properties. Mechanical properties as well as a fully bio-based approach by substituting isoprene by naturally occurring terpene-based dienes are currently under investigation.

The synthesis strategy developed here is of a general nature and permits to prepare a large range of polydiene- and polyester-based super-H shaped copolymers, combining carbanionic polymerization with the ROP of lactones. According to a recent study, hydroxyl-diene structures can be used to initiator lactide also in a flow process, offering promise for upscaling.<sup>38</sup> By varying the end-functionalization reagent, a wide range of other architectures besides super-H structures is accessible.

## Author contributions

M. Meier-Merziger, M. Fickenscher, and H. Frey primarily created the concept and design of the article. All synthetic work was performed by M. Meier-Merziger and detailed characterization by TEM and SAXS was contributed by F. Hartmann, B. Kuttich, T. Kraus and M. Gallei.

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## Acknowledgements

We are grateful to Sandra Schüttner for help with the lactide polymerizations and to Monika Schmelzer for her valuable assistance with the SEC measurements. M. Meier-Merziger thanks the BASF SE for their personal financial support through the “Deutschlandstipendium”. The authors thank Marcus Koch for support in TEM measurements.

## References

- 1 F. S. Bates and G. H. Fredrickson, *Phys. Today*, 1999, **52**, 32–38.
- 2 A. L. Holmberg, K. H. Reno, R. P. Wool and T. H. Epps, *Soft Matter*, 2014, **10**, 7405–7424.
- 3 (a) M. Steube, T. Johann, E. Galanos, M. Appold, C. Rüttiger, M. Mezger, M. Gallei, A. H. E. Müller, G. Floudas and H. Frey, *Macromolecules*, 2018, **51**, 10246–10258; (b) M. Steube, T. Johann, R. D. Barent, A. H. Müller and H. Frey, *Prog. Polym. Sci.*, 2022, **124**, 101488; (c) 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.

- 4 C. Wahlen, M. Rauschenbach, J. Blankenburg, E. Kersten, C. P. Ender and H. Frey, *Macromolecules*, 2020, **53**, 9008–9017.
- 5 (a) J. Markarian, *Plast. Addit. Compd.*, 2004, **6**, 22–25; (b) S. Amin and M. Amin, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2011, **29**, 15–30.
- 6 (a) J. Pretula, S. Slomkowski and S. Penczek, *Adv. Drug Delivery Rev.*, 2016, **107**, 3–16; (b) R. E. Drumright, P. R. Gruber and D. E. Henton, *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 1841–1846.
- 7 (a) S. C. Schmidt and M. A. Hillmyer, *Macromolecules*, 1999, **32**, 4794–4801; (b) K. Bechtold, M. A. Hillmyer and W. B. Tolman, *Macromolecules*, 2001, **34**, 8641–8648.
- 8 (a) J.-F. Masson, S. Bundalo-Perc and A. Delgado, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2005, **43**, 276–279; (b) Y. Wang, X. Leng, Z. Wei, Y. Zhao, L. Zheng and Y. Li, *J. Mater. Sci.*, 2020, **55**, 9129–9143.
- 9 C. L. Wanamaker, M. J. Bluemle, L. M. Pitet, L. E. O’Leary, W. B. Tolman and M. A. Hillmyer, *Biomacromolecules*, 2009, **10**, 2904–2911.
- 10 J. M. Widmaier and G. C. Meyer, *Macromolecules*, 1981, **14**, 450–452.
- 11 E. M. Frick and M. A. Hillmyer, *Macromol. Rapid Commun.*, 2000, **18**, 1317–1322.
- 12 E. M. Frick, A. S. Zalusky and M. A. Hillmyer, *Biomacromolecules*, 2003, **4**, 216–223.
- 13 (a) C. Zhou, Z. Wei, C. Jin, Y. Wang, Y. Yu, X. Leng and Y. Li, *Polymer*, 2018, **138**, 57–64; (b) C. Zhou, Z. Wei, X. Lei and Y. Li, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 63508–63514.
- 14 (a) S. Ding, C. Fang, J. Zhang, X. Wang and Z. Wang, *Polymer*, 2020, **202**, 122724; (b) S. Ding, C. Fang, X. Wang and Z. Wang, *Polymer*, 2020, **186**, 121993.
- 15 C. Fang, X. Wang, X. Chen and Z. Wang, *Polym. Chem.*, 2019, **10**, 3610–3620.
- 16 C. Tonhauser and H. Frey, *Macromol. Rapid Commun.*, 2010, **31**, 1938–1947.
- 17 (a) J. Morsbach, A. Natalello, J. Elbert, S. Winzen, A. Kroeger, H. Frey and M. Gallei, *Organometallics*, 2013, **32**, 6033–6039; (b) C. Tonhauser, M. Mazurowski, M. Rehahn, M. Gallei and H. Frey, *Macromolecules*, 2012, **45**, 3409–3418.
- 18 J. Zhang, W. Pointer, G. Patias, L. Al-Shok, R. A. Hand, T. Smith and D. M. Haddleton, *Eur. Polym. J.*, 2023, **183**, 111755.
- 19 H. Iatrou, A. Avgeropoulos and N. Hadjichristidis, *Macromolecules*, 1994, **27**, 6232–6233.
- 20 T. C. B. McLeish and R. G. Larson, *J. Rheol.*, 1998, **42**, 81–110.
- 21 U. Bayer and R. Stadler, *Macromol. Chem. Phys.*, 1994, **195**, 2709–2722.
- 22 (a) R. Weidisch, S. P. Gido, D. Uhrig, H. Iatrou, J. Mays and N. Hadjichristidis, *Macromolecules*, 2001, **34**, 6333–6337; (b) L. D. Moore, *J. Polym. Sci.*, 1959, **36**, 155–172.
- 23 R. P. Quirk and F. Ignatz-Hoover, in *Recent Advances in Anionic Polymerization*, ed. T. E. Hogen-Esch and J. Smid, Springer Netherlands, Dordrecht, 1987, pp. 393–401.
- 24 (a) T. Bastelberger and H. Höcker, *Angew. Makromol. Chem.*, 1984, **125**, 53–67; (b) L. H. Tung, G. Y.-S. Lo and D. E. Beyer, *Macromolecules*, 1978, **11**, 616–617.
- 25 (a) B. Gao, L. Sun, X. Chen, X. Zhai, J. Zheng, X. Ye, J. Lu, A. Feng and L. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2022, **139**(43), e53061; (b) P.-C. Lee, C.-C. Wang and C.-Y. Chen, *Polymer*, 2020, **210**, 123028.
- 26 F. Wurm, J. Nieberle and H. Frey, *Macromolecules*, 2008, **41**, 1909–1911.
- 27 B. G. G. Lohmeijer, R. C. Pratt, F. Leibfarth, J. W. Logan, D. A. Long, A. P. Dove, F. Nederberg, J. Choi, C. Wade, R. M. Waymouth and J. L. Hedrick, *Macromolecules*, 2006, **39**, 8574–8583.
- 28 P. Ziemczonek, M. Gosecka, M. Gosecki, M. Marcinkowska, A. Janaszewska and B. Klajnert-Maculewicz, *Int. J. Mol. Sci.*, 2021, **22**, 8386.
- 29 N. J. Sherck, H. C. Kim and Y.-Y. Won, *Macromolecules*, 2016, **49**, 4699–4713.
- 30 D. R. Witzke, R. Narayan and J. J. Kolstad, *Macromolecules*, 1997, **30**, 7075–7085.
- 31 S. Fehri, P. Cinelli, M.-B. Coltelli, I. Anguillesi and A. Lazzeri, *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, 2016, **7**, 85–88.
- 32 S. T. Milner, *Macromolecules*, 1994, **27**, 2333–2335.
- 33 N. Hadjichristidis, H. Iatrou, S. K. Behal, J. J. Chludzinski, M. M. Disko, R. T. Garner, K. S. Liang, D. J. Lohse and S. T. Milner, *Macromolecules*, 1993, **26**, 5812–5815.
- 34 M. W. Matsen, *Macromolecules*, 2012, **45**, 2161–2165.
- 35 *Anionic Polymerization*, ed. N. Hadjichristidis and A. Hirao, Springer, Japan, Tokyo, 2015.
- 36 (a) L. Ansaloni, Z. Dai, J. J. Ryan, K. P. Mineart, Q. Yu, K. T. Saud, M.-B. Hägg, R. J. Spontak and L. Deng, *Adv. Mater. Interfaces*, 2017, **4**, 1700854; (b) K. P. Mineart, X. Jiang, H. Jinnai, A. Takahara and R. J. Spontak, *Macromol. Rapid Commun.*, 2015, **36**, 432–438.
- 37 G. Y.-S. Lo, E. W. Otterbacher, R. G. Pews and L. H. Tung, *Macromolecules*, 1994, **27**, 2241–2248.
- 38 M. den Haese, H. P. L. Gemoets, K. van Aken and L. M. Pitet, *Polym. Chem.*, 2022, **13**, 4406–4415.

#### 4.4 Bifunktionale Carbanionische Synthese von vollständig biobasierten Triblockstrukturen aus $\beta$ -Farnesen und Dilactid

Diese Arbeit wurde in *Angewandte Chemie International Edition* veröffentlicht.

Moritz Meier-Merziger, Jan Imschweiler, Frank Hartmann, Bart-Jan Niebuur, Tobias Kraus, Markus Gallei, Holger Frey,

*Bifunctional Carbanionic Synthesis of Fully Bio-Based Triblock Structures Derived from  $\beta$ -Farnesene and LL-Dilactide: Thermoplastic Elastomers*, *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62, e202310519, DOI: 10.1002/anie.202310519

Die *Supporting Information* ist elektronisch unter [doi.org/10.1002/anie.202310519](https://doi.org/10.1002/anie.202310519) verfügbar.

Publiziert von der Gesellschaft Deutscher Chemiker<sup>®</sup> unter der *Open Access Creative Common Lizenz CC-BY-NC*.<sup>455</sup>

Der Eigenanteil dieser Arbeit beträgt 15 %.

Erläuterung der Anteile der Mitautoren:

Moritz Meier-Merziger: Konzeptentwicklung, Synthese, Analytik, Methodik, Verfassen der Publikation

Jan Imschweiler: Synthese

Frank Hartmann: Analytik, Methodik

Bart-Jan Niebuur: Analytik, Methodik

Tobias Kraus: Überarbeitung der Publikation

Markus Gallei: Überarbeitung der Publikation

Holger Frey: Konzeptentwicklung, Projektleitung, Verfassen und Überarbeitung der Publikation

Zu einer Umstellung auf Kreislaufwirtschaft ist die Verwendung von nachwachsenden Rohstoffen für die Herstellung kommerzieller Produkte wie thermoplastischer Elastomere notwendig. Um diesen Trend zu folgen, wird in dieser Publikation im Vergleich zur Vorherigen<sup>454</sup> das erdölbasierte Isopren gegen biobasiertes  $\beta$ -Farnesen ausgetauscht. Dieses kann aus Zuckerrohr gewonnen werden. Gleichzeitig kann das schon verwendete Poly lactid als Hartphase aus Mais hergestellt werden. Wie zuvor wird zuerst das Dien Farnesen mittels bifunktionellem Initiator via anionischer Polymerisation polymerisiert. Diese Polymerisation erfolgt in *tert*-Butylmethylether (MTBE), welcher ebenfalls aus nachwachsenden Quellen bezogen werden kann. Zur Endfunktionalisierung dient in diesem Fall Ethoxyethylglycidylether. Nach der Entschützung werden hier nur jeweils zwei Hydroxygruppen an den Kettenenden erhalten. Somit werden in dieser Publikation H-förmige Sternpolymere hergestellt.

Es konnte in dieser Publikation die Phasenseparation erneut über TEM und SAXS bewiesen werden. Dabei konnten auch gyroidale Morphologien identifiziert werden. Die Polymere konnten auch hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften mittels Zug-Dehnungsversuchen untersucht werden. Die resultierende elastische Verformbarkeit ist allerdings vergleichsweise gering. Aufgrund der H-förmigen Struktur weisen die harten PLA-Blöcke nur relative geringe Molekulargewichte und damit auch keine Schmelztemperatur auf. Dieses Problem muss in folgenden Forschungsarbeiten adressiert werden um den Weg zu einem kommerziellen Produkt zu ebnen.

## Polymerization

**Bifunctional Carbanionic Synthesis of Fully Bio-Based Triblock Structures Derived from  $\beta$ -Farnesene and LL-Dilactide: Thermoplastic Elastomers**

Moritz Meier-Merziger, Jan Imschweiler, Frank Hartmann, Bart-Jan Niebuur, Tobias Kraus, Markus Gallei, and Holger Frey\*

**Abstract:** Current environmental challenges and the shrinking fossil-fuel feedstock are important criteria for the next generation of polymer materials. In this context, we present a fully bio-based material, which shows promise as a thermoplastic elastomer (TPE). Due to the use of  $\beta$ -farnesene and L-lactide as monomers, bio-based feedstocks, namely sugar cane and corn, can be used. A bifunctional initiator for the carbanionic polymerization was employed, to permit an efficient synthesis of ABA-type block structures. In addition, the “green” solvent MTBE (methyl *tert*-butyl ether) was used for the anionic polymerisation, enabling excellent solubility of the bifunctional anionic initiator. This afforded low dispersity ( $D=1.07$  to  $1.10$ ) and telechelic polyfarnesene macroinitiators. These were employed for lactide polymerization to obtain *H*-shaped triblock copolymers. TEM and SAXS revealed clearly phase-separated morphologies, and tensile tests demonstrated elastic mechanical properties. The materials featured two glass transition temperatures, at  $-66^\circ\text{C}$  and  $51^\circ\text{C}$  as well as gyroid or cylindrical morphologies, resulting in soft elastic materials at room temperature.

Thermoplastic elastomers (TPEs) are extensively studied because of their advantages over classically vulcanized elastomers for specific applications. Especially in terms of their potential recyclability, TPEs are superior and therefore important to respond to current environmental challenges. They offer thermoplastic processability, retaining elastomeric properties at service temperatures.<sup>[1]</sup> The finite availability of fossil resources and their enormous impact on the environment lead to one of the key objectives of current research: the search for alternatives to fossil fuel-based materials. Established thermoplastic elastomers of the SBS or SIS type consist of two glassy polystyrene (PS) end-blocks, which are covalently connected to a rubber-like polybutadiene (PB) or polyisoprene (PI) mid-block. Hillmyer et al.<sup>[2]</sup> showed that the PS-phase can be substituted with another high glass transition temperature ( $T_g$ ) material, e.g., polylactide (PLLA), to obtain partly bio-based TPE structures. They demonstrated the combination of different polymerization techniques to create new materials of clearly phase-separated block copolymers. Further, some examples of fully bio-based TPE structures have recently been presented in literature, showing materials that can be obtained from purely renewable raw material. They cover materials based on polyesters, polyurethanes and polyamides.<sup>[3,4]</sup> Herein, terpenes offer great potential as alternative sources for sustainable materials.<sup>[4]</sup> For instance,  $\beta$ -myrcene (Myr) has been considered as a bio-based substitute for the soft phase in TPEs in various works. Anionic polymerization,<sup>[5]</sup> subsequent LA grafting<sup>[6]</sup> and also RAFT<sup>[7]</sup> were used to develop bio-based TPE structures derived from diene monomers.

A major challenge for actual application is to identify scalable processes with monomers that can be produced on large scale.<sup>[3]</sup> We recently presented a partly bio-based material with a low  $T_g$  PI midblock, flanked by outer high  $T_g$  lactide blocks.<sup>[8]</sup> Here we aim at fully bio-based TPEs, which are synthesized by combining carbanionic and ring-opening polymerization.

A rather less considered, bio-based monomer can be found in the group of terpenes: the diene  $\beta$ -farnesene (Far) is already produced on an industrial scale.<sup>[9]</sup>  $\beta$ -Farnesene is based on the renewable feedstock sugar cane, and the corresponding polyfarnesene (PFar) shows different thermal and rheological properties in bulk compared to its homologues, PI and PB. The unusual bottlebrush-like architecture

[\*] M. Meier-Merziger, J. Imschweiler, Prof. H. Frey  
Johannes Gutenberg University, Mainz, Chemistry Department  
Duesbergweg 10–14, 55128 Mainz (Germany)  
E-mail: hfrey@uni-mainz.de

F. Hartmann, Prof. M. Gallei  
Saarland University, Chair in Polymer Chemistry  
Campus C4 2, 66123 Saarbrücken (Germany)

B.-J. Niebuur, Prof. T. Kraus  
INM - Leibniz-Institute for New Materials  
Campus D2 2, 66123 Saarbrücken (Germany)

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

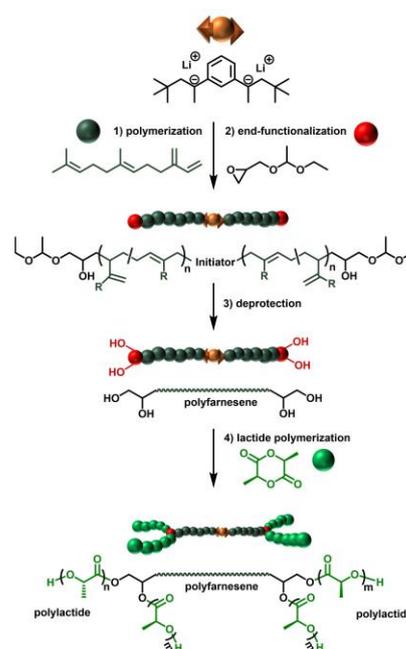
Prof. M. Gallei  
Saarene, Saarland Center for Energy Materials and Sustainability  
Campus C4 2, 66123 Saarbrücken (Germany)

© 2023 The Authors. *Angewandte Chemie International Edition* published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes.

leads to a significantly higher entanglement molecular weight ( $M_e$ ) of PFar of  $\approx 49.7 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  and an even higher critical molecular weight ( $M_c$ ) of  $> 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .<sup>[10]</sup> In comparison the  $M_e$  values of PB ( $5.6 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ )<sup>[11]</sup> and PI ( $14 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ )<sup>[12]</sup> are much lower. Further, both PI and PB show a strong  $T_g$  dependency on their microstructure ratio. The  $T_g$  of PI with 9% of vinyl content can be found at  $-67^\circ\text{C}$  and increases to  $0^\circ\text{C}$  at a vinylic fraction of 85%.<sup>[13]</sup> In comparison, polyfarnesene (PFar), retains a low  $T_g$  below  $-70^\circ\text{C}$  independent of the vinylic content up to 52%.<sup>[13]</sup> Therefore, Far is a highly suitable monomer for carbanionic polymerization in polar aprotic media (i.e., ethers), in which polydienes with a high vinylic content  $> 52\%$  are obtained. This further facilitates the use of a bifunctional initiator for the carbanionic polymerization, which reduces the number of necessary monomer addition steps, but is known to be hardly soluble in pure hydrocarbons. As polar solvents lead to an increase in the vinylic fraction, this normally limits their relevance for widely used dienes, such as butadiene (B) and isoprene (I). Even though there are several reported bifunctional initiators available for non-polar solvents,<sup>[14]</sup> their preparation is rather complex and challenging to implement in scale-up procedures.<sup>[15]</sup> Here we demonstrate that it is possible to take full advantage of both the characteristics of Far as a building block and the use of a polar solvent for efficient dissolution of the bifunctional initiator.

We employed 1,3-diisopropenylbenzene (DIB), a commercially available initiator precursor, for our synthesis route, which is transformed to the dilithiated species by the addition of two equivalents of *tert*-BuLi.<sup>[16]</sup> To further overcome undesired decomposition reactions, observed in widely used polar solvents like THF and diethyl ether in the presence of carbanionic species, methyl *tert*-butyl ether (MTBE) was investigated as a more inert alternative.<sup>[17]</sup> Besides its stability against side reactions with the nucleophilic chain end, it also established as a more sustainable solvent.<sup>[18]</sup> Even though large-scale production is currently based on the fossil resources isobutene and methanol, some partly bio-based variants, e.g. *bio*-MTBE, are already available on the market.<sup>[19]</sup> Other advantages, such as safer handling (no peroxide formation), have found attention in organic chemistry, but surprisingly have never gained importance in polymer chemistry.<sup>[20]</sup>

Polyfarnesyl lithium was transformed to hydroxy functional telechelics by end-functionalization of the living chain ends with a glycidyl ether, namely ethoxy ethyl glycidyl ether (EEGE). After acidic deprotection, telechelic tetrahydroxy macroinitiators with a high degree of end-functionalization are accessible in a highly controlled manner.<sup>[21]</sup> The targeted 100% bio-based  $A_2BA_2$ -type triblock-type structure was further generated by polymerization of LL-dilactide (LLA), one of the most abundant bio-based materials to date. The corresponding poly-(L)-lactide (PLLA) has a  $T_g$  of  $\approx 60^\circ\text{C}$  and therefore acts as a suitable candidate for the “hard” block of TPEs.<sup>[22]</sup> By simply varying the respective glycidyl ether, different and more elaborate structures are accessible. The step-by-step synthesis route can be followed in Scheme 1. Pitet et al. recently demonstrated that lactide



**Scheme 1.** Synthesis pathway: Far initiated by DIB/*tert*-BuLi and subsequent end-functionalization using EEGE, then deprotection followed by organocatalyzed ROP of LLA to form H-shaped  $A_2BA_2$ -type triblock copolymers.

polymerization onto PFar macroinitiators is also suitable for flow synthesis, highlighting the potential for scale-up.<sup>[23]</sup>

The successful preparation of the active initiator species derived from the reaction of DIB/*tert*-BuLi was tracked by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. Full conversion of the respective benzylic double bonds was observed within the first monitored time frame ( $< 1 \text{ min}$ ) (Figure S1). The deep red colored solution was diluted, and the color faded to a slightly yellowish color upon the addition of Far, showing the crossover from the benzylic carbanions of the initiator to the farnesyl lithium chain ends. After full monomer consumption, the addition of a tenfold excess of EEGE led to an instant decolorization due to the introduction of alkoxide groups at the chain ends and formation of a highly viscous organo-gel. Upon protonation of the chain ends by addition of degassed methanol a polymer solution of low viscosity was obtained. Since end-group determination by NMR spectroscopy leads to reliable results only for low-molecular masses ( $M_n$ ), a low  $M_n$  sample of  $5000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  was prepared. An end-group functionality of 94% for EEGE-PFar(5k)-EEGE was determined by comparison of the signal of the methyl groups ( $\approx 0.88 \text{ ppm}$ ) of the initiating species with the proton signals of the end-group in the respective  $^1\text{H}$  NMR (Figure S2). Likewise, the spectra can be used to determine the  $M_n$  by NMR. The obtained  $M_n^{\text{NMR}}$  of  $6600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  differs slightly from the size-exclusion-

chromatography (SEC) results ( $M_n^{\text{SEC}} = 5700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), which can be explained by the utilization of a PI-calibration for the SEC measurement. Both methods lead to a value close to the expected  $M_n$ . Combining all observations leads to the conclusion that a highly controlled bifunctional polymerization and subsequent termination occurs.

Consequently, three additional high molar mass macroinitiators (targeted  $M_n$ : 30k, 50k and 80k) were synthesized for the preparation of triblock copolymers. The SEC traces of the telechelic EEGE-PFar-EEGE samples are displayed in Figure 1, showing low dispersity ( $D$ ) of 1.07 to 1.10, reflecting the controlled and living behavior of the synthesis. A slight shoulder is observed for the higher molar mass samples, which is caused by inevitable initiation of *tert*-BuLi utilized for the preparation of the bifunctional initiator. This, however, indicates the presence of a mainly bifunctional species during the polymerization. The remaining low dispersity of the samples emphasizes a negligible monofunctional content.

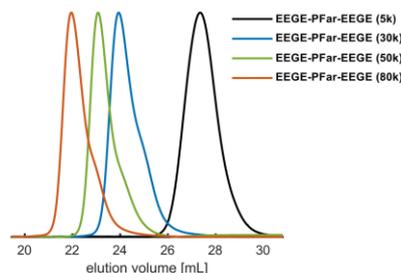
Characterization results are summarized in Table 1, including the ratio of the different microstructures of all samples determined by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy, see Supporting Information. The 1,4-PFar content decreases to approximately 61 %. In non-polar solvents, e.g., heptane, a 1,4-PFar

content of 91 % is obtained.<sup>[10]</sup> It is interesting to note that only 3,4-PFar is observed, and 1,2-PFar units were absent. In a next step, the partially acetal-protected hydroxyl groups at the chain ends were deprotected under acidic conditions via addition of ion-exchange resin (DOWEX) to the polymer solution. It is important to note that these reaction conditions are applicable for larger scales, due to the straight-forward separation of the resin via filtration.

Complete disappearance of the methine proton signals of the protecting group at 4.55 ppm in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum (Figure S3) confirmed successful cleavage. In the following step, the desired fully bio-based block copolymer structure was obtained via organobase catalyzed ring opening polymerization (ROP) of LLA with 1,8-diazabicyclo-(5.4.0)undec-7-ene (DBU), using the telechelic multihydroxy functional PFar. The polymerization technique is known to provide narrow molar mass distributions and short reaction times despite the mild reaction conditions.<sup>[24]</sup>

After work-up, a solid material was isolated. The expected shift towards higher molar masses was observed by SEC, see Figure 2 (a–c). As the methine proton signals of PLLA and the 3,4-PFar signals overlap in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum, determination of the PLLA volume fraction is not straightforward. Since the 1,4-PFar to 3,4-PFar ratios of the macroinitiators are known, the 3,4-PFar proton content can be subtracted from the combined  $^1\text{H}$  NMR signal. The remaining integral of the signal is due to the methine signal of PLLA. Thereby, the molar ratio can be calculated. The volume fraction of PLLA ( $\Phi_{\text{PLLA}}$ ) is approximated by the literature-known densities of the PFar and PLLA,  $\rho(\text{PFar}): 0.900 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,<sup>[10]</sup>  $\rho(\text{PLLA}): 1.264 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .<sup>[25]</sup>

Based on the  $^1\text{H}$  NMR results shown in Table 1, PLLA volume fractions between 18 and 29 vol% were determined that are near the theoretical values. A slight broadening is observed in the SEC diagram (see Figures 2 and S9–11), which is explained by the presence of different initiating species. However, as the SEC distribution remains unimodal, successful chain extension is confirmed. The absence of a PLLA homopolymer species in diffusion-ordered-spectroscopy measurements (Figure S5) indicates successful and controlled initiation by the PFar macroinitiator.

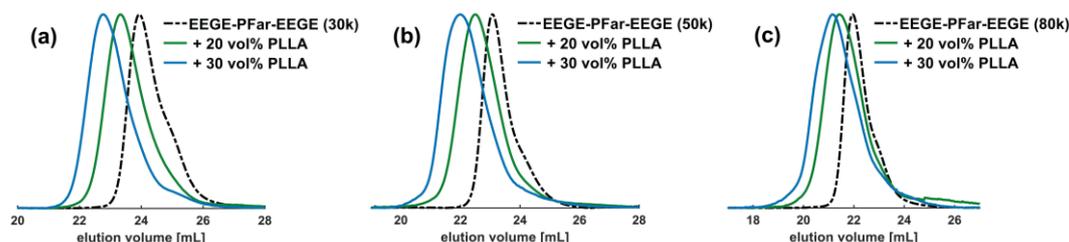


**Figure 1.** SEC traces of all end-capped EEGE-PFar-EEGE telechelics targeting 5k, 30k, 50k and 80k (eluent: THF, PI-calibration).

**Table 1:** Data of the synthesized  $A_2BA_2$ -type triblock copolymers and their respective macro initiators.

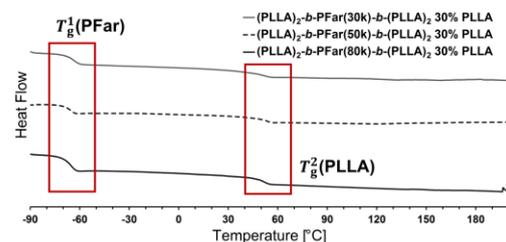
Sample	$M_n^{\text{target}} [\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}] / \Phi_{\text{PLLA}}^{\text{targeted}}$	$M_n^{\text{SEC[a]}} [\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$	$D$ [a]	1,4-Far[b]	$\Phi_{\text{PLLA}}^{\text{[c]}}$ [%]	$T_g^{\text{[d]}}$ [°C]	$T_g^{\text{[d]}}$ [°C]	$T_m^{\text{[e]}}$ [°C]	SAXS [f]	TEM [f]
<b>EEGE-PFar-EEGE (5k)</b>	<b>5000</b>	<b>5700</b>	<b>1.17</b>	<b>59.0</b>	–	–	–	–	–	–
<b>EEGE-PFar-EEGE (30k)</b>	<b>30000</b>	<b>24100</b>	<b>1.10</b>	<b>61.2</b>	–	–	–	–	–	–
( $\text{PLLA}_{2,6k}$ ) <sub>2</sub> -b-PFar(30k)-b-( $\text{PLLA}_{2,6k}$ ) <sub>2</sub>	+20% PLLA	30200	1.17	61.2	18.3	-	-	-	mix	H
( $\text{PLLA}_{4,5k}$ ) <sub>2</sub> -b-PFar(30k)-b-( $\text{PLLA}_{4,5k}$ ) <sub>2</sub>	+30% PLLA	39100	1.14	61.2	28.6	-64	50	149	H	G
<b>EEGE-PFar-EEGE (50k)</b>	<b>50000</b>	<b>36300</b>	<b>1.07</b>	<b>61.8</b>	–	–	–	–	–	–
( $\text{PLLA}_{4,4k}$ ) <sub>2</sub> -b-PFar(50k)-b-( $\text{PLLA}_{4,4k}$ ) <sub>2</sub>	+20% PLLA	43600	1.19	61.8	20.0	-	-	-	H	#NA
( $\text{PLLA}_{7,5k}$ ) <sub>2</sub> -b-PFar(50k)-b-( $\text{PLLA}_{7,5k}$ ) <sub>2</sub>	+30% PLLA	54600	1.18	61.8	28.5	-66	51	136	#NA	#NA
<b>EEGE-PFar-EEGE (80k)</b>	<b>80000</b>	<b>57400</b>	<b>1.09</b>	<b>63.5</b>	–	–	–	–	–	–
( $\text{PLLA}_{7,0k}$ ) <sub>2</sub> -b-PFar(80k)-b-( $\text{PLLA}_{7,0k}$ ) <sub>2</sub>	+20% PLLA	59800	1.36	63.5	20.6	-	-	-	S	S
( $\text{PLLA}_{12k}$ ) <sub>2</sub> -b-PFar(80k)-b-( $\text{PLLA}_{12k}$ ) <sub>2</sub>	+30% PLLA	79400	1.27	63.5	23.6	-66	51	134	L	G

[a] Eluent: THF, calibration: PI. [b] Calculated from  $^1\text{H}$  NMR, see SI. [c] Calculated from PFar:PLLA ratio from  $^1\text{H}$  NMR assuming the homopolymer density  $\rho(\text{PFar}): 0.900 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ <sup>[10]</sup> and  $\rho(\text{PLLA}): 1.264 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ <sup>[25]</sup>. [d] From second heating curve measured by DSC, with a heating rate of 10 K/min. [e] DSC value of the first heating curve. [f] Determined by TEM and SAXS, S: spherical, G: gyroidal, H: hexagonally packed cylinders, L: lamellar.

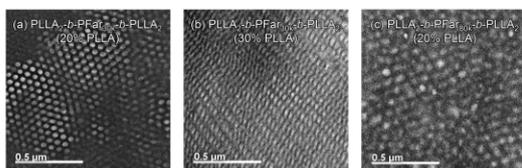


**Figure 2.** SEC traces of all telechelic macroinitiators and their corresponding triblock copolymers: (a) EEGE-PFar-EEGE (30k) with +20 vol% and +30 vol% PLLA; (b) EEGE-PFar-EEGE (50k) with +20 vol% and +30 vol% PLLA; (c) EEGE-PFar-EEGE (80k) with +20 vol% and +30 vol% PLLA; (eluent: THF, Pl-calibration).

The successful triblock copolymer synthesis motivated further studies of the newly formed materials with respect to TPE properties. Evidence for phase-separation was found by differential scanning calorimetry (DSC) measurements (Figure 3), showing two distinct  $T_g$ s for each sample. The lower  $T_g$  between  $-66^\circ\text{C}$  and  $-64^\circ\text{C}$  is caused by the PFar phase and the higher one at around  $50^\circ\text{C}$  can be attributed to PLLA. In addition to the observed  $T_g$ s, all samples showed a melting point ( $T_m$ ) in the temperature range of  $134^\circ\text{C}$  to  $149^\circ\text{C}$ , see Figures S6–8. However, the melting endotherms were only visible in the first heating run of the measurements. The time frame or cooling rate upon cooling was therefore not sufficient to allow for (re)crystallization of PLLA. A recrystallization peak was also absent in the cooling curve.



**Figure 3.** Second DSC heating curve of all  $(\text{PLLA})_2$ -*b*-PFar-*b*- $(\text{PLLA})_2$  with a targeted PLLA volume fraction of 30 vol%, (heating rate of 10 K/min).

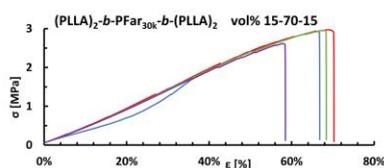


**Figure 4.** TEM Images of  $(\text{PLLA})_2$ -*b*-PFar-*b*- $(\text{PLLA})_2$  samples of different compositions, solvent cast, 16 h annealing at  $80^\circ\text{C}$  and OsO<sub>4</sub> stained; (a)  $(\text{PLLA})_2$ -*b*-PFar(30k)-*b*- $(\text{PLLA})_2$  20% PLLA; (b)  $(\text{PLLA})_2$ -*b*-PFar(50k)-*b*- $(\text{PLLA})_2$  30% PLLA; (c)  $(\text{PLLA})_2$ -*b*-PFar(80k)-*b*- $(\text{PLLA})_2$  20% PLLA.

Phase-separation was confirmed by transmission electron microscopy (TEM) for most samples, see Figure 4 and S15. Hexagonal (Figure 4a), gyroidal (Figure 4b) and spherical (Figure 4c) morphologies were observed, some of which comprise phase-separation of several domain sizes within one sample. Remarkably, the complex gyroid morphology was present in two of the samples, which is explained by the elaborate *H*-shaped architecture that leads to curvature at the interface.<sup>[26]</sup>

The different architecture of the polymers leads to a deviation of the morphology from the phase diagram of classical linear block copolymers at given volume ratios. In some cases, the determination of the phase-separation resulted in some deviation between the applied analytical techniques. DSC results suggest phase-separation for all measured samples, but in case of the 50k PFar samples no phase-separation was observed in the TEM images. Despite well-defined phase-separation for most samples, the morphology could not be determined in every case. Therefore, additional validation studies were performed using small angle X-ray scattering (SAXS), which probes the bulk structural properties and averages over larger sample volumes compared to TEM. As is described in the SI, the SAXS measurements revealed different morphologies compared to the ones assigned by TEM for most samples. PFar(30k) with 20 vol% PLLA (Figure S16a) even showed a combination of reflections that can be attributed to a mixed morphology. The obtained volume fraction of PLLA appears to be at the transition point of two morphologies in the phase diagram. To which extent the *H*-shaped architecture plays a peculiar role for the morphology will be a subject of future work. The determined morphologies for all samples are listed in Table 1.

ABA-type triblocks are widely used thermoplastic elastomers, based on domain bridging due crosslinking by the vitrified high  $T_g$  domains.<sup>[27]</sup> Tensile tests were performed for the samples with a targeted  $\Phi_{\text{PLA}}$  of 30%. Films were prepared via solvent casting process. The measurements revealed almost exclusively elastic deformation for the sample with the lowest  $M_n$  (Figure 5). The elongation at break ( $\epsilon_{\text{break}}$ ) was 66%, and at lower deformation the samples showed full elastic recovery. The higher  $M_n$  samples exhibited plastic deformation and strain hardening in addition to elastic deformation. This is in line with the



**Figure 5.** Stress-strain experiments of  $(\text{PLLA})_2\text{-}b\text{-PFar}_{30\text{k}}\text{-}b\text{-}(\text{PLLA})_2$  30 vol% PLLA, four measurements for each sample.

behavior of non-bio-based SIS-rubbers.<sup>[28]</sup> The mentioned results and the Young's modulus ( $E$ ) are shown in Table S1, and all remaining stress-strain curves are presented in Figures S12–13.

The obtained values are low compared to the characteristics of triblocks consisting of styrene copolymerized with isoprene or myrcene.<sup>[28]</sup> This is most likely due to the aforementioned, considerably higher  $M_c$  of PFar, which requires even longer PFar midblocks to achieve higher strength and elongation.<sup>[29]</sup> Further, by distributing the lactide units over 4 arms of the  $H$ -shaped architecture, each arm of the respective chain has still a rather low molecular weight of  $2.6 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  up to  $12 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ . This could explain the low degree of crystallization of PLLA observed in the DSC measurements. Thus, the obtained mechanical characteristics can clearly be attributed to the targeted structure and the moderate molecular weights. Further tailoring and improvement of the material properties for specific applications and to obtain stronger TPEs is possible via the synthesis sequence introduced in this work.

In summary, we capitalize on the hardly used, slightly polar bio-based solvent MTBE for the bifunctional, anionic initiation and at the same time rely on the low  $T_g$  of PFar, despite its increased vinyl content in this solvent. Telechelic multi  $\alpha,\omega$ -hydroxy PFar macroinitiators were generated via controlled end-functionalization of the living anionic chain ends. By using LA for the subsequent polymerization,  $H$ -shaped  $A_2BA_2$ -type copolymers were accessible. These materials showed microphase-segregation, manifest in two distinct  $T_g$ s for all samples, covering a broad service temperature range from  $-66^\circ\text{C}$  to  $51^\circ\text{C}$ . Longer PLLA chains that crystallize may considerably increase the upper service temperature of the TPEs in the future. TEM and SAXS of the copolymers showed different morphologies e.g. gyroid and hexagonal cylinders, and surprisingly also mixtures of those. As the obtained morphologies deviate from expectation for classical linear polymers, these results pave the way for a variety of further materials by varying the content of both components and even the nature of the diene and the aliphatic polyester. Since the monomers  $\beta$ -farnesene and  $L,L$ -dilactide are derived from renewable feedstocks, the materials are an example of fully bio-based thermoplastic elastomers.

## Acknowledgements

We thank Amyris company for their support by providing  $\beta$ -farnesene for our synthesis. Further we kindly thank Sandra Seywald and Petra Räder of the MPI-P for DSC und SEC measurements. Special thanks to Dr. Philip Dreier for careful proofreading of the manuscript. 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 · Bifunctional · Phase Separation · Polyfarnesene · Thermoplastic Elastomer

- [1] G. Holden in *Rubber Technology* (Ed.: M. Morton), Springer, New York, **1987**, pp. 465–481.
- [2] a) E. M. Frick, A. S. Zalusky, M. A. Hillmyer, *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 216; b) E. M. Frick, M. A. Hillmyer, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 1317.
- [3] S. Tang, J. Li, R. Wang, J. Zhang, Y. Lu, G.-H. Hu, Z. Wang, L. Zhang, *SusMat* **2022**, *2*, 2.
- [4] C. Wahlen, H. Frey, *Macromolecules* **2021**, *54*, 7323.
- [5] J. M. Bolton, M. A. Hillmyer, T. R. Hoye, *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 717.
- [6] a) C. Wahlen, M. Rauschenbach, J. Blankenburg, E. Kersten, C. P. Ender, H. Frey, *Macromolecules* **2020**, *53*, 9008; b) C. Zhou, Z. Wei, C. Jin, Y. Wang, Y. Yu, X. Leng, Y. Li, *Polymer* **2018**, *138*, 57; c) C. Zhou, Z. Wei, X. Lei, Y. Li, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 63508.
- [7] C. Fang, X. Wang, X. Chen, Z. Wang, *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 3610.
- [8] M. Meier-Merziger, M. Fickenscher, F. Hartmann, B. Kuttich, T. Kraus, M. Gallei, H. Frey, *Polym. Chem.* **2023**, *14*, 2820.
- [9] M. McCoy, *Chem. Eng. News* **2015**, 93.
- [10] C. Iacob, T. Yoo, J. Runt, *Macromolecules* **2018**, *51*, 4917.
- [11] J. T. Gruver, G. Kraus, *J. Polym. Sci. Part A* **1964**, *2*, 797.
- [12] L. J. Fetters, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1965**, *69A*, 33.
- [13] T. Yoo, S. K. Henning, *Rubber Chem. Technol.* **2017**, *90*, 308.
- [14] Y. S. Yu, R. Jerome, R. Fayt, P. Teyssie, *Macromolecules* **1994**, *27*, 5957.
- [15] A. R. Schultz, S. Bobade, P. J. Scott, T. E. Long, *Macromol. Chem. Phys.* **2018**, *219*, 1700201.
- [16] a) G. Beinert, P. Lutz, E. Franta, P. Rempp, *Makromol. Chem.* **1978**, *179*, 551; b) J. M. Yu, P. Dubois, R. Jérôme, *Macromolecules* **1996**, *29*, 7316.
- [17] P. Stanetty, M. D. Mihovilovic, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1514.
- [18] A. Jordan, C. G. J. Hall, L. R. Thorp, H. F. Sneddon, *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 6749.
- [19] Z. Nawaz, *Hung. J. Ind. Chem.* **2017**, *45*, 1.
- [20] S. H. Hamid, M. A. Ali, *Fuel Sci. Technol. Int.* **1995**, *13*, 509.
- [21] P. Dreier, J. Ahn, T. Chang, H. Frey, *Macromol. Rapid Commun.* **2022**, *43*, 2200560.

- [22] N.-A. A. B. Taib, M. R. Rahman, D. Huda, K. K. Kuok, S. Hamdan, M. K. B. Bakri, Julaihi, M. R. M. Bin, A. Khan, *Polym. Bull.* **2022**, *1*.
- [23] M. den Haese, H. P. L. Gemoets, K. van Aken, L. M. Pitet, *Polym. Chem.* **2022**, *13*, 4406.
- [24] a) B. G. G. Lohmeijer, R. C. Pratt, F. Leibfarth, J. W. Logan, D. A. Long, A. P. Dove, F. Nederberg, J. Choi, C. Wade, R. M. Waymouth et al., *Macromolecules* **2006**, *39*, 8574; b) N. J. Sherck, H. C. Kim, Y.-Y. Won, *Macromolecules* **2016**, *49*, 4699.
- [25] D. R. Witzke, R. Narayan, J. J. Kolstad, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7075.
- [26] N. Hadjichristidis, H. Iatrou, S. K. Behal, J. J. Chludzinski, M. M. Disko, R. T. Garner, K. S. Liang, D. J. Lohse, S. T. Milner, *Macromolecules* **1993**, *26*, 5812.
- [27] Y. Matsushita, Y. Mogi, H. Mukai, J. Watanabe, I. Noda, *Polymer* **1994**, *35*, 246.
- [28] C. Wahlen, J. Blankenburg, P. von Tiedemann, J. Ewald, P. Sajkiewicz, A. H. E. Müller, G. Floudas, H. Frey, *Macromolecules* **2020**, *53*, 10397.
- [29] I. Tzourtzouklis, C. Hahn, H. Frey, G. Floudas, *Macromolecules* **2022**, *55*, 8766.

Manuscript received: July 23, 2023  
Accepted manuscript online: July 28, 2023  
Version of record online: September 11, 2023

## 4.5 Selbstanordnung von polymermodifizierten, magnetischen FePt Nanopartikeln und Blockcopolymeren

Diese Arbeit wurde in *Materials* veröffentlicht.

Frank Hartmann, Martin Bitsch, Bart-Jan Niebuur, Marcus Koch, Tobias Kraus, Christian Dietz, Robert W. Stark, Christopher R. Everett, Peter Müller-Buschbaum, Oliver Janka, Markus Gallei, *Self-Assembly of Polymer-Modified FePt Magnetic Nanoparticles and Block Copolymers*, *Materials*, 2023, 16, 5503, DOI: 10.3390/ma16165503

Die *Supporting Information* ist elektronisch unter [doi.org/10.3390/ma16165503](https://doi.org/10.3390/ma16165503) verfügbar.

Publiziert von der MDPI<sup>®</sup> (Multidisciplinary Digital Publishing Institute) unter der *Open Access Creative Common* Lizenz CC-BY 4.0.<sup>456</sup>

Der Eigenanteil dieser Arbeit beträgt 55 %.

Erläuterung der Anteile der Mitautoren:

Frank Hartmann: Konzeptentwicklung, Synthese, Methodik, Analytik, Visualisierung, Verfassen der Publikation

Martin Bitsch: Konzeptentwicklung, Synthese, Analytik

Bart-Jan Niebuur: Methodik, Analytik

Marcus Koch: Analytik

Tobias Kraus: Überarbeitung der Publikation

Christian Dietz: Analytik, Methodik

Robert W. Stark: Überarbeitung der Publikation

Christopher R. Everett: Überarbeitung der Publikation

Peter Müller-Buschbaum: Überarbeitung der Publikation

Oliver Janka: Analytik, Methodik

Markus Gallei: Konzeptentwicklung, Projektleitung, Verfassen und Überarbeitung der Publikation

Zur Herstellung von kleinen elektronischen Bauteilen ist die Strukturierung von magnetischen Nanopartikeln von Interesse. Hier kann die Selbstanordnung von Blockcopolymeren eine geeignete weiche Matrix zur Unterstützung der Anordnung der NPs in einem sogenannten Nanokomposit liefern. Dazu wurde in dieser Publikation die Anordnung von PMMA-funktionalisierten magnetischen FePt NPs in ultrahochmolekularen PS-*b*-PMMA untersucht.

Die Synthese des Blockcopolymers erfolgte passenderweise über die anionische Polymerisation. Zu diesem BCP wurden geringe Anteile der NPs gegeben und durch Tempern mit Lösungsmitteldampf

und über der Glasübergangstemperatur Nanokomposite hergestellt. Sowohl die Transmissionselektronenmikroskopie, als auch die SAXS zeigten die Anordnung geringer Nanopartikelanteile in der lamellaren Struktur. Durch eine statistische Untersuchung konnte die Bevorzugung der PMMA-Domäne bewiesen werden. Es konnte jedoch keine außerordentliche Bevorzugung der Phasengrenzfläche bzw. des Domänenzentrums belegt werden. Zusätzlich konnte die magnetische Adressierbarkeit der NPs durch bimodal magnetische Kraftmikroskopie belegt werden.

Article

# Self-Assembly of Polymer-Modified FePt Magnetic Nanoparticles and Block Copolymers

Frank Hartmann<sup>1</sup> , Martin Bitsch<sup>1</sup>, Bart-Jan Niebuur<sup>2</sup>, Marcus Koch<sup>2</sup>, Tobias Kraus<sup>2,3</sup> , Christian Dietz<sup>4</sup> , Robert W. Stark<sup>4</sup> , Christopher R. Everett<sup>5</sup>, Peter Müller-Buschbaum<sup>5,6</sup> , Oliver Janka<sup>7</sup> and Markus Gallei<sup>1,8,\*</sup> 

- <sup>1</sup> Polymer Chemistry, Faculty of Natural Sciences and Technology, Saarland University, Campus C4 2, 66123 Saarbrücken, Germany; frank.hartmann@uni-saarland.de (F.H.); martinbitsch@live.de (M.B.)  
<sup>2</sup> INM—Leibniz-Institute for New Materials, Campus D2 2, 66123 Saarbrücken, Germany; bart-jan.niebuur@leibniz-inm.de (B.-J.N.); marcus.koch@leibniz-inm.de (M.K.); tobias.kraus@leibniz-inm.de (T.K.)  
<sup>3</sup> Colloid and Interface Chemistry, Faculty of Natural Sciences and Technology, Saarland University, Campus D2 2, 66123 Saarbrücken, Germany  
<sup>4</sup> Physics of Surfaces, Institute of Materials Science, Technical University of Darmstadt, Peter-Grünberg-Straße 2, 64287 Darmstadt, Germany; dietz@pos.tu-darmstadt.de (C.D.); stark@pos.tu-darmstadt.de (R.W.S.)  
<sup>5</sup> Chair for Functional Materials, Department of Physics, TUM School of Natural Sciences, Technical University of Munich, James-Frank-Straße 1, 85748 Garching, Germany; christopher.everett@ph.tum.de (C.R.E.); muellerb@ph.tum.de (P.M.-B.)  
<sup>6</sup> Heinz Maier-Leibnitz Zentrum (MLZ), Technical University of Munich, Lichtenbergstraße 1, 85748 Garching, Germany  
<sup>7</sup> Inorganic Solid-State Chemistry, Faculty of Natural Sciences and Technology, Saarland University, Campus C4 1, 66123 Saarbrücken, Germany; oliver.janka@uni-saarland.de  
<sup>8</sup> Saarene, Saarland Center for Energy Materials and Sustainability, Campus C4 2, 66123 Saarbrücken, Germany  
\* Correspondence: markus.gallei@uni-saarland.de



**Citation:** Hartmann, F.; Bitsch, M.; Niebuur, B.-J.; Koch, M.; Kraus, T.; Dietz, C.; Stark, R.W.; Everett, C.R.; Müller-Buschbaum, P.; Janka, O.; et al. Self-Assembly of Polymer-Modified FePt Magnetic Nanoparticles and Block Copolymers. *Materials* **2023**, *16*, 5503. <https://doi.org/10.3390/ma16165503>

Academic Editor: Abderrahim Yassar

Received: 7 July 2023

Revised: 23 July 2023

Accepted: 29 July 2023

Published: 8 August 2023



**Copyright:** © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

**Abstract:** The fabrication of nanocomposites containing magnetic nanoparticles is gaining interest as a model for application in small electronic devices. The self-assembly of block copolymers (BCPs) makes these materials ideal for use as a soft matrix to support the structural ordering of the nanoparticles. In this work, a high-molecular-weight polystyrene-*b*-poly(methyl methacrylate) block copolymer (PS-*b*-PMMA) was synthesized through anionic polymerization. The influence of the addition of different ratios of PMMA-coated FePt nanoparticles (NPs) on the self-assembled morphology was investigated using transmission electron microscopy (TEM) and small-angle X-ray scattering (SAXS). The self-assembly of the NPs inside the PMMA phase at low particle concentrations was analyzed statistically, and the negative effect of higher particle ratios on the lamellar BCP morphology became visible. The placement of the NPs inside the PMMA phase was also compared to theoretical descriptions. The magnetic addressability of the FePt nanoparticles inside the nanocomposite films was finally analyzed using bimodal magnetic force microscopy and proved the magnetic nature of the nanoparticles inside the microphase-separated BCP films.

**Keywords:** block copolymers; self-assembly; nanoparticles; nanocomposites; anionic polymerization

## 1. Introduction

An emerging class of smart materials is magnetoactive soft matter [1]. The responsiveness of polymer composite films with incorporated magnetic nanoparticles makes them ideally suited for sensor applications, magnetic data storage [2,3], and electromagnetic shielding [4]. The use of block copolymers (BCPs) as scaffolds for the incorporation of magnetic nanoparticles (NPs) can, for instance, combine the structural control at the nanometer-length scale, or the mechanical properties of polymers, with the functionalities of nanoparticles within nanocomposite films [5,6]. BCPs have the

advantage of assembling into spherical, cylindrical, bicontinuous, or lamellar structures. The generated morphology of the nanostructure depends on the volume percentage of each block, the architecture of the polymer blocks, and the concentration of NPs [7]. A “bottom-up” approach can control the positional ordering of nanoparticles in a self-assembled BCP morphology [8], but self-assembly is still a non-conventional method to prepare nanostructured hybrid materials. NPs can be seen as homopolymers, which can be blended with the specific BCP phase and swell the domain size [9]. Nonetheless, the addition of NPs induces a high risk of defect structures, which have to be overcome by controlling the processing conditions. The addition of NPs also introduces additional surface area from the particles and eventually adds stabilizing molecules or ions [7]. In general, different methods of film preparation, like spin coating [5,10], dip coating [4], nanopatterning [11], evaporation-induced self-assembly (EISA) [12], printing [13], solution casting [9], and photochemical etching [14], have been applied.

Small organic molecules can easily assemble into one or more of the polymer phases if the interaction is favorable [15]. For example, Xu et al. showed the possibility of inducing phase separation in a miscible BCP by adding different surfactant molecules through supramolecular interactions [16]. Just like with organic molecules, inorganic particle precursors can also be assembled within a BCP microdomain. Afterward, NPs can be generated in situ from inorganic precursors, via chemical reduction, thermal decomposition, or vapor deposition methods. A major drawback of this method is the lack of control over particle size and inter-particle ordering [8]. In comparison to organic molecules, inorganic nanoparticles normally show weak dispersibility within organic polymer matrices because of the intrinsic incompatibility resulting from their different chemical natures [4]. Therefore, chemical modifications of the nanoparticles to tend towards a higher affinity and mixing capability with the polymer blocks are gaining attention in current research [3]. Attractive interactions between the modified nanoparticles and—at least—one part of the BCP can lead to a high load of nanoparticles in the respective polymer domain. Van der Waals interactions give only a small enthalpic contribution to obtain an up-concentration and self-assembly of nanoparticles in at least one BCP domain. Stronger enthalpic influences could be generated via ionic interactions, dipole–dipole interactions, or hydrogen bonds [8]. Song et al. [17] used ZrO<sub>2</sub> nanoparticles coated with gallic acid, and the resulting H-bonding interaction with polyethylenoxid (PEO) was used to create nanocomposites with a high reactive index contrast. The authors also used the faster self-assembly of bottlebrush graft copolymers instead of linear block copolymers with fewer polymer chain entanglements in order to obtain the nanocomposite within minutes. With a high-volume percentage of nanoparticles, the authors observed a change in the morphology, from a cylindrical to a lamellar structure [17,18]. Hammond et al. [19] did not change the structure, but rather the orientation of the cylinders by adding rod-shaped magnetic nanoparticles of spindle-type hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) to a BCP in a magnetic field. The cylindrical domains of the polymer were oriented parallel to the NP rods, which were aligned perpendicular to the magnetic field.

A second major aspect of the self-assembly of nanoparticles in BCPs is the entropic effect, especially for low enthalpic interactions. Larger particles, which were coated with one type of polymer, were located at the center of the suitable domain, so the polymer chains would rather move apart than stretch around the particles, which maximizes the translational entropy [8,20,21]. Smaller particles are more likely to be separated at the inter-material dividing surface (IMDS) [20]. This effect is determined by the fraction of the diameter of the particle  $d$  to the length of the domain  $L$ . A low  $d/L$  (typically  $d/L < 0.15$  [20,21]– $0.20$  [22]) leads the particle to the A–B-dividing surface, thereby reducing the A–B interactions. Therefore, the polymer becomes less stable towards order–order and order–disorder transitions [20]. Bockstaller et al. [22] used the size selectivity of particle separation in block copolymers to produce nanocomposites with two different types of particles. Large SiO<sub>2</sub> particles were localized inside a lamellar domain of PEP in a

poly(styrene-block-ethylene propylene) copolymer (PS-*b*-PEP), while small Au particles were located at the IMDS. The localization of particles at the interface of both polymer blocks can also be driven by coating the polymers with a mixture of both homopolymers [3,21]. The addition of NPs with the same, or larger, sizes as the polymer matrix could lead to unconventional morphologies, through stabilizing a non-equilibrium structure [23]. The resulting structure of the nanocomposite depends not only on the size and volume fraction of the block copolymer and the particles, but also on the polymer architecture [3]. In comparison to the prior results, calculations by Matsen and Thompson resulted in no general preference for smaller particles to the IMDS, and they claim that the driving forces of the material interface are more complicated [24].

The incorporation of PS-functionalized gold nanoparticles in poly(styrene-block-2-vinylpyridine) PS-*b*-P2VP already showed the expected assembly of the particles within the PS domains. The influence of the particle concentration on the microstructure of the block copolymer was already proven, but the solvent casting process led to a height-dependent concentration and, therefore, an inhomogeneous morphology inside the film [9]. In comparison, Yeh et al. [25] used CdS nanoparticles with mercaptoacetic acid as a surfactant to embed nanoparticles in the hydrophilic poly(4-vinylpyridine) (P4VP) domain of a PS-*b*-P4VP block copolymer through a simple solvent-annealing process. The authors shifted the microstructure of PS-*b*-P4VP, from a cylindrical to a lamellar structure, by adding the nanoparticles and analyzing this effect via transmission electron microscopy (TEM), atomic force microscopy (AFM), and small-angle X-ray scattering (SAXS). The influence of nanoparticles on the self-assembly and the morphology of block copolymers matched the theoretical calculations [26,27].

Magnetic nanoparticles can be incorporated into amphiphilic block copolymers without surface modification to form magnetic micelles and vesicles [28]. Moreover, the incorporation of two different inorganic particles into one micelle, where all different properties can be addressed, is also known in the literature [29]. The incorporation of unmodified particles into block copolymer films has also been reported, but additives are required to enable specific nanoparticle–polymer interactions [30]. Another approach is the reduction of an inorganic metallic precursor in a micellar solution and subsequent EISA approach to obtain ordered nanoparticle structures in a block copolymer matrix [12].

Within this work, the influence of different contents of PMMA-functionalized FePt nanoparticles on the self-assembly of an ultrahigh molecular weight block copolymer, PS-*b*-PMMA, forming lamellae domains was analyzed via TEM and SAXS. The focus was to study different loadings of particles followed by observation of loss of structural order with increasing particle loading. These investigations were performed using TEM and SAXS measurements. As another novelty of this work, we investigate the magnetic addressability of the FePt nanoparticles within the PMMA domain using bimodal magnetic force microscopy.

## 2. Experimental Section

### 2.1. Materials

Solvents and reagents were purchased from ABCR, Sigma-Aldrich (Merck, St. Louis, MI, USA), Fisher Scientific (Hampton, NH, USA), VWR (Radnor, PA, USA), TCI Europe (Eschborn, Germany) or Acros Organics (Geel, Belgium) and used as-received unless otherwise stated. For anionic polymerization, the following purification steps were performed: Dried tetrahydrofuran (THF) was obtained by adding *sec*-butyllithium (*s*-BuLi, 1.3 M in hexane) and 1,1-diphenylethylene (DPE) to THF (HPLC grade, Merck, Darmstadt, Germany) in a round-bottomed glass ampule until a dark red color was obtained (diphenylhexyllithium). The liquid was degassed via freeze–pump–thaw cycles and stored under vacuum until use. LiCl was dispersed in dry THF, treated with *s*-BuLi, and stirred overnight. The solvent was removed under reduced pressure and the LiCl was stored in a glovebox until use. Before use, THF was cryo-transferred to an ampule, which was transferred to a glovebox. LiCl was added, followed by additional treatment with *s*-BuLi. The solution was stirred

for at least two hours before use. DPE (97%, Sigma-Aldrich, St. Louis, MI, USA) was treated with *n*-BuLi until it turned to a dark red color, then cryo-transferred and stored in a glovebox until use. Methanol was dried using a molecular sieve (3 Å), degassed via freeze–pump–thaw degassing, then cryo-transferred and stored in a glovebox until use. Styrene and methyl methacrylate (MMA) were pre-dried by stirring with calcium hydride. Before use, styrene and MMA were freshly cryo-transferred twice, the first time to an ampule containing dibutylmagnesium; for MMA, trioctylaluminium was used as a drying reagent. All purifying steps of the reagents used for anionic polymerization were carried out using the usual SCHLENK technique on an all-glass high-vacuum line or, when indicated, in a glovebox (MBRAUN, UNILab<sup>plus</sup> ECO, Garching, Germany) operating with nitrogen gas (5.0) and equipped with a cryostat. For nanoparticle functionalization, MMA was passed through a basic alumina column to remove the inhibitor before use. Toluene and triethylamine (TEA) were dried over CaH<sub>2</sub> and freshly distilled before use. *N,N,N',N',N''*-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA) and anisole were degassed and stored under argon in a glovebox. Pt(acac)<sub>2</sub> and Fe(CO)<sub>5</sub> in octadecene were used to prepare the FePt NPs, as previously published by Li et al. [31] and Cao et al. [13]. Further details on the coating can be found in the Supporting Materials.

## 2.2. Methods

Size-exclusion chromatography (SEC) was performed using a 1260 Infinity II (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) system. THF (HPLC grade, flow rate 1 mL min<sup>-1</sup>) was used as the mobile phase on an SDV column set from polymer standard service (PSS, Mainz, Germany) (SDV 10<sup>3</sup> Å, SDV 10<sup>5</sup> Å, SDV 10<sup>6</sup> Å, 5 µm) with a PSS SECurity<sup>2</sup> RI/UV detector. Calibration was performed using polystyrene (PS) standards from PSS. PSS WinGPC UniChrom V 8.31 was used for data acquisition and analysis of the measurements.

Nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were acquired using a Bruker Avance II 400 spectrometer (Bruker, Karlsruhe, Germany) with a 9.4 T Ultrashield Plus Magnet and a BBFO probe, and referenced using the solvent signals [32]. MestReNova 14.2.0 (Mestrelab Research, Santiago de Compostela, Spain) was used to process and analyze the spectra.

Fourier-transformed infrared (FTIR) spectra were acquired on a Bruker Alpha II FTIR setup in attenuated total reflection mode (ATR) with spectra output in transmittance. All spectra were processed using OPUS 8.5 (SP1) software (baseline correction) and Origin2020b (normalized).

Small-angle X-ray scattering (SAXS) experiments were performed on a Xeuss 2.0 system (Xenocs SAS, Grenoble, France). The incident beam from a copper K<sub>α</sub> source with a wavelength  $\lambda = 0.154$  nm was collimated and focused on the sample with a spot size of 0.25 mm<sup>2</sup>. The 2D scattering intensity patterns were collected using a Pilatus 300 K detector (pixel size 172 × 172 µm<sup>2</sup>) located at a sample-detector distance of ~2500 mm, calibrated using a silver behenate standard. For each measurement, the acquisition time was 3600 s. Since no evidence of anisotropic scattering was observed, the scattering patterns were azimuthally averaged to obtain the scattered intensity *I* in dependence on momentum transfer  $q = 4\pi \times \sin(\theta/2)/\lambda$ , with  $\theta$  being the scattering angle. The polymer films with thicknesses of ~0.25–0.5 mm were placed directly in the beam, i.e., without using a sample container, and measured under vacuum conditions at room temperature. FePt NPs dispersed in toluene were measured in a borosilicate capillary. For this purpose, neat toluene was measured as a reference and subtracted from the data. The corrected scattering curve obtained for the FePt NP dispersion was fitted using a model for spheres with a Gaussian size distribution, given by the function

$$I(q) = A \int_0^{\infty} G(R_{NP}, r) r^6 F^2(q, r) dr + I_{\text{bkg}} \quad (1)$$

with  $A$  being a scaling factor and  $I_{\text{bkg}}$  a constant accounting for background scattering.  $F(q, r)$  is the form factor of monodisperse spheres, given by

$$F(q, r) = 3 \frac{\sin(qr) - qr \cos(qr)}{(qr)^3}. \quad (2)$$

To account for the polydispersity of the sphere size, a Gaussian size distribution is assumed, given by

$$G(R_{NP}, r) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2}(r - R_{NP})^2\right] \quad (3)$$

with  $R_{NP}$  the mean radius of the nanoparticles, and  $\sigma$  the standard deviation of the size distribution.

For TEM analysis, ultrathin sections (40 nm) were prepared with an ultramicrotome (Reichert Ultracut by Leica Microsystems, Wetzlar, Germany) and placed on a copper grid. A thin carbon layer was added via vacuum decomposition to obtain stable films without charging during transmission electron microscopic examination. Bright-field TEM images were acquired using a JEOL JEM-2100 LaB<sub>6</sub> electron microscope (JEOL, Tokyo, Japan) operating at 200 kV acceleration voltage; 0.14 nm lattice resolution equipped with a Gatan Orius SC1000 camera (AMETEK, Berwyn, PA, USA) (binning 2; 1024 × 1024 pixels).

Bimodal magnetic force microscopy in the repulsive interaction regime to localize the magnetic nanoparticles within the polymeric material was applied to the samples. For this purpose, an atomic force microscope (Cypher, Asylum Research, Oxford Instruments, Santa Barbara, CA, USA) in combination with a magnetic cantilever (type: PPP-MFM) (Nanoandmore GmbH, Wetzlar, Germany) was used. The cantilever with force constants  $k_1 = 3$  N/m and  $k_2 = 17$  N/m (calibrated using the thermal noise method [33]) was magnetized with a strong permanent magnet before measurement. To accomplish the bimodal configuration, the first two eigenmodes ( $f_1 = 71.1$  kHz,  $f_2 = 449.8$  kHz) of the cantilever were simultaneously excited photothermally with the BlueDrive system of the microscope. The amplitude of the first eigenmode was used for the topographical feedback whereas the second eigenmode amplitude and phase served for the structural and magnetic visualization, respectively. The free oscillation amplitudes were set to  $A_{01} = 98$  nm and  $A_{02} = 1$  nm, which were calibrated by recording an amplitude-versus-distance curve on a sapphire substrate. To assure imaging in the repulsive interaction regime, an amplitude setpoint ratio  $A_{sp}/A_{01}$  of 0.6–0.7 was set. Images were taken at a 1 Hz scan rate with 512 × 512 pixels.

Powder X-ray diffraction (PXRD) patterns of the pulverized samples were recorded at room temperature on a D8-A25-Advance diffractometer in Bragg–Brentano  $\theta$ - $\theta$ -geometry (goniometer radius 280 mm) with a copper  $K_\alpha$  source with a wavelength of  $\lambda = 0.15406$  nm). A 12  $\mu\text{m}$  Ni foil, serving as a  $K_\beta$  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 20 to 110° with a step size of 0.013° and a total scan time of 2 h. The recorded data were analyzed using the Bruker TOPAS 5.0 software, and the observed reflections were treated by single-line fits.

### 3. Block Copolymer Synthesis

#### *Synthesis of PS<sub>42</sub>-b-PMMA<sub>58</sub>*<sup>312</sup>

An amount of 0.55 mL (0.50 g, 4.8 mmol, 2400 eq.) of freshly purified styrene was added to an ampule containing dried THF and 10 eq of LiCl, and the polymerization was started by rapid addition of 1.4  $\mu\text{L}$  (0.002 mmol, 1 eq.) *s*-BuLi (1.3 M in hexane) at −78 °C via a Hamilton syringe with thorough mixing of the solution. The color changed from colorless to yellowish and the reaction was completed with stirring for 2 h. Then, 0.7  $\mu\text{L}$  (0.7 mg, 0.004 mmol, and 2 eq.) of DPE was added, and the color changed to red at room temperature. An aliquot of 2 mL was taken, treated with a drop of methanol, and

precipitated under the air atmosphere by adding methanol. The reaction solution was cooled to  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  in a cryostat and 0.60 mL (0.56 g, 5.58 mmol, 2790 eq.) of freshly purified MMA was quickly added with vigorous stirring. After 16 h, the polymerization was terminated by adding a drop of methanol. The mixture was warmed to room temperature, precipitated in methanol, and dried at  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  in vacuo. For purification, the polymer was dissolved in THF and precipitated in 2-propanol and dissolved twice in cyclohexane, and precipitated in *n*-hexane. The final polymer showed a nearly monomodal distribution in SEC analysis.

**SEC PS (vs. PS):**  $M_n = 144,000\text{ g mol}^{-1}$ ;  $M_w = 147,000\text{ g mol}^{-1}$ ;  $D = 1.02$ .

**SEC PS-*b*-PMMA after purification (vs. PS):**  $M_n = 312,000\text{ g mol}^{-1}$ ;  $M_w = 329,000\text{ g mol}^{-1}$ ;  $D = 1.05$ .

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$  and  $\delta$  in ppm):** 7.2–6.2 (ar-H PS, 5H); 3.7–3.5 (O- $\text{CH}_3$  PMMA, 3H); 2.1–0.7 (backbone).

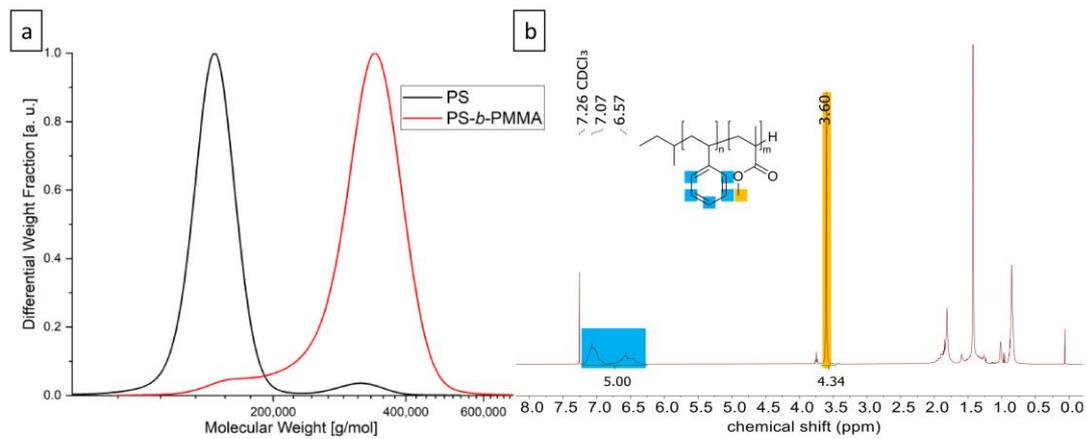
#### 4. Preparation of Polymer Films

A standard protocol for solvent annealing of polymer films for TEM has been extended to place the particles into a BCP matrix. For example, to prepare a film containing 0.1 wt% of the functionalized particles, 99.2 mg of the BCP was first dissolved in 0.75 mL of toluene in a 4 mL vial. Then, 100  $\mu\text{L}$  of a 1 mg/mL particle dispersion was added and the dispersion was mixed using a laboratory shaker. After a few hours, the sample was dried at room temperature for 48 h. The drying process was completed under vacuum for one day at  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Finally, the hybrid film was temperature-annealed in a 4 mL vial at  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 3 days under a nitrogen atmosphere. The films were sectioned by ultramicrotomy and analyzed by TEM and SAXS.

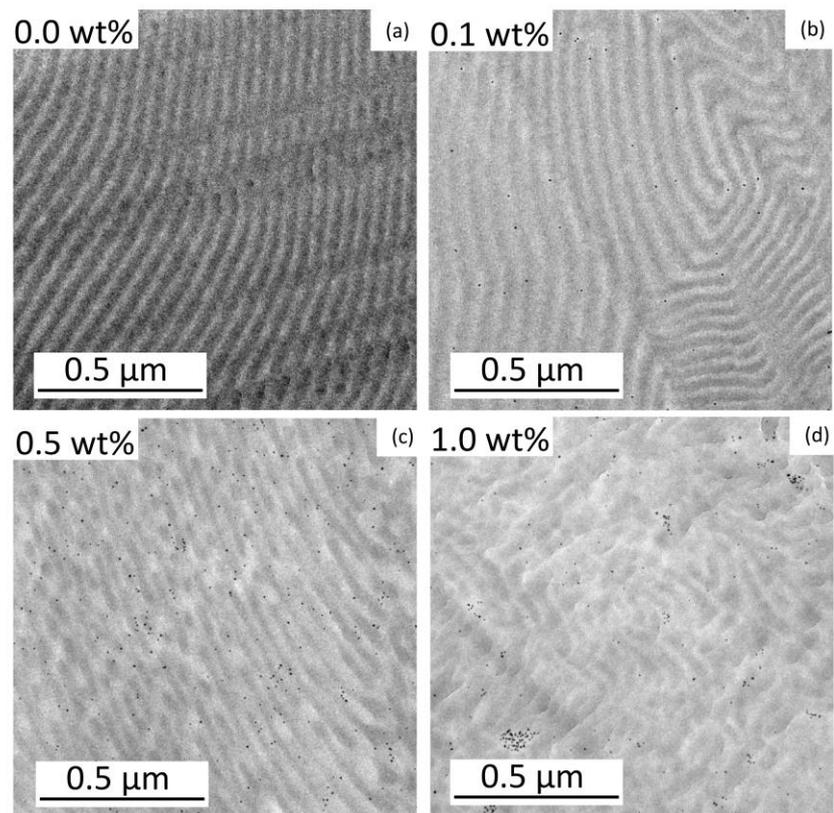
#### 5. Results and Discussion

To probe the expected assembly of the PMMA-functionalized FePt-NPs in a hybrid block copolymer film, a high molecular weight PS-*b*-PMMA block copolymer was first synthesized. The higher the molecular weight of the polymer, the larger the domain sizes and the easier the nanoparticles will fit into the self-assembled morphology. The polymer was synthesized by sequential anionic polymerization in THF at low temperatures. In detail, styrene was polymerized with *s*-BuLi and later end-functionalized with DPE to prevent an attack on the carbonyl group of MMA for the second block [34]. In the production of high molecular weight block copolymers, problems usually arise with PS homopolymer residues, since small amounts of impurities in the added MMA lead to termination reactions [35]. Fractional precipitation is a common method for the purification of BCPs, taking advantage of the different solubilities of homo- and diblock copolymers and the influence of the larger chain length of the respective block copolymer. Successful purification was verified by SEC (Figure 1a) and the ratios of PS and PMMA were calculated from the corresponding NMR signals obtained by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy in deuterated chloroform (Figure 1b).

The pure BCP features a total molecular weight of  $312\text{ kg mol}^{-1}$  ( $D = 1.05$ ) and a volume fraction of 55.4 vol% PMMA. A film of pure BCP was prepared in toluene for morphology analysis. After fabricating thin slices by ultramicrotomy and carbon desorption using a sputter coater, TEM imaging revealed the expected lamellar morphology (Figure 2a). The aromatic ring system of PS provides the higher electron contrast in TEM and, hence, the PS domains appeared electron opaque (dark). The domain size of the PMMA phase was measured at 20 different points and is 19 nm with a standard deviation of 3 nm. The size of the FePt nanoparticles was also determined by measuring 30 different particles in the TEM with  $6.1 \pm 0.6\text{ nm}$  (Figure 3a). This results in  $d/L = 0.32$ . These relatively large particles are expected to be in the center of the PMMA phase. Smaller particles ( $d/L < 0.2$ ) would be placed at the IMDS [22]. The total thickness of the prepared polymer films is between 0.22 mm and 0.42 mm. The influence of different particle concentrations on the self-assembly of the BCP is shown in Figure 2.

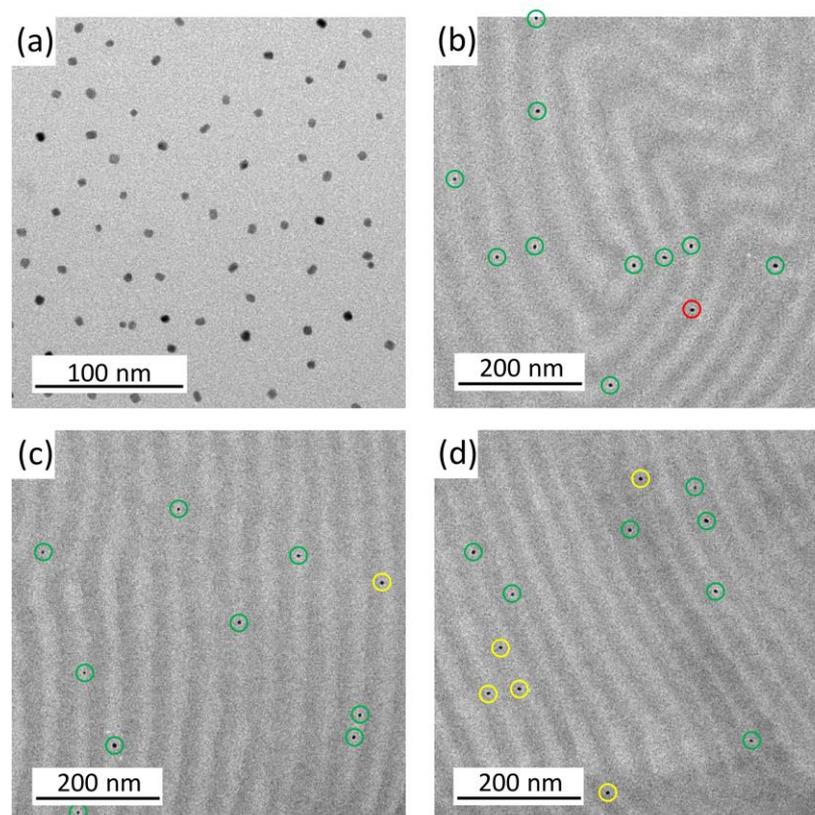


**Figure 1.** Analytical data of the UHMW PS-*b*-PMMA block copolymer. (a) SEC was measured in THF vs. PS standards; (b)  $^1\text{H-NMR}$  was measured in  $\text{CDCl}_3$  and referenced to the solvent peak.



**Figure 2.** TEM images of the BCP films with FePt-NPs compositions of 0 wt% (a), 0.1 wt% (b), 0.5 wt% (c), and 1.0 wt% (d). Within the morphology, the PS domains appear electron opaque (dark) and the PMMA domains are light. The NPs are represented by dark dots.

The pure BCP film shows a well-ordered lamellar morphology. The addition of 0.1 wt% FePt NPs already led to a stronger curvature of the lamellae. In the case of particles with 0.5 wt%, the lamellar structure was broken up and clear phases became visible. At 1.0 wt% NPs, the regular structure was almost lost and just a few curved lamellae were visible. The small particle size should reduce the stability of order–order and order–disorder transitions [20]. At higher fractions of the particles, they were more likely to stick together and form larger clusters (Figure S1). The existing attraction between the NPs led to an agglomeration that could not be completely avoided [6]. The clusters also minimized the contact area between the copolymer layer and the particles [20], but at the low NP composition of 0.1 wt%, the particles were well separated and most likely appeared to be located within the PMMA domains. The placement of PMMA-functionalized NPs in the PS phase. Enthalpic interactions (and, hence, the Flory–Huggins interaction parameter  $\chi$ ) between the particles and the PMMA phase should be  $\chi_{\text{NP/PMMA}} = 0$  because they are identical. The PS phase repels the PMMA phase and the particles and, therefore,  $\chi_{\text{NP/PS}} = \chi_{\text{PS/PMMA}}$  [3]. This behavior was analyzed at a higher magnification as shown in Figure 3. Each particle was labeled with a ring that is green for a particle in PMMA, red in the PS phase, and yellow on the boundary of both phases.



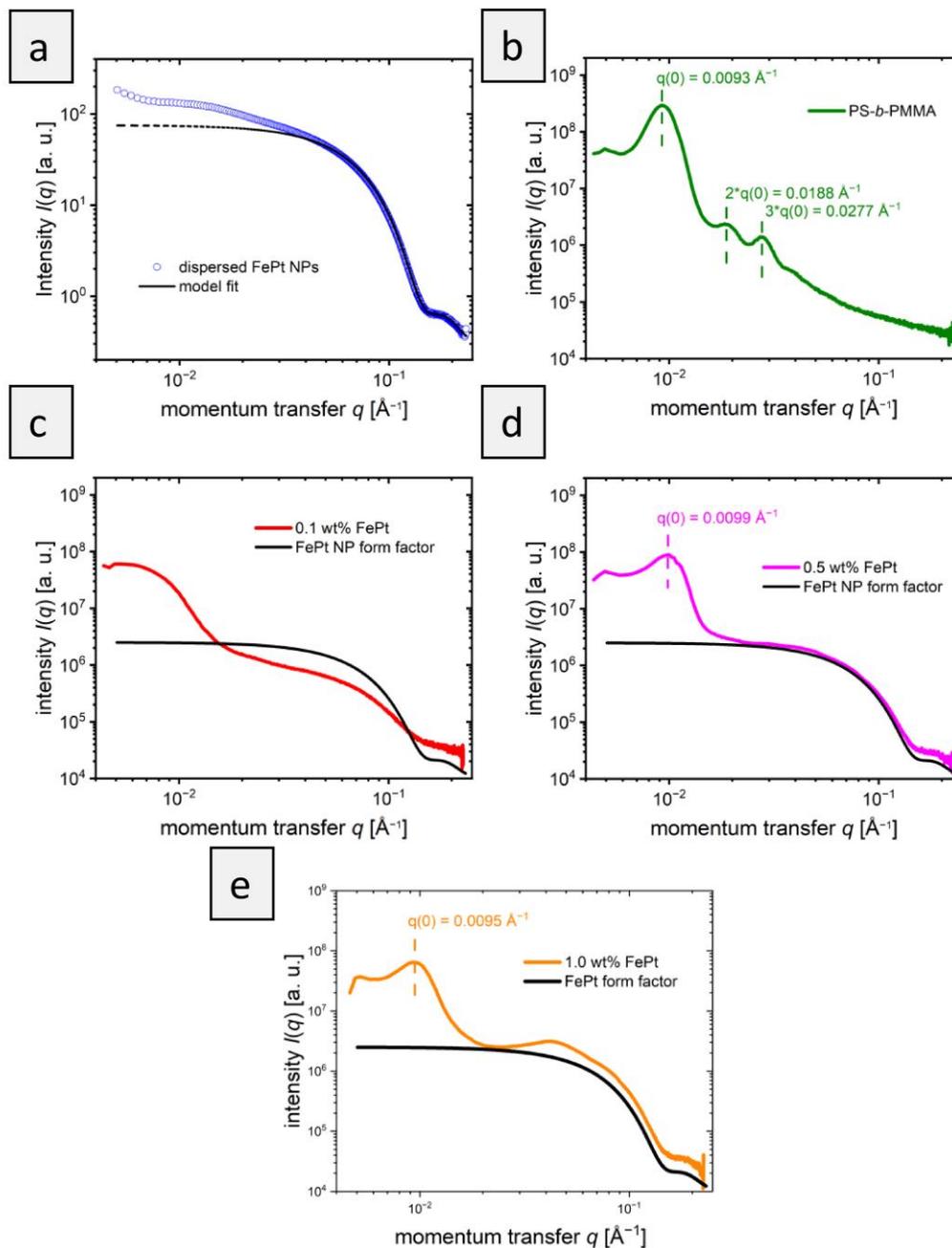
**Figure 3.** TEM images of the BCP films with 0.1 wt% FePt NP. Figure (a) shows the pure FePt NPs, while Figure (b–d) are different images of the lamellar PS-*b*-PMMA morphology with 0.1 wt% FePt NPs. The particles are marked with a green ring in the light PMMA phase, red in the dark PS phase, and yellow on the boundary.

The ordering preference of the 0.1 wt% FePt NPs in the light PMMA phase is directly visible in Figure 3. More TEM images (Figure S1) showed a statistic of only 3 particles (or 4.0%) over 75 particles in the dark PS domains. A total of 43 NPs (or 57.3%) are located in the center of the PMMA domain and 29 particles (or 38.7%) are located at the interface between both phases, but still preferentially located on the PMMA domain side. Thus, 96.0% of the PMMA-functionalized NPs in the PMMA phase. The particle size is well above the boundary between large and small particles, but the particles are slightly more likely to be in the center of the PMMA domain, which is to be expected for larger particles.

Switching to stronger H-bonding interactions between a BCP phase and the functionalization of the NP might be useful to increase the NP concentration. Song et al. [17] implemented up to 30 wt% of ZrO<sub>2</sub> NPs into a bottle-brush BCP using a solution casting method and H-bonding interaction for photonic nanocomposites. Konefat et al. [4] used a dip-coating process involving H-bonding interactions and even improved the long-range order of the morphology by adding Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs. The use of H-bonding interactions will be difficult to sustain when completely non-polar polymers are required for polymer film applications.

The internal structure of the polymer films was also analyzed by small-angle X-ray scattering (SAXS). First, the scattering of the pure FePt-NPs (Figure 4a) in toluene was analyzed to determine the shape and size of the particles. Fitting the scattering curve with a simple model for polydisperse spheres (Equations (1)–(3) in Section 2.2) neglects the contributions from aggregates at small  $q$  values. It confirms the spherical shape of the nanoparticles and revealed a mean radius,  $R_{NP}$ , of 2.8 nm and a standard deviation of 0.5 nm. This value agrees with the TEM values, where a diameter of  $6.1 \pm 0.6$  nm was received.

The scattering curve of the pure BCP (Figure 4b) confirms the lamellar morphology with a primary Bragg peak at  $q_0 = 0.0093 \text{ \AA}^{-1}$  and secondary Bragg peaks at  $2^*q_0$  and  $3^*q_0$  [36]. The repeat distance of the morphology is calculated as  $2\pi/q_0 = 68$  nm. This corresponds to the size of a PS and a PMMA lamella, calculated to be  $51 \pm 4$  nm measuring 20 different lamellae using TEM. The larger repeat distance found by SAXS is believed to be due to the larger measured volume compared to the small section used for TEM. This would suggest that the morphology of pure BCP is not the same over longer distances. Figure 4c shows the scattering curve of the BCP film with 0.1 wt% nanoparticles. The nanoparticles embedded in the BCP films dominate the obtained scattering pattern, as shown by the comparison of the scattering pattern with the form factor of FePt-NPs (Figure 4c). Features arising from the morphology formed by the block copolymers are less pronounced than in pure BCP: Only a very broad increase in intensity at  $\sim 0.006 \text{ \AA}^{-1}$  is evident. This finding indicates that the block copolymer morphology is less ordered in the presence of NPs, as could also be concluded from TEM data. The scattering curve of BCP films with 0.5 wt% NPs is shown in Figure 4d. While the scattering of the particles is still dominant, a primary Bragg peak is visible at  $0.0099 \text{ \AA}^{-1}$ . For block copolymer films with 1 wt% NPs (Figure 4e), the primary peak is also visible but shifted slightly to  $0.0095 \text{ \AA}^{-1}$ . These peak positions correspond to a repeat distance of 63 nm for 0.5 wt% FePt and 66 nm for 1.0 wt% FePt, which is slightly smaller than that of the pure BCP morphology with 68 nm but in the same range. The exact position of the peaks might be slightly affected by the form factor of the particles. The size of the PMMA and PS domains cannot be correctly determined by TEM in Figure 2b–d when particles are added due to the large standard deviation in measuring domain sizes. This trend is caused by the aforementioned decrease in stability towards order–order and order–disorder transitions with added particles and increasing curvature [20].

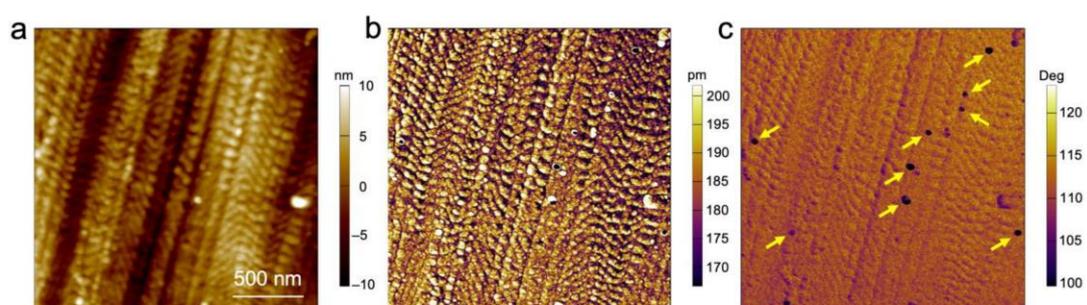


**Figure 4.** SAXS curves of the PS-*b*-PMMA films with FePt particles. (a) FePt dispersed in toluene. The solid line shows a fit according to Equation (1), the dotted line is an extrapolation to low  $q$ -values. (b) PS-*b*-PMMA film in the absence of NPs. (c) 0.1 wt% FePt-NPs in PS-*b*-PMMA, (d) 0.5 wt% FePt NPs in PS-*b*-PMMA, and (e) 1.0 wt% FePt NPs in PS-*b*-PMMA. In (c–e), the solid black lines denote the form factor of the FePt NPs.

While the SAXS curve of PS-*b*-PMMA with 0.1 wt% unexpectedly showed no primary structure factor peak, indicating that a repeat distance cannot be determined, higher particle concentrations showed a slight shrinkage of the repeat distance compared to the pure polymer film. The observation of a decreasing overall domain size in SAXS does not support the hypothesis that the addition of NPs to the PMMA phase leads to its expansion. The addition of PMMA homopolymer in a blend system would expand the PMMA phase, which was also expected for the NPs [9]. The SAXS results show that the phases change only slightly in size upon the addition of NPs. Presumably, however, the addition of NPs leads to the formation of a random, instead of a lamellar structure, in the absence of NPs, as also shown by TEM (Figure 2c,d). While TEM indicates a weak remaining order in small areas, SAXS shows a general decrease in structural order over a large sample volume that was probed. The presence of weak secondary structure factor peaks cannot be excluded, since they would overlap with the form factor of the FePt NPs.

In addition, a comparison of the SAXS patterns of PS-*b*-PMMA with embedded NPs with the form factor of NPs gives insights into the distribution of NPs in the films. While at 0.1 and 0.5 wt% the scattering patterns of PS-*b*-PMMA with embedded NPs and the NP form factor follow similar trends above  $0.3 \text{ \AA}^{-1}$ , an additional structure factor at  $\sim 0.4 \text{ \AA}^{-1}$  at 1 wt% is discernible. This implies that at 0.1 and 0.5 wt%, the NPs are well-distributed in the film, whereas at 1.0 wt%, clusters of NPs formed. This is in good agreement with the results from TEM, shown in Figure 2.

To demonstrate the magnetic nature of the particles, we performed bimodal magnetic force microscopy on the sample surface. This single-pass method [37] proved to be more sensitive to magnetic forces than conventional magnetic force microscopy which exploits the lift mode and can facilitate the detection of superparamagnetic nanoparticles [38,39] and their magnetic properties. Figure 5 shows the topography (a), the amplitude of the second eigenmode (b), and the second eigenmode phase (c) images. While the topography and amplitude images exhibit the local structure of the polymer, the second eigenmode phase image clearly reveals the location of the magnetic particles buried within the material (see arrows, Figure 5). The magnetic interaction of these particles with the magnetized tip (coating) of the cantilever is characterized by the low phase values in comparison with the values of their surroundings. This finding proves both the presence of the magnetic nanoparticles as part of the self-assembled microphase-separated BCP film, but also the potential local addressability of the individual magnetic particles, which will be of use for a variety of electronic and magnetic devices.



**Figure 5.** Bimodal magnetic force microscopy of the block copolymer structure with embedded FePt nanoparticles (highlighted with yellow arrows). (a) Topography image, (b) amplitude, and (c) phase shift of the second eigenmode.

## 6. Conclusions

Within the present study, the self-assembly of FePt nanoparticles with a PMMA shell in an ultrahigh molecular weight block copolymer, PS-*b*-PMMA, was investigated. The PMMA-coated FePt nanoparticles were predominantly (96%) located within the lamellar

PMMA domain within the microphase-separated film of PS-*b*-PMMA, as shown by TEM measurements. From these investigations, it could be concluded that the relatively small diameter of the nanoparticles ( $6.1 \pm 0.6$  nm) compared to the width of the PMMA domain ( $19 \pm 3$  nm) did not lead to a structural change of the block copolymer morphology. When values of 0.5 wt% were reached, a negative influence of the increasing particle concentration on the order of the lamellar morphology was observed in the TEM. The SAXS data supported the one obtained from TEM, which indicated a constant domain size of the microphase-separated lamellae with the addition of the nanoparticles. To study the magnetic addressability of the FePt nanoparticles as part of the PMMA domain within the microphase-separated PS-*b*-PMMA thin film, bimodal magnetic force microscopy proved the magnetic response of the particles within the morphology. The present study provides insights into the influence and structural changes of FePt nanoparticle concentrations on the self-assembly of ultrahigh molar mass block copolymers. The co-self-assembly of such magnetic nanoparticles and high molecular weight polymers can pave the way for electric and magnetic devices with lamellar stacks. Further studies should be performed to investigate the effect of polymer chain length and the grafting density on the particle surface. This strategy could presumably lead to a higher loading of particles without disturbing the order of the block copolymer morphology, and thus increase the magnetic response of the nanocomposite PMMA domain.

**Supplementary Materials:** The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/ma16165503/s1>, Figure S1: overview of more TEM images of PS-*b*-PMMA with a rising amount of FePt NPs from 0.0 wt% to 1.0 wt% from top to the bottom. Inside the morphology, the PS domains appear electron opaque (dark) and the PMMA domains are light. The NPs are represented by dark dots.

**Author Contributions:** Conceptualization: F.H. and M.G.; Data Curation: F.H., B.-J.N. and M.G.; Formal Analysis: F.H., M.K., C.D. and O.J.; Investigation: F.H., M.B., B.-J.N., C.D. and O.J.; Methodology: F.H., M.B., B.-J.N. and M.K.; Project Administration: M.G.; Resources: T.K., R.W.S., O.J. and M.G.; Supervision: M.G.; Validation: T.K., R.W.S., C.R.E. and P.M.-B.; Visualization: B.-J.N.; Writing—Original Draft: F.H., B.-J.N., C.D., R.W.S., C.R.E., P.M.-B. and M.G.; Writing—Review and Editing: F.H., M.B., B.-J.N., M.K., T.K., C.D., R.W.S., C.R.E., P.M.-B., O.J. and M.G. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding:** Instrumentation and technical assistance for this work were provided by the Service Center of X-ray Diffraction, with financial support from Saarland University and German Science Foundation (project number INST 256/349-1). C.R.E. and P.M.-B. acknowledge funding from the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation) via the International Research Training Group 2022 Alberta/Technical University of Munich International Graduate School for Environmentally Responsible Functional Hybrid Materials (ATUMS).

**Institutional Review Board Statement:** Not applicable.

**Informed Consent Statement:** Not applicable.

**Data Availability Statement:** Not applicable.

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

## References

- Seifert, J.; Roitsch, S.; Schmidt, A.M. Covalent Hybrid Elastomers Based on Anisotropic Magnetic Nanoparticles and Elastic Polymers. *Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3*, 1324–1337. [[CrossRef](#)]
- Dai, Q.; Berman, D.; Virwani, K.; Frommer, J.; Jubert, P.O.; Lam, M.; Topuria, T.; Imano, W.; Nelson, A. Self-Assembled Ferrimagnet Polymer-Composites for Magnetic Recording Media. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3216–3221. [[CrossRef](#)]
- Haryono, A.; Binder, W.H. Controlled arrangement of nanoparticle arrays in block-copolymer domains. *Small* **2006**, *2*, 600–611. [[CrossRef](#)]
- Konefal, M.; Cernoch, P.; Patsula, V.; Pavlova, E.; Dybal, J.; Zaleski, K.; Zhigunov, A. Enhanced Ordering of Block Copolymer Thin Films upon Addition of Magnetic Nanoparticles. *Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 9195–9205. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Kang, S.; Ryu, D.; Ringe, E.; Hickey, R.J.; Park, S.J. Nanoparticle-Induced Self-Assembly of Block Copolymers into Nanoporous Films at the Air-Water Interface. *ACS Nano* **2020**, *14*, 12203–12209. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

6. Xia, S.L.; Song, L.; Chen, W.; Korstgens, V.; Opel, M.; Schwartzkopf, M.; Roth, S.V.; Muller-Buschbaum, P. Printed Thin Diblock Copolymer Films with Dense Magnetic Nanostructure. *Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 21935–21945. [[CrossRef](#)]
7. Mendoza, C.; Nirwan, V.P.; Fahmi, A. Nanofabrication of hybrid nanomaterials: Macroscopically aligned nanoparticles pattern via directed self-assembly of block copolymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2023**, *140*, e53409. [[CrossRef](#)]
8. Kao, J.; Thorkelsson, K.; Bai, P.; Rancatore, B.J.; Xu, T. Toward functional nanocomposites: Taking the best of nanoparticles, polymers, and small molecules. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2654–2678. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
9. Kim, B.J.; Chiu, J.J.; Yi, G.R.; Pine, D.J.; Kramer, E.J. Nanoparticle-induced phase transitions in diblock-copolymer films. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2618. [[CrossRef](#)]
10. Lin, Y.; Boker, A.; He, J.B.; Sill, K.; Xiang, H.Q.; Abetz, C.; Li, X.F.; Wang, J.; Emrick, T.; Long, S.; et al. Self-directed self-assembly of nanoparticle/copolymer mixtures. *Nature* **2005**, *434*, 55–59. [[CrossRef](#)]
11. Misner, M.J.; Skaff, H.; Emrick, T.; Russell, T.P. Directed deposition of nanoparticles using diblock copolymer templates. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 221–224. [[CrossRef](#)]
12. Pietsch, T.; Müller-Buschbaum, P.; Mahltig, B.; Fahmi, A. Nanoporous Thin Films and Binary Nanoparticle Superlattices Created by Directed Self-Assembly of Block Copolymer Hybrid Materials. *Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 12440–12449. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
13. Cao, W.; Yin, S.S.; Bitsch, M.; Liang, S.Z.; Plank, M.; Opel, M.; Scheel, M.A.; Gallei, M.; Janka, O.; Schwartzkopf, M.; et al. In Situ Study of FePt Nanoparticles-Induced Morphology Development during Printing of Magnetic Hybrid Diblock Copolymer Films. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*, 2107667. [[CrossRef](#)]
14. Darling, S.B.; Yufa, N.A.; Cisse, A.L.; Bader, S.D.; Sibener, S.J. Self-organization of FePt nanoparticles on photochemically modified diblock copolymer templates. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2446–2450. [[CrossRef](#)]
15. Aldakheel, F.; Ntetsikas, K.; Yudhanto, A.; Lubineau, G.; Hadjichristidis, N. In Situ Formation of Silica Nanoparticles Decorated with Well-Defined Homopolymers and Block Copolymers. *Appl. Polym. Mater.* **2023**, *5*, 4244–4255. [[CrossRef](#)]
16. Xu, X.Y.; Gao, Y.T.; Wang, Y.Y.; Zhou, Y.S.; Xiong, B.J.; Zhu, J.T. Surfactant Mediated Microphase Separation in Miscible Block Copolymer of Poly(4-vinyl pyridine-*b*-hydroxybutylacrylate). *Chin. J. Polym. Sci.* **2022**, *41*, 897–904. [[CrossRef](#)]
17. Song, D.P.; Li, C.; Li, W.H.; Watkins, J.J. Block Copolymer Nanocomposites with High Refractive Index Contrast for One-Step Photonics. *ACS Nano* **2016**, *10*, 1216–1223. [[CrossRef](#)]
18. Song, D.P.; Li, C.; Colella, N.S.; Xie, W.T.; Li, S.K.; Lu, X.M.; Gido, S.; Lee, J.H.; Watkins, J.J. Large-Volume Self-Organization of Polymer/Nanoparticle Hybrids with Millimeter-Scale Grain Sizes Using Brush Block Copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12510–12513. [[CrossRef](#)]
19. Hammond, M.R.; Dietsch, H.; Pravaz, O.; Schurtenberger, P. Mutual Alignment of Block Copolymer-Magnetic Nanoparticle Composites in a Magnetic Field. *Macromolecules* **2010**, *43*, 8340–8343. [[CrossRef](#)]
20. Kim, J.; Green, P.F. Directed Assembly of Nanoparticles in Block Copolymer Thin Films Role of Defects. *Macromolecules* **2010**, *43*, 10452–10456. [[CrossRef](#)]
21. Chiu, J.J.; Kim, B.J.; Kramer, E.J.; Pine, D.J. Control of nanoparticle location in block copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5036–5037. [[CrossRef](#)]
22. Bockstaller, M.R.; Lapetnikov, Y.; Margel, S.; Thomas, E.L. Size-selective organization of enthalpic compatibilized nanocrystals in ternary block copolymer/particle mixtures. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5276–5277. [[CrossRef](#)]
23. Ma, L.; Huang, H.J.; Ercius, P.; Alexander-Katz, A.; Xu, T. Symmetry-Breaking and Self-Sorting in Block Copolymer-Based Multicomponent Nanocomposites. *ACS Nano* **2022**, *16*, 9368–9377. [[CrossRef](#)]
24. Matsen, M.W.; Thompson, R.B. Particle distributions in a block copolymer nanocomposite. *Macromolecules* **2008**, *41*, 1853–1860. [[CrossRef](#)]
25. Yeh, S.W.; Wei, K.H.; Sun, Y.S.; Jeng, U.S.; Liang, K.S. CdS nanoparticles induce a morphological transformation of poly(styrene-*b*-4-vinylpyridine) from hexagonally packed cylinders to a lamellar structure. *Macromolecules* **2005**, *38*, 6559–6565. [[CrossRef](#)]
26. Huh, J.; Ginzburg, V.V.; Balazs, A.C. Thermodynamic behavior of particle/diblock copolymer mixtures: Simulation and theory. *Macromolecules* **2000**, *33*, 8085–8096. [[CrossRef](#)]
27. Thompson, R.B.; Ginzburg, V.V.; Matsen, M.W.; Balazs, A.C. Predicting the mesophases of copolymer-nanoparticle composites. *Science* **2001**, *292*, 2469–2472. [[CrossRef](#)]
28. Hickey, R.J.; Haynes, A.S.; Kikkawa, J.M.; Park, S.J. Controlling the Self-Assembly Structure of Magnetic Nanoparticles and Amphiphilic Block-Copolymers: From Micelles to Vesicles. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1517–1525. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
29. Kim, B.S.; Taton, T.A. Multicomponent nanoparticles via self-assembly with cross-linked block copolymer surfactants. *Langmuir* **2007**, *23*, 2198–2202. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
30. Zhao, Y.; Thorkelsson, K.; Mastroianni, A.J.; Schilling, T.; Luther, J.M.; Rancatore, B.J.; Matsunaga, K.; Jinnai, H.; Wu, Y.; Poulsen, D.; et al. Small-molecule-directed nanoparticle assembly towards stimuli-responsive nanocomposites. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 979–985. [[CrossRef](#)]
31. Li, Q.; Wu, L.H.; Wu, G.; Su, D.; Lv, H.F.; Zhang, S.; Zhu, W.L.; Casimir, A.; Zhu, H.Y.; Mendoza Garcia, A.; et al. New Approach to Fully Ordered fct-FePt Nanoparticles for Much Enhanced Electrocatalysis in Acid. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 2468–2473. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

32. Fulmer, G.R.; Miller, A.J.M.; Sherden, N.H.; Gottlieb, H.E.; Nudelman, A.; Stoltz, B.M.; Bercaw, J.E.; Goldberg, K.I. NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179. [[CrossRef](#)]
33. Butt, H.J.; Jaschke, M. Calculation of Thermal Noise in Atomic-Force Microscopy. *Nanotechnology* **1995**, *6*, 1–7. [[CrossRef](#)]
34. Gallei, M.; Schmidt, B.V.K.J.; Klein, R.; Rehahn, M. Defined Poly[styrene-block-(ferrocenylmethyl methacrylate)] Diblock Copolymers via Living Anionic Polymerization. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1463–1469. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
35. Appold, M.; Gallei, M. Bio-Inspired Structural Colors Based on Linear Ultrahigh Molecular Weight Block Copolymers. *Appl. Polym. Mater.* **2019**, *1*, 239–250. [[CrossRef](#)]
36. Hamley, I.W.; Castelletto, V. Small-angle scattering of block copolymers in the melt, solution and crystal states. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 909–948.
37. Li, J.W.; Cleveland, J.P.; Proksch, R. Bimodal magnetic force microscopy: Separation of short and long range forces. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 163118. [[CrossRef](#)]
38. Dietz, C.; Herruzo, E.T.; Lozano, J.R.; Garcia, R. Nanomechanical coupling enables detection and imaging of 5 nm superparamagnetic particles in liquid. *Nanotechnology* **2011**, *22*, 125708. [[CrossRef](#)]
39. Stühn, L.; Auernhammer, J.; Dietz, C. pH-dependent protein shell dis- and reassembly of ferritin nanoparticles revealed by atomic force microscopy. *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 17755. [[CrossRef](#)]

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

## 4.6 Selbstanordnung von amphiphilen Blockcopolymeren in Nachbarschaft von Cellulosefasern

Diese Arbeit wurde im *European Polymer Journal* veröffentlicht.

Martina Plank, Frank Hartmann, Björn Kuttich, Tobias Kraus, Markus Gallei,  
*Self-Assembly of amphiphilic Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-containing block copolymers in the vicinity of cellulose fibres*, *European Polymer Journal*, 141, 2020, 110059, DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2020.110059

Die *Supporting Information* ist elektronisch unter [doi.org/ 10.1016/j.eurpolymj.2020.110059](https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.110059) verfügbar.

Verwendet ohne Genehmigung von Elsevier<sup>®</sup>, da als Autor das Recht auf nicht-kommerzielle Veröffentlichung besteht.<sup>61</sup>

Der Eigenanteil dieser Arbeit beträgt 15 %.

Erläuterung der Anteile der Mitautoren:

Martina Plank: Konzeptentwicklung, Synthese, Analytik, Methodik, Verfassen der Publikation

Frank Hartmann: Synthese, Analytik

Björn Kuttich: Analytik, Methodik

Tobias Kraus: Überarbeitung der Publikation

Markus Gallei: Konzeptentwicklung, Projektleitung, Verfassen und Überarbeitung der Publikation

Zusätzlich zu den bereits beschriebenen Nanokompositen mit NPs rücken auch Komposite aus BCPs mit natürlichen Additiven in den Fokus. Hierzu können beispielsweise Cellulosefasern als Füllstoffe in ein Polymer eingebracht werden. Die industrielle Anwendung liegt hier vor allem bei verstärkten Materialien. Im Vergleich zu den vorher beschriebenen Nanokompositen sind Cellulosefasern jedoch deutlich größer und daher wirkt sich die Anordnung des Polymers nur gering auf die Fasern, umgekehrt die polare Faseroberfläche jedoch stark auf polare Anteile des Polymers aus.

Daher wurde in dieser Publikation ein amphiphiles BCP aus PS und PHEMA hergestellt und die Beeinflussung der Mikrophasenseparation in räumlicher Nähe zu der Cellulosefaser untersucht. Es zeigte sich dabei die Entstehung nicht-klassischer gyroidaler und helikaler Morphologien. Zusätzlich bildete sich induziert durch die Oberfläche der Cellulose eine höhere Ordnung der Lamellen an der Grenzfläche, was auf Wechselwirkungen bei dem Übergang von ungeordneter in geordnete Strukturen zurückgeführt wurde. Interessanterweise zeigte sich auch ein Einfluss auf die Morphologie eines unpolaren PS-*b*-PB BCP, welches als Blindprobe eingesetzt wurde und keine

Wasserstoffbrückenbindungen mit der Cellulosefaser ausbilden kann. Dies konnte aber auf den Effekt des zusätzlich zur Cellulose eingebrachten Wassers zurückgeführt werden.



Contents lists available at ScienceDirect

European Polymer Journal

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


## Self-assembly of amphiphilic poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-containing block copolymers in the vicinity of cellulose fibres


 Martina Plank<sup>a</sup>, Frank Hartmann<sup>b</sup>, Björn Kuttich<sup>c</sup>, Tobias Kraus<sup>c,d</sup>, Markus Gallei<sup>b,\*</sup>
<sup>a</sup> Ernst-Berl Institute of Technical and Macromolecular Chemistry, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Straße 4, 64287 Darmstadt, Germany

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

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

 Self-assembly  
Amphiphilic block copolymers  
Nanocomposites  
Microstructures  
Polymer synthesis  
Cellulose  
Bio-based composites  
Surfaces

### ABSTRACT

Within this work, well-defined polystyrene-*block*-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PS-*b*-PHEMA) and a non-polar model block copolymer (BCP) polystyrene-*block*-polybutadiene (PS-*b*-PB) have been prepared via sequential anionic polymerization and investigated with respect to their capability of microphase separation in the presence of cellulose fibres. Both the original morphologies in the bulk state as well as the microphase-separated structures in the vicinity of cellulose fibres were investigated by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and small-angle X-ray scattering (SAXS) measurements. BCP series featuring molar masses below 70 kg mol<sup>-1</sup> and higher molar masses up to 201 kg mol<sup>-1</sup> have been subjected to solvent-casting and subsequent thermal annealing to elucidate the microstructures in the presence or absence of cellulose fibres with defined contents of water. Besides the classical morphologies comprising spheres, cylinders and lamellae, also gyroidal and helical-domains were observed. Moreover, a significant impact on the degree of domain order and orientation was found for the PHEMA-containing BCPs based on the hydroxyl moiety interactions of the cellulose fibres and respective PHEMA block segments.

### 1. Introduction

Cellulose obtained from natural resources like wood, cotton, hemp, algae and bacteria and their composites with technical polymers are of significant interest because of their good accessibility and sustainability. Due to the abundance of cellulose fibres on earth and their outstanding properties like for instance high strength and stiffness combined with low weight as well as biodegradability, numerous applications can be targeted. Cellulose-based composites produced from cellulose fibres and polymers were already of interest in various fields of research [1–3] and industry [4–6] especially for applications as reinforced materials already in the 1970s. In general, cellulose-based materials can feature an adjustable morphology for tailoring the surface functionality combined with a good porosity. Nowadays, so-called functional cellulose papers are feasible in the fields of advanced technologies such as printed electronics, capacitors, and sensors and research on these materials is steadily growing [7–11]. Thus, functional papers that provide a direct and technologically straight-forward control over the wettability and functionality through polymer modification are desirable as platforms for microfluidics or sensing applications

[12,13]. As another interesting material platform, amphiphilic block copolymers (BCP) are a technologically highly relevant class of polymers and there are many emerging applications for such materials [14–18]. BCPs consist of two or more polymer segments covalently connected to each other and they have attracted enormous attention due to their unique capability of undergoing microphase separation. A difference in chemical structure of both segments allows for self-organization of the material in selective solvents or in the bulk state [19–22]. In this regards a plethora of nanostructures comprising spheres, cylinders, lamellae, co-continuous and other structures as well as porous structures are accessible [23]. Nowadays, more complex polymer architectures like multiblock copolymers, star or brush polymers are well-established for various applications [24–26]. The best understood polymer architecture represents a diblock copolymer AB, which combines the properties of two different homopolymers. Periodic nanostructures from such diblock copolymers are essentially controlled by the degree of polymerization ( $N$ ), the block volume fraction ( $f_i$ ) and the monomer-monomer interaction characterized by the Flory-Huggins interaction parameter ( $\chi_i$ ). Based on these parameters a phase diagram of diblock copolymer was developed by means of a large number of

<sup>\*</sup> Corresponding author.

 E-mail address: [markus.gallei@uni-saarland.de](mailto:markus.gallei@uni-saarland.de) (M. Gallei).

<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.110059>

Received 30 August 2020; Received in revised form 24 September 2020; Accepted 25 September 2020

Available online 06 October 2020

0014-3057/ © 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

experimental [27,28] and theoretical studies [29–35]. As a result, body-centered-cubic spheres (S), hexagonally packed cylinders (C), bi-continuous network structure/gyroid phase (G) and lamellae (L) were observed and indicated as ordered equilibrium structures. Beside equilibrium structures, metastable non-equilibrium structures like hexagonal perforated lamellae as well as helical structures for polystyrene BCPs with poly(isoprene) as second block segment were identified [28,36]. Within the last decade non-equilibrium structures of polystyrene-*block*-polybutadiene PS-*b*-PB were also increasingly investigated within confinements [37,38]. Furthermore, a distinction of segregation limits in (I) weak segregation limit (WSL) (II) intermediate segregation limit (ISL) and (III) strong segregation limit (SSL) can be applied [31,32,34]. Most structural investigations are made in the region of weak segregation limits due to higher complexity regarding self-assembly of BCPs near the order-to-disorder-transition (ODT). For polymers in the strong segregation regime, the phase boundaries are very distinct so that only equilibrium structures are expected except for the gyroid phase [34]. When investigating polymers with the same molecular weight, the Flory-Huggins parameter  $\chi$  of the BCP specifies the segregation limit because of the proceeding classification according  $\chi N$ . Therefore, polymer scientists differentiate between BCPs and high- $\chi$  BCPs. Well-investigated BCPs like polystyrene-*b*-poly(methyl methacrylate) PS-*b*-PMMA ( $\chi = 0.021$ – $0.035$ ) [39], PS-*b*-PB ( $\chi = 0.062$ ) [40] or polystyrene-*b*-polydimethylsiloxane PS-*b*-PDMS ( $\chi = 0.11$ ) [41] show significant smaller domain sizes with the same molecular weight in comparison to high- $\chi$  BCP according to the equation of Semenov [42], Helfand and Wassermann [30]. So far, polydimethylsiloxane-*b*-poly(lactide) PDMS-*b*-PLA represents the highest  $\chi$  parameter with a value of 1.1, followed by poly(4-*tert*-butyl styrene)-*b*-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) P*t*BS-*b*-PHEMA ( $\chi \approx 0.45$ ) [43], polystyrene-*b*-poly-4-vinylpyridine PS-*b*-P4VP ( $\chi = 0.30$ – $0.40$ ) [44], and polystyrene-*b*-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) PS-*b*-PHEMA ( $\chi \approx 0.37$ ) [45]. With these high- $\chi$  BCP and their self-assembly, stable and free-standing nanopatterns for applications in the field of lithography and membranes have already been investigated [46–50]. Besides the intrinsic parameters mentioned above, the environmental circumstances have a significant impact on the microphase separation [38,51–53]. BCPs featuring hydroxyl functionalities in one block segment can be used for the preparation of nanoporous membranes capable of reacting via post-modification protocols with organic or inorganic components [11,47,54,55]. Here, PS-*b*-PHEMA represents an amphiphilic BCP which possesses the ability to interact with polar moieties via hydrogen bonds. Besides these applications as nanoporous membrane, the capability of self-assembly was utilized for the preparation of microgels [56] or antifouling pattern [57,58]. To the best of our knowledge, there is no detailed study about BCP self-assembly and the influence of cellulose fibres featuring a significant amount of hydroxyl moieties in combination with such amphiphilic BCPs like PS-*b*-PHEMA. One can expect that there is a sort of interaction between the polar segments and surfaces, while cellulose-based BCP composites will be of special interest for coating applications or functional membranes.

In a previous work PS-*b*-PHEMA-based membranes were cast on a cellulose-based substrate [49] and a remarkable impact of the cellulose substrates on the microphase separation and pore formation was observed. In the present study we investigated this phenomenological observation in more detail and the driving forces of microphase separation in the presence of cellulose fibres are examined. Here, the self-assembly of well-defined PS-*b*-PHEMA BCPs in presence of water and cellulose fibres is evaluated, taking the block length ratios, the presence of water and the amount of cellulose fibres into account. Additionally, the impact of entanglement was investigated for BCPs of lower ( $< 70 \text{ kg mol}^{-1}$ ) and high (up to  $216 \text{ kg mol}^{-1}$ ) molecular weights with varying volume fraction of the PHEMA block segment (13–51 vol %). Furthermore, microphase separation of a non-polar system PS-*b*-PB in the presence of cellulose fibres was compared with this amphiphilic system to indicate the dominating parameters of structure formation.

These investigations will pave the way into a more fundamental understanding of the interaction and self-assembly of amphiphilic BCPs with bio-based hydrophilic surfaces.

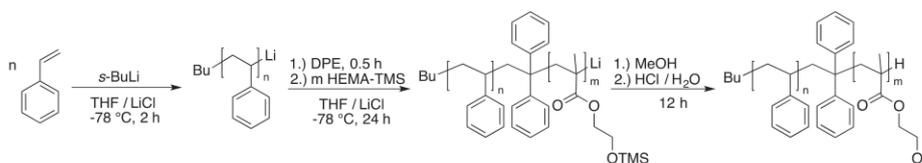
## 2. Experimental section

### 2.1. Reagents

All chemicals were purchased from Alfa Aesar (Haverhill, MA; USA), Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA), Fisher Scientific (Hampton, NH, USA), ABCR (Karlsruhe, Germany), TCI (Eschborn, Germany) and used as received unless otherwise stated. Prior to use for the anionic polymerization tetrahydrofuran (THF) was treated with 1,1-diphenylethylene (DPE) and *n*-butyllithium (*n*-BuLi) followed by cryo-transfer. Styrene (S), 2-(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate (HEMA-TMS) and butadiene were dried by stirring over calcium hydride ( $\text{CaH}_2$ ) followed by cryo-transfer to concentrated triethylaluminum (25 wt% solution in hexane) or rather di-*n*-butylmagnesium (0.5 M solution in heptane) for butadiene solution (15 wt%). After final transfer reagents were stored in a glovebox at  $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ . Lithium chloride (LiCl) was suspended in freshly distilled THF and treated with sec-butyl lithium (*s*-BuLi). After removing THF in vacuum LiCl was dried by heating and then stored in a glovebox. Anionic polymerizations were carried out under nitrogen atmosphere in a glovebox equipped with a Coldwell apparatus. Cellulose fibres were obtained by filtration of linters fibre dispersion (4 wt%, grounded  $200 \text{ kW t}^{-1}$ , specified in Chapter S1-1.4) received from Papierfabrik Louisenthal GmbH (Gmund am Tegernsee, Germany) and drying in vacuum at  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 2.2. Characterization

NMR spectra were recorded on a Bruker DRX 300 spectrometer (Billerica, MA, USA) working at 300 MHz. NMR chemical shifts are referenced relative to the used solvent pyridine- $d_5$ . Standard size-exclusion chromatography (SEC) was performed with a system composed of a 1260 IsoPump-G1310B (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA), a 1260 VW-detector G1314F at 254 nm (Agilent Technologies) and a 1260 RI-detector G1362A at 30 or  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  (Agilent Technologies), with THF or DMF/LiCl ( $1 \text{ mg mL}^{-1}$ ) as mobile phase (flow rate  $1 \text{ mL min}^{-1}$ ) on a SDV column set (SDV  $10^3$ , SDV  $10^5$ , SDV  $10^6$ ) or GRAM column set (GRAM 30, GRAM 1000, GRAM 1000) from PSS (Polymer Standard Service, Mainz, Germany). Calibration was carried out using PS and PMMA standards (from PSS). For data acquisition and evaluation of the measurements, PSS WinGPC® UniChrom 8.2 was used. Differential scanning calorimetry (DSC) was performed with a Mettler Toledo DSC-1 (Columbus, OH, USA) in a temperature range of  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  to  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  with a heating rate of  $10 \text{ K min}^{-1}$  in a nitrogen atmosphere. The second heat run was used to determine thermal properties of the polymers by using Mettler Toledo STARE®14 software. Transmission electron microscopy (TEM) experiments were carried out on a Zeiss EM 10 or EM 10 CR (Oberkochen, Germany) at 60 kV. The shown images were recorded with a slow-scan CCD camera (Tröndle TRS; Moorenweis, Germany) or a MegaView II (Olympus; Shinjuku, Japan) in bright field mode. Scanning electron microscopy (SEM) measurements were performed on a high resolution SEM XL30 FEG (Philips; Amsterdam, Netherlands) at an operation voltage of 10 to 15 kV using a secondary electron detector. Prior to SEM imaging, the samples were coated with Au or Pt/Pd using a Quorum Q300T D sputter coater. Small-angle X-ray scattering (SAXS) was performed using a laboratory set-up (Xeuss 2, Xenocs, Grenoble, France). The  $K_\alpha$  line of a copper X-ray tube with a wavelength of  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$  monochromated was used and focused by a X-ray mirror and collimated by a pinhole collimation system. Data were recorded on a 2-D detector (Pilatus 3R 1 M). Since all samples scattered isotropically data was radially averaged resulting in intensity vs. magnitude of the scattering vector  $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$ , with  $2\theta$  denoting the scattering angle. With the given sample-detector



**Scheme 1.** Synthetic route of PS-*b*-PHEMA by sequential anionic polymerization of styrene and trimethylsilyl-protected 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA-TMS).

distance of 2.5 m, the accessible range of scattering vectors was  $0.006 \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 0.23 \text{ \AA}^{-1}$ . *q*-scaling was calibrated by measuring silver behenate. The sample holder was sealed by aluminum foil. Data was first analyzed by investigating the ratio of measured peak positions. From this the four different morphologies body-centered cubic packed spheres, 2D hexagonally ordered cylinders, cubic gyroid or lamellae were deduced [59]. For spheres and cylinders a respective form- and structure-factor model was then fitted to the data to obtain the dimensions of the different phases [60]. In case of gyroid and lamellar structures data was described by a sequence of Gaussian functions with the theoretical peak position ratios fixed.

### 2.3. Anionic block copolymerization of styrene and 2-(Trimethylsilyloxy)ethyl Methacrylate, PS-*b*-P(HEMA-TMS)

Exemplary Synthesis of a PS<sub>71</sub>-*b*-P(HEMA-TMS)<sub>29</sub> Featuring an Overall Molar Mass of 61 kg mol<sup>-1</sup>.

PS-*b*-P(HEMA-TMS) was synthesized by sequential anionic polymerization at  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  in THF as reported earlier [49,61,62]. In brief, in an ampule equipped with a stir bar, 1.75 g styrene (16.8 mmol) were dissolved in 60 mL dry THF and cooled down to  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ . The polymerization was initiated by a quick addition of 26.9  $\mu\text{L}$  *s*-BuLi (0.035 mmol, 1.3 M solution in hexane) and was stirred for 2 h to ensure complete conversion of styrene. A sample of the solution was taken and treated with dry methanol for SEC investigation. Afterwards 12.3  $\mu\text{L}$  1,1-Diphenylethylene (DPE) (0.070 mmol) were added and the solution was then stirred for further 30 min at room temperature. After additional 30 min stirring at  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1.25 mL HEMA-TMS (5.7 mmol, stored at  $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ ) were added to the solution and the reaction was stirred over night before terminated by the addition of degassed methanol. The polymer was precipitated in a 10-fold excess of water, filtered and dried in vacuum. The procedure for deprotection and protection by benzoylation of PS-*b*-P(HEMA-TMS) are located in the Supporting Information (Chapter S1-1.1 and 1.2).

### 2.4. Preparation of PS-*b*-PHEMA and PS-*b*-PB bulk films

For the preparation of the BCP bulk films with and without fibres, stock solutions of each polymer in THF (100 mg mL<sup>-1</sup>) were prepared. In addition a fibre stock suspension with a concentration of 6.8 mg mL<sup>-1</sup> was generated by suspending 30 mg dried cellulose fibres in 4.4 mL THF/water mixture (10/1). For each polymer synthesized within this study, three types of films were prepared as follows: (a) 0.7 mL polymer solution and 0.3 mL THF (b) 0.7 mL polymer solution and 0.3 mL THF/water mixture (10/1) and (c) 0.7 mL polymer solution and 0.3 mL fibre suspension. After solvent evaporation PS-*b*-PHEMA bulk films were annealed in vacuum following a temperature program with 2 h at 40  $^\circ\text{C}$ , 5 h at 65  $^\circ\text{C}$  and 7 days at 150  $^\circ\text{C}$ . In the following work 1<sup>st</sup> generation (preliminary tests) and 2<sup>nd</sup> generation (main study) of polymer trials need to be distinguished. A control film series with preparation mode (c) have not been generated with the 1<sup>st</sup> generation polymers and were only annealed 48 h at 150  $^\circ\text{C}$ . PS-*b*-PB films were annealed in vacuum for 1 d at 40  $^\circ\text{C}$  followed by additional 2 d at 125  $^\circ\text{C}$  under nitrogen atmosphere.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Polymer synthesis and characterization

Amphiphilic BCPs polystyrene-*b*-poly(2-hydroxyethyl methacrylate)s (PS-*b*-PHEMA)s were synthesized by sequential anionic polymerization as given in Scheme 1 according to previous works [49,61,62].

Tailored BCPs with molecular weights in the range of 43 kg mol<sup>-1</sup> to 201 kg mol<sup>-1</sup> featuring a PHEMA content of 13 to 51 vol% have been successfully synthesized by anionic polymerization. The BCPs revealed well-defined molecular weight distributions with polydispersity index values, *D*, between 1.03 and 1.48. The higher *D* values are a result of side reactions during the deprotection of the precursor block copolymer PS-*b*-P(HEMA-TMS) (*D* < 1.21; Table S1-2.1), which lead to increased *D* values up to 1.48. The results on molar masses *M<sub>n</sub>*, *D* and PHEMA volume fractions for all BCPs used in this study are compiled in Table 1.

The obtained BCPs and the corresponding PS precursors were characterized with respect to their molar masses by size exclusion chromatography (SEC) measurements (Table S1-2.1). To characterize the molar mass distributions of the functional BCPs by SEC measurements in THF the PHEMA block segments were protected with benzoyl protecting groups. All PS-*b*-P(HEMA-TMS) precursors revealed narrow and monomodal molecular weight distributions, which prove good control over the anionic polymerization (Table S1-2.1 and Figure S1-2.1). The successful removal of the TMS protecting groups by hydrochloric acid resulted in the corresponding amphiphilic PS-*b*-PHEMAS. Slight dimerization of low molecular weight BCPs were observed with less than 8 wt% of the BCP is involved (*D*  $\leq$  1.17). With increasing molecular weight (> 100 kg mol<sup>-1</sup>), the entanglement of the polymer chains lead to dimerization and crosslinking reactions involving up to 22 wt% of the BCP (*D*  $\leq$  1.26). Therefore, only high molecular weight BCPs with a PHEMA block content below 30 vol% could be achieved with good polydispersity index values *D*. Additionally, the non-polar PS-*b*-PB BCP was prepared and used as a reference system for the cellulose fibre and BCP interaction. For this purpose, two well-defined BCPs with molecular weights of 50 kg mol<sup>-1</sup> and PB volume fractions of 28 and 36 vol% were successfully synthesized by sequential anionic polymerization as described in the supporting information (Chapter S1-1.3). The results of molar masses *M<sub>n</sub>*, *D* and PB volume fractions are also given in Table 1. As can be concluded from these results the narrow molar mass distributions with polydispersity index values of 1.03 and 1.04 indicate the excellent control over the anionic polymerization.

Due to its amphiphilic character PS-*b*-PHEMA is capable of interacting with polar moieties via hydrogen bonds. Within our previous studies, this property was used for the preparation of PS-*b*-PHEMA membranes by taking advantage of the self-assembly and non-solvent induced phase separation (SNIPS) process [49]. Within the present work, the impact of cellulose on the phase separation of PS-*b*-PHEMA will be investigated. For this purpose, the effect of introduced cellulose fibres to the polymer casting solution on the resulting microstructure was analysed using transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM) and small-angle X-ray scattering (SAXS) measurements.

### 3.2. Influence of cellulose fibres on the morphology of BCPs in the bulk state

Microphase separation in the presence of fibres is a very complex system influenced by solvent polymer interactions, interfacial forces

**Table 1**

Characterization data of synthesized PS-*b*-PHEMA block copolymers. Block copolymers are given as PS<sub>87</sub>-*b*-PHEMA<sub>13</sub><sup>50</sup>. The subscripts denote the volume fraction in % and the superscript the corresponding calculated molecular weight in kg mol<sup>-1</sup>.

	Polymer	$M_{n,SEC}^a$	$M_{n,cal}^b$	$D^a$	$\varphi_{PHEMA,cal}^b$
<b>1<sup>st</sup> Polymer Series</b>					
1.1	PS <sub>84</sub> - <i>b</i> -PHEMA <sub>16</sub> <sup>43</sup>	43	43	1.03	16
1.2	PS <sub>70</sub> - <i>b</i> -PHEMA <sub>30</sub> <sup>47</sup>	45	47	1.05	30
1.3	PS <sub>65</sub> - <i>b</i> -PHEMA <sub>35</sub> <sup>45</sup>	50	45	1.17	35
1.4	PS <sub>59</sub> - <i>b</i> -PHEMA <sub>51</sub> <sup>50</sup>	44	50	1.06	51
1.5*	PS <sub>62</sub> - <i>b</i> -PHEMA <sub>38</sub> <sup>52</sup>	59	52	1.48	38
<b>2<sup>nd</sup> Polymer Series</b>					
2.1	PS <sub>87</sub> - <i>b</i> -PHEMA <sub>13</sub> <sup>50</sup>	54	50	1.13	13
2.2	PS <sub>76</sub> - <i>b</i> -PHEMA <sub>24</sub> <sup>58</sup>	57	58	1.08	24
2.3	PS <sub>71</sub> - <i>b</i> -PHEMA <sub>29</sub> <sup>61</sup>	58	61	1.05	29
2.4	PS <sub>59</sub> - <i>b</i> -PHEMA <sub>41</sub> <sup>74</sup>	68	74	1.05	41
2.5	PS <sub>86</sub> - <i>b</i> -PHEMA <sub>14</sub> <sup>171</sup>	199	171	1.26	14
2.6	PS <sub>79</sub> - <i>b</i> -PHEMA <sub>21</sub> <sup>188</sup>	209	188	1.12	21
2.7	PS <sub>72</sub> - <i>b</i> -PHEMA <sub>28</sub> <sup>201</sup>	216	201	1.14	28
<b>Non-Polar Control System</b>					
2.8	PS <sub>72</sub> - <i>b</i> -PB <sub>28</sub> <sup>56</sup>	64	56	1.03	28
2.9	PS <sub>64</sub> - <i>b</i> -PB <sub>36</sub> <sup>53</sup>	64	53	1.04	36

<sup>a</sup> Molecular weight and  $D$  of benzoylated PS-*b*-PHEMA determined by SEC in kg mol<sup>-1</sup> (PS standards, THF).

<sup>b</sup> Molecular weight (in kg mol<sup>-1</sup>) and volume fraction (in %) of the non-styrene block segment calculated by <sup>1</sup>H NMR and the molecular weight of the corresponding PS block (Mn, PS block was determined by SEC (PS standards, THF)) with the densities  $\delta_{PS} = 1.05$  g mL<sup>-1</sup> [63],  $\delta_{PHEMA} = 1.15$  g mL<sup>-1</sup> [64],  $\delta_{PB} = 0.96$  g mL<sup>-1</sup> [65].

\* Example for high content of side reactions during deprotection of precursor polymer PS-*b*-P(HEMA-TMS). BCP was not considered within the following polymer characterization part due to 46 wt% of the polymer involved in side reaction.

(air/solvent/BCP/fibre/glass) as well as the temperature. Beside these parameters also the nature of cellulose fibre would have a high impact on microphase separation behaviour because of individual compositions of the fibre stemming from natural sources. Therefore, cotton linters were chosen as one of the purest cellulose fibre in nature to minimize additional effects due to components like lignin etc. To get deeper insights into the interplay of the different parameters, series of three different types of PS-*b*-PHEMA bulk films were prepared. In the first series the bulk films were solution-cast from THF in order to study the original bulk morphology without any other influences on the morphology. In the second study, films were cast from a mixture consisting of THF, water and fibres to investigate the influence of linters fibres on the self-assembly of the respective BCPs, while the third series was used to evaluate the influence of water content only on the observed micro domains. For this purpose, the solvent of the polymer mixtures was evaporated in vacuum followed by thermal annealing at 150 °C. This temperature was chosen because of the highest glass transition temperature for the respective BCPs, which was found to be 121.7 °C for the PHEMA segment (see Supporting Information). It has to be distinguished between bulk films of preliminary tests (1<sup>st</sup> polymer series) and the main study (2<sup>nd</sup> polymer series). The 1<sup>st</sup> study was not used for examining the influence of water and it was only annealed at 150 °C for 2 d whereas the 2<sup>nd</sup> series was treated for 7 d. BCP bulk films were analysed using the imaging techniques TEM and SEM, while for investigating the overall degree of domain order, SAXS measurements were additionally carried out, as described in the following.

First, polymers featuring molecular weights below 70 kg mol<sup>-1</sup> and degrees of polymerization  $P_n$  between 400 and 650 were investigated. Within this region clear microphase separation should occur for PS-*b*-PHEMA in comparison to the high molecular weight polymers (> 150 kg mol<sup>-1</sup>) considering the viscoelastic behaviour of linear polymers [66,67]. Within this series well-defined morphologies comprising spheres S, cylinders C, perforated lamellae PL/bicontinuous structures and lamellae L (Fig. 1) were observed with increasing volume fraction of the PHEMA block. These results are in good accordance with the phase diagram of BCPs simulated by the self-consistent field theory (SCFT) for PS-*b*-PI [29,30,33,68].

The investigations revealed that the region of spherical structures for PS-*b*-PHEMA BCPs is located below 13 vol% of the PHEMA segment

based on the observations for sample PS<sub>87</sub>-*b*-PHEMA<sub>13</sub><sup>50</sup>. Only weakly defined structures were observed for this BCP via TEM and SAXS measurements (Fig. 1a, red line). Taking the additional SEM investigation into account (Figure S1-3.1) a transition from spherical to cylindrical structure could be assumed. This region is followed by hexagonally ordered cylinders based on findings for sample PS<sub>84</sub>-*b*-PHEMA<sub>16</sub><sup>43</sup> with a volume fraction of 16 vol% PHEMA (Fig. 1b, light green line). Here, the unstained thin film revealed bright cylinders indicating the minor PHEMA domains embedded in the darker PS matrix during TEM measurements. PS<sub>76</sub>-*b*-PHEMA<sub>24</sub><sup>58</sup> with a volume fraction of 24 vol% PHEMA revealed more complex structures with hexagonal perforated lamellae and bicontinuous domains besides cylinders (Fig. S1-3.2). BCPs with a volume fraction of around 30 vol% (PS<sub>70</sub>-*b*-PHEMA<sub>30</sub><sup>47</sup> and PS<sub>71</sub>-*b*-PHEMA<sub>29</sub><sup>61</sup>) resulted in a mixed structure of cylinders and lamellae. Finally, a clear lamellar morphology for polymers featuring a PHEMA contents ranging from 35 to 51 vol% was observed (Fig. 1d, blue line).

In order to investigate whether cellulose fibres had an impact on the microphase separation of these amphiphilic BCPs, PS-*b*-PHEMA bulk films with different volume fractions were cast from THF and THF/H<sub>2</sub>O/fibre in a first series. The samples were annealed at 150 °C under vacuum for 2 days according to a previous work [49]. Bulk films without fibres revealed major non-uniform domains with ill-defined domain borders and under these conditions, a non-equilibrium state is assumed. Compared to these findings, the addition of cellulose fibres lead to highly ordered nanostructures as can be concluded from the corresponding TEM images in Fig. 2. Not only the amount of defect regions seemed to be decreased, also the long range order and domain orientation are significantly increased from less than 1 µm up to 8 µm for lamellar morphologies considering polymer PS<sub>53</sub>-*b*-PHEMA<sub>47</sub><sup>50</sup> (see TEM images Fig. S1-3.3).

Additionally, a morphological shift from predominant cylinders to mainly lamellar domains was observed for PS<sub>70</sub>-*b*-PHEMA<sub>30</sub><sup>47</sup> (Fig. 2) and PS<sub>62</sub>-*b*-PHEMA<sub>38</sub><sup>52</sup> (Fig. 3a). Even for BCPs with rather broad molecular weight distribution like PS<sub>62</sub>-*b*-PHEMA<sub>38</sub><sup>52</sup> ( $D = 1.48$ ) a clear change of structure (SAXS measurements Fig. S1-3.4) and distinct microphase separation was observed in the presence of fibres (Fig. 3a). Furthermore, the incorporation of cellulose fibres lead to a rougher film surface in contrast to the bulk BCP films. This change is exemplarily

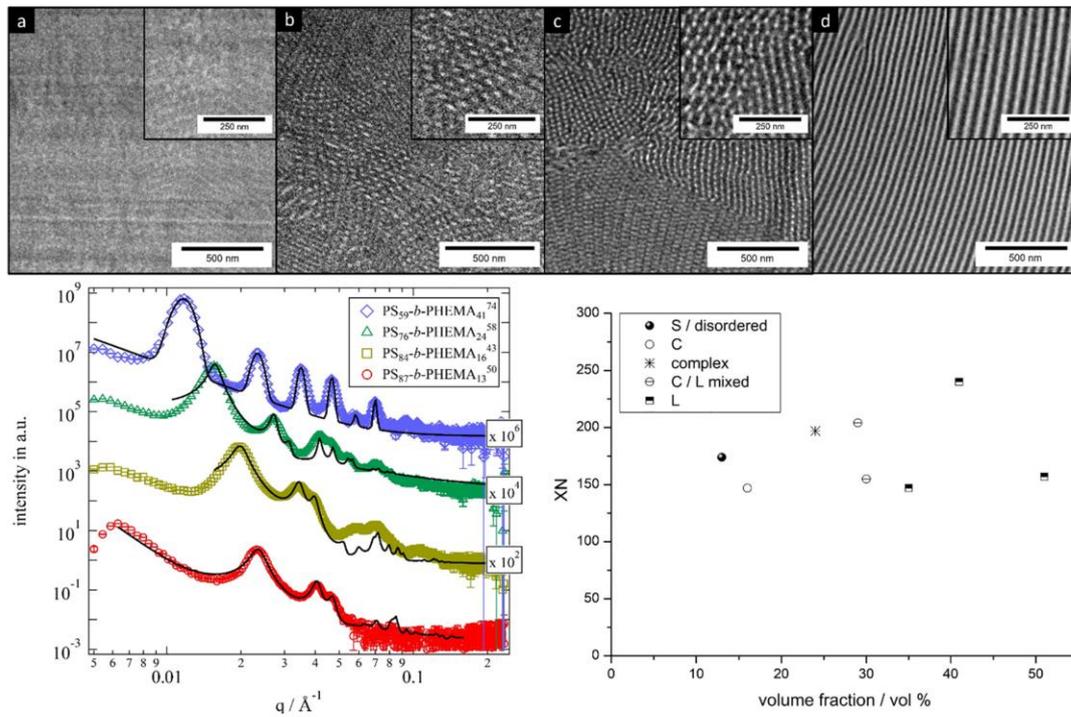


Fig. 1. TEM measurements of PS-*b*-PHEMA with molecular weights below 70 kg mol<sup>-1</sup> (above) (a) PS<sub>87</sub>-*b*-PHEMA<sub>13</sub><sup>50</sup> (THF) (b) PS<sub>84</sub>-*b*-PHEMA<sub>16</sub><sup>43</sup> (THF) (c) PS<sub>76</sub>-*b*-PHEMA<sub>24</sub><sup>58</sup> (THF) (d) PS<sub>59</sub>-*b*-PHEMA<sub>41</sub><sup>74</sup> (THF) with associated SAXS measurements (down left) and an overview of morphologies in dependence of  $\chi N$  and volume fraction of PHEMA (down right) with  $\chi_{PS-b-PHEMA} = 0.37$  according to Cheng et al. [45].

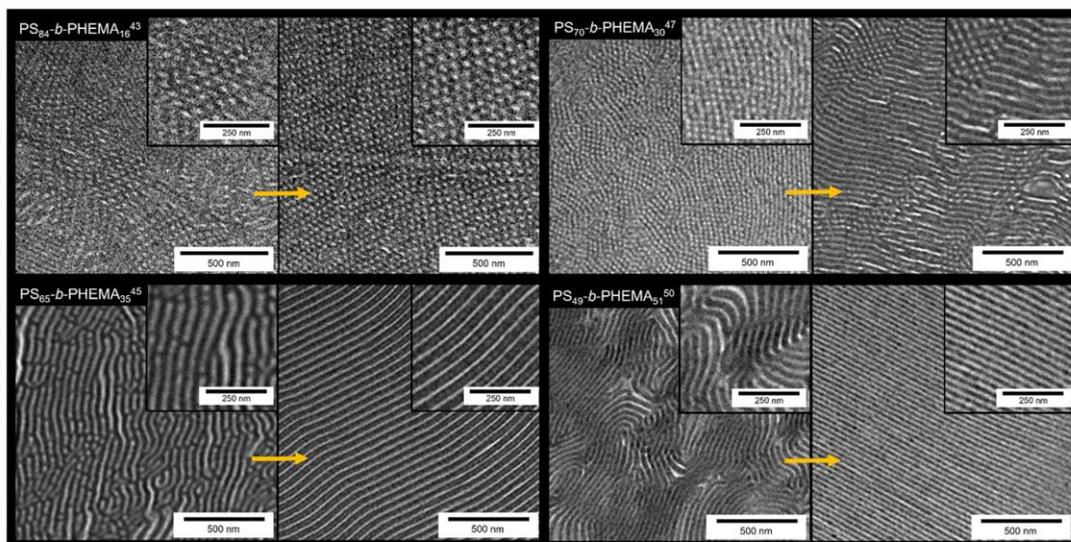


Fig. 2. TEM measurements of PS-*b*-PHEMA bulk films cast from THF (left) and THF/H<sub>2</sub>O/fibres (right) with molecular weights below 70 kg mol<sup>-1</sup> (a) PS<sub>84</sub>-*b*-PHEMA<sub>16</sub><sup>43</sup> (b) PS<sub>70</sub>-*b*-PHEMA<sub>20</sub><sup>47</sup> (c) PS<sub>65</sub>-*b*-PHEMA<sub>35</sub><sup>45</sup> (d) PS<sub>49</sub>-*b*-PHEMA<sub>51</sub><sup>50</sup>.

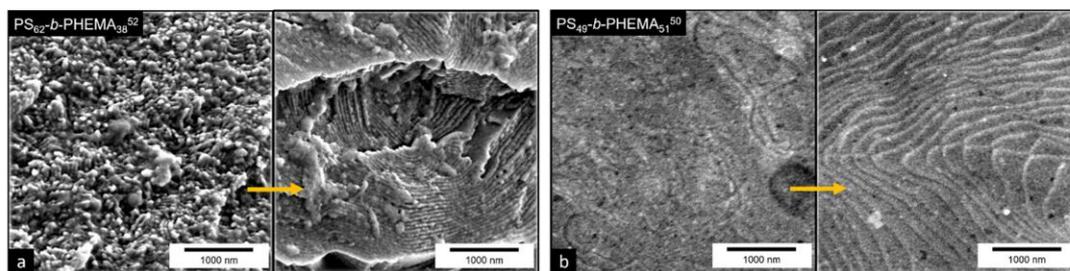


Fig. 3. SEM images of PS-*b*-PHEMA bulk films (a) cross-section of PS<sub>62</sub>-*b*-PHEMA<sub>38</sub><sup>52</sup> bulk film generated in absence (left, cylinder) and presence (right, lamellae) of fibre, (b) topography of PS<sub>49</sub>-*b*-PHEMA<sub>51</sub><sup>50</sup> bulk films with (left) and without fibre (right).

shown via SEM measurements and an impression is given as Fig. 3b for PS<sub>49</sub>-*b*-PHEMA<sub>51</sub><sup>50</sup> BCP, where a distinct change of surface structure from planar to terraced height profile could be observed.

Besides the Flory-Huggins parameter  $\chi$ , molecular weight and copolymer composition  $f$ , also the solvent has a significant influence on the microphase separation especially for amphiphilic BCPs. Due to large differences of the polarities for both block segments, the BCP went through a selective phase separation: first, with the evaporation of the solvent THF, which is more selective for the PS segment, micellization takes place by reaching the critical micelle concentration (CMC). Subsequently, the precipitation of the PHEMA block segment based on diminished solubility with the depletion of THF takes place. This process can be described on basis of the ternary phase diagram according to Gibbs [69]. Therefore, the effect of water in this separation process needs to be evaluated in more detail, as described later. Furthermore, the annealing time was increased to 7 d to ensure equilibrium conditions for the self-assembly of the PS-*b*-PHEMA BCPs.

To investigate the influence of the initial casting conditions, the water content of precipitated and vacuum-dried polymers was determined by TGA. Exemplarily, the bulk films of PS<sub>74</sub>-*b*-PHEMA<sub>26</sub><sup>61</sup> were characterized by TGA measurements to investigate the water uptake during the film formation. A typical thermogram is shown in Fig. S1-2.3 for polymer PS<sub>74</sub>-*b*-PHEMA<sub>26</sub><sup>61</sup>. The initial PS<sub>74</sub>-*b*-PHEMA<sub>26</sub><sup>61</sup> BCP with a PHEMA volume fraction of 29% revealed a water uptake of 2.63 wt%. In contrast to the polymer powder, the annealed bulk films of the corresponding BCP featured contents of 1.33 wt% and 1.53 wt% for the films cast from THF and THF/water mixture rendering a slightly smaller water content. No significant deviation was found for cellulose fibre bulk films showing a water uptake of 0.93 wt%. The water content can significantly affect the glass transition temperature  $T_g$  of the PHEMA segment, as reported by different groups before [70,71]. Madruga et al. showed that the observed  $T_g$  depression is consistent with the plasticization theory [72,73]. Films cast from THF/H<sub>2</sub>O mixtures showed an increased capability of microphase separation presumably due to the plasticizer effect, but the morphology was not significantly affected. Whereas bulk films containing the same water amount with added cellulose fibres revealed a clear change of the microdomain structure from equilibrium to non-equilibrium state (Fig. 4). Only PS<sub>59</sub>-*b*-PHEMA<sub>41</sub><sup>74</sup> with a content of 41 vol% for the PHEMA segment, i.e. clearly located in the lamellar region, showed no change of the morphology. The other bulk films showed non-equilibrium structures like perforated lamellae for PS<sub>79</sub>-*b*-PHEMA<sub>21</sub><sup>58</sup> as well as well-defined cylinders besides lamellae structure for PS<sub>71</sub>-*b*-PHEMA<sub>29</sub><sup>61</sup>.

Additionally, bulk films were investigated by SAXS measurements to gain insights into the microphase separation for larger areas of the BCP bulk film compared to the TEM measurements. In general, all scattering profiles revealed distinct peaks indicating highly ordered structures. The scattering profiles of bulk films cast from THF and a THF/H<sub>2</sub>O mixture showed no significant deviation while films with

fibres showed a clear shift to higher domain sizes. This effect was increasing with increasing volume fraction of PHEMA block segment, which is in accordance to the development of measured domain size based on TEM investigations (Table S1-3.1). Additional, the structure formation with respect to the bulk film BCP PS<sub>87</sub>-*b*-PHEMA<sub>13</sub><sup>50</sup> from less developed mixed spherical and cylindrical structure to distinct cylindrical domains could be observed. Also the presented coexistence of lamellae and cylinder regarding polymer PS<sub>71</sub>-*b*-PHEMA<sub>29</sub><sup>61</sup> is recognizable by SAXS measurements by broadening of scattering reflexes for bulk films with fibres. Prior to the discussion of the influence of the fibre surface and the water content on the capability of microphase separation of the amphiphilic BCPs, also a non-polar BCP will be investigated for comparing the different film casting conditions and possible influence of the cellulose fibre surface on the microphase separation.

In the following, two non-polar PS-*b*-PBs with molecular weight of around 50 kg mol<sup>-1</sup> and volume fractions of 28 vol% as well as 36 vol% PB were investigated to gain more insights into the dominating driving forces of the microphase separation in presence of cellulose fibres. For this purpose, three types of bulk films cast from THF, THF/H<sub>2</sub>O and THF/H<sub>2</sub>O/fibres were generated. The films were annealed at 125 °C under nitrogen atmosphere for 2 d. Compared to the respective PHEMA-containing BCPs, this temperature was chosen because of the highest glass transition temperature for the PS-*b*-PB, which was found to be 100.4 °C for the PS segment (see Supporting Information). Moreover, PB is generally more prone to thermally induced cross-linking reactions, which was not observed at 125 °C here. An influence of the different annealing times is not expected, as applied temperature protocols are above the highest glass transitions temperatures.

The characterization via TEM measurements indicated a significant influence of water and fibres with regard to the microphase separation despite the fact that both block segments, polystyrene and polybutadiene, are water insoluble. For both polymer bulk films cast from THF/H<sub>2</sub>O a significant change in morphology can be concluded from Fig. 5. Whereas bulk films cast from THF revealed classic equilibrium structures with hexagonal cylinders for PS<sub>74</sub>-*b*-PB<sub>26</sub><sup>56</sup> and lamellae for PS<sub>64</sub>-*b*-PB<sub>36</sub><sup>53</sup> BCPs, the equilibrium morphologies switched to a well-defined, homogeneous, non-equilibrium hexagonally perforated layer (HPL) morphology for PS<sub>72</sub>-*b*-PB<sub>28</sub><sup>56</sup> and obviously a gyroid structure for PS<sub>64</sub>-*b*-PB<sub>36</sub><sup>53</sup> by introducing water (3 vol% of polymer casting solution). Bulk films containing fibres showed a clear non-equilibrium, helical-domain morphology for PS<sub>72</sub>-*b*-PB<sub>28</sub><sup>56</sup> and a well-defined double gyroid structure for PS<sub>64</sub>-*b*-PB<sub>36</sub><sup>53</sup>. In literature this non-equilibrium helical-domain morphology was described in connection with self-assembly of BCP under confinement predominantly within the confinement of pores [38]. Hashimoto et al. already described this helical structure for PS-*b*-PI diblock copolymer systems in 2001 [36] but to the best of our knowledge well-defined bulk films with distinct structure was only found for a polyelectrolyte diblock copolymer or triblock copolymers [74,75]. Considering the fact that cellulose fibres are able

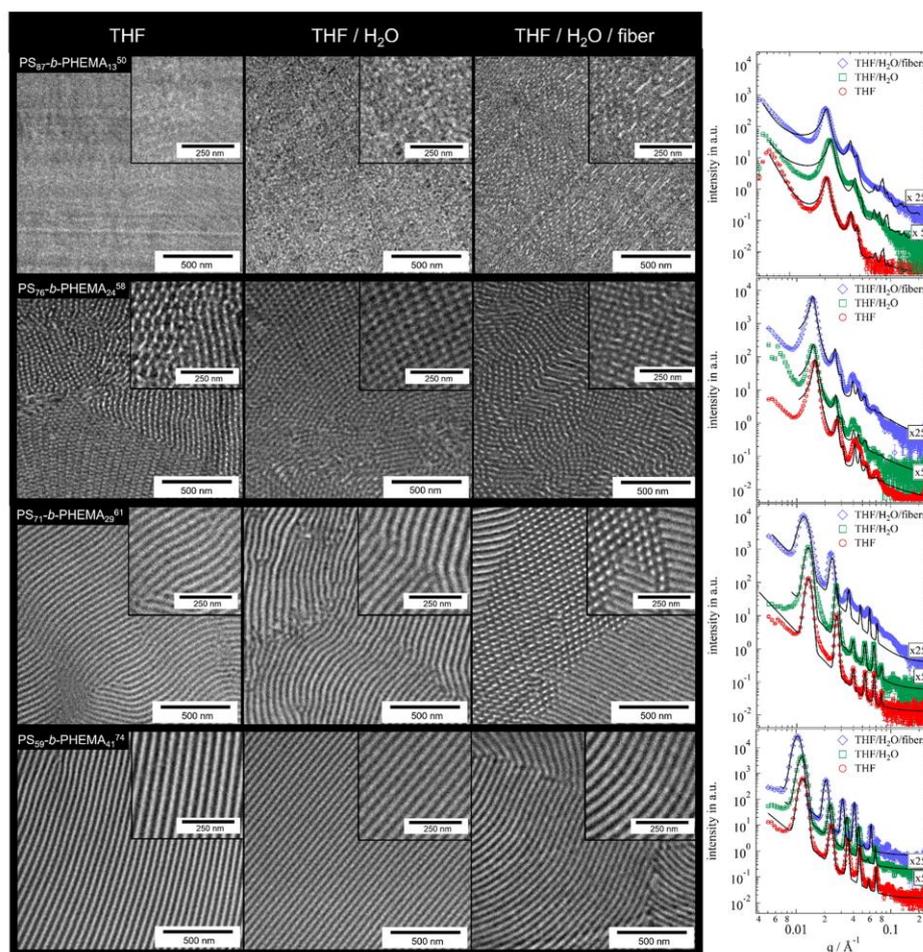


Fig. 4. TEM images representing the micro structure of PS-*b*-PHEMA bulk films cast from THF, THF/H<sub>2</sub>O and THF/H<sub>2</sub>O/fibre suspension (left) and their corresponding SAXS measurements (right).

to form chiral-nematic films and gels from solution, this kind of structure formation may have a certain impact on the propagation behavior of the BCPs despite different magnitudes of order [76]. The additional SAXS measurements underpin the structural change of the respective BCP bulk morphologies. Considering the BCP PS<sub>72</sub>-*b*-PB<sub>28</sub><sup>56</sup>, a broadening and tailing of the first pattern and more distinct reflexes are shown for bulk film cast from THF/water compared to the bulk film cast from THF (hexagonal cylinders). With the introduction of fibres, the broadening of the first pattern remains unchanged and additional the other pattern decrease. More significant is the structural change of BCP PS<sub>64</sub>-*b*-PB<sub>36</sub><sup>53</sup> with a clear switch of the pattern from lamellar to an isotropic gyroid Ia3d domain structure for bulk films cast from THF/H<sub>2</sub>O. Although the bulk film with fibres show a more ordered gyroid structure regarding TEM images, a broadening of the pattern is obtained via SAXS measurement. With combining these observation it can be assumed that the introduction of cellulose fibres lead to a well-defined and more anisotropic bulk film compared to that one cast from THF/water solution.

Thus, the comparison of amphiphilic and non-polar BCPs showed a clear influence of water in the separation process especially for the PS-

*b*-PB system. Due to initial high water content of PS-*b*-PHEMA polymer powders this effect is less pronounced than for PS-*b*-PB. Furthermore, this study shows that the introduction of cellulose fibres lead to a stabilization of non-equilibrium structures with little effort.

After investigation of BCPs with lower molecular weights, the following section focuses on high molecular weight amphiphilic BCPs. PS-*b*-PHEMA with polymerization degrees between 1100 and 1800 were examined ( $> 150 \text{ kg mol}^{-1}$ ). Within this region the viscoelastic behavior no longer depends on the molecular weight ( $M_n > M_c$ ) and the fluctuation of polymer chains is significantly decreased [66,67,77]. In contrast to the already discussed polymers ( $< 70 \text{ kg mol}^{-1}$ ) only spherical structures could be observed for bulk films cast from THF and THF/water (Fig. 6). For PS<sub>72</sub>-*b*-PHEMA<sub>28</sub><sup>201</sup> an inhomogeneous, micellar structure with spherical and larger oval domains was obtained. A higher water content (3 vol% of casting solution) lead to a more homogeneous spherical structure. By introducing cellulose fibres into the polymer casting solution altered phase separation takes place for PS<sub>79</sub>-*b*-PHEMA<sub>21</sub><sup>188</sup> and PS<sub>72</sub>-*b*-PHEMA<sub>28</sub><sup>201</sup>. This change was macroscopically recognized by the appearance of a diffuse color after the annealing procedure (Fig. 6). This effect is based on microstructures

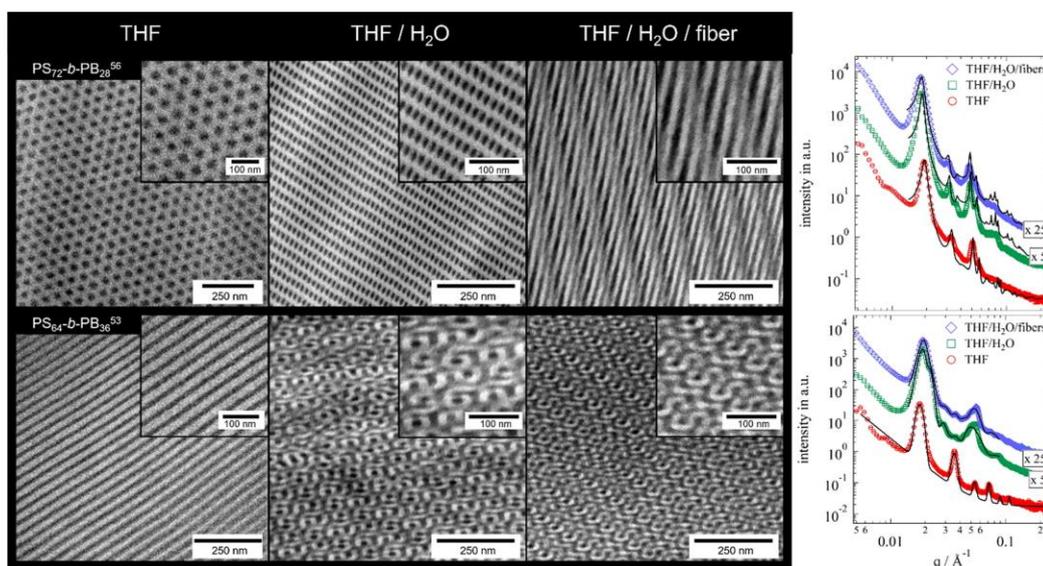


Fig. 5. TEM images representing the micro structure of PS-*b*-PB bulk films cast from THF, THF/H<sub>2</sub>O and THF/H<sub>2</sub>O/fibre suspension (left) and their corresponding SAXS measurements (right).

with domain sizes larger than 100 nm that interacts with the visible light [78,79]. In comparison to described polymer-based photonic materials [80,81], a relatively low molecular weight ( $< 200 \text{ kg mol}^{-1}$ ) of PS-*b*-PHEMA is needed to reach these domain size which is due to the 10-fold higher  $\chi$  factor in contrast to PS-*b*-PMMA [45]. Within this work, also the high- $\chi$  character was further investigated and the value of around 0.37 could be confirmed with the assumption that the characteristic interaction energy per block of both polymers is similar to the one of PS-*b*-P4VP (Chapter S1-4). Exemplarily, results from microscopy (SEM, TEM) studies for PS<sub>72</sub>-*b*-PHEMA<sub>28</sub><sup>201</sup> are given in Fig. 6 indicating this morphological change, which is also supported by SAXS

measurements (Fig. 6). For high molecular weight polymers, PS<sub>79</sub>-*b*-PHEMA<sub>21</sub><sup>188</sup> and PS<sub>72</sub>-*b*-PHEMA<sub>28</sub><sup>201</sup>, an inhomogeneous bulk film was observed, that can be vertically distinguished into three sections (a) cylindrical to lamellar, (b) out of equilibrium complex structure and (c) spherical morphology (Fig. 6a-c). It seems that the morphological structure depends on the fibre density in the bulk state and on the amount of neighboring interfaces. Near the glass/bulk interface, spherical domains were obtained. The interlayer revealed a kind of transition region followed by induced equilibrium morphology, which typically showed lamellae stacks in the fibre-reduced sections.

High molar mass BCPs revealed microphase-separated structures in

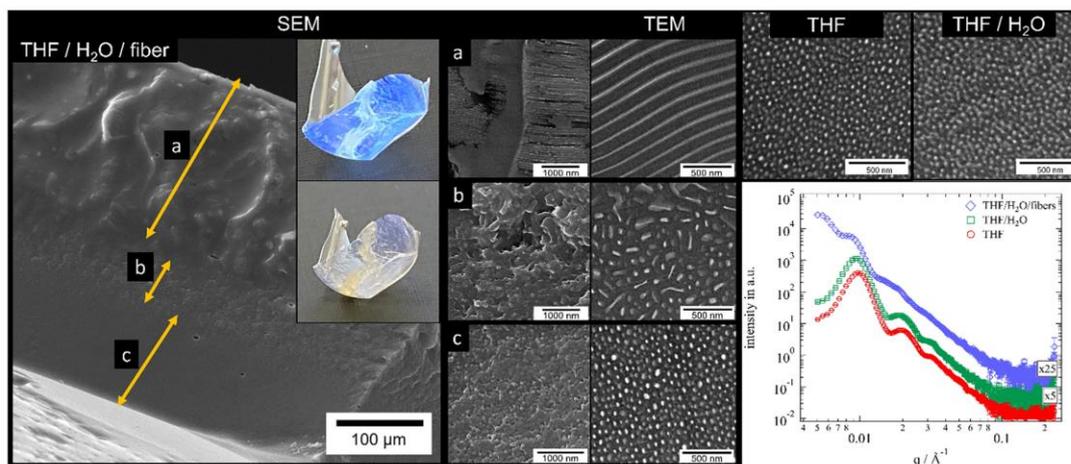
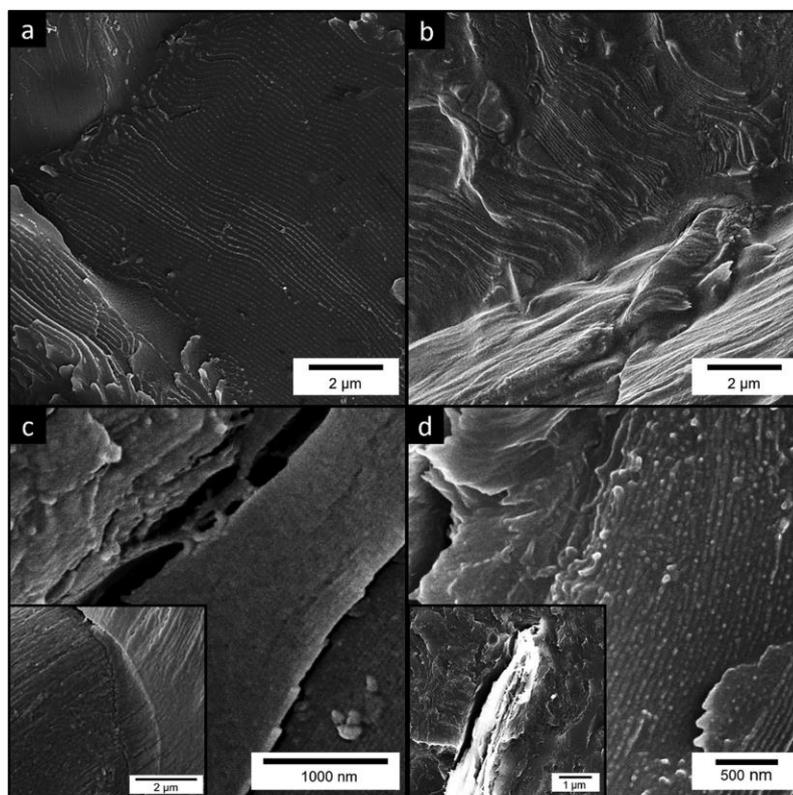


Fig. 6. Bulk film of PS<sub>72</sub>-*b*-PHEMA<sub>28</sub><sup>201</sup> cast from THF/water/fibre with a macroscopic (photographs of maximum and minimum dispersion) and microscopic view (SEM image) (left). With detailed SEM image of the three distinct structural subdivision (a) lamellar (b) out of equilibrium complex and (c) spherical structures as well as their referring TEM images (middle). Structural change is shown by TEM images of bulk film cast from THF and THF/water as well as SAXS measurements of the three types of bulk films (right).



**Fig. 7.** SEM images of the interface between cellulose fibre and BCP (a)  $PS_{79}\text{-}b\text{-}PHEMA_{21}^{188}$  with intact fibre showing perpendicular structure propagation (b)  $PS_{49}\text{-}b\text{-}PHEMA_{51}^{50}$  with intact lying fibre (cross section) and perpendicular structure propagation (c)  $PS_{49}\text{-}b\text{-}PHEMA_{51}^{50}$  with intact and damaged region of the same fibre with perpendicular and parallel structure propagation (d)  $PS_{71}\text{-}b\text{-}PHEMA_{29}^{61}$  and fibre pulp with no protective layer showing parallel lamellae.

the presence of cellulose fibres and the influence on microphase separation as shown for the 1<sup>st</sup> polymer series could be confirmed. Finally, SEM investigations were conducted to investigate the entire cellulose/BCP system (Fig. 7). PS-*b*-PHEMA BCP structures located in regions with aggregated fibres revealed mutually influenced but distinct phase separation originated from the fibre surface. Therefore, regions of bulk film with lower fibre concentration featured less defect structures due to minor interactions of differently oriented domains. Thus, to indicate the interaction of cellulose fibre and polymer the microstructure of the BCP domains in the immediate vicinity to the cellulose fibres was investigated. The SEM measurements revealed a clear orientation of BCP domains close to the fibre surface. Naturally, fibres own a protective layer named cuticula which bears mainly ester functions [76,82]. Therefore, the microstructure of PS-*b*-PHEMA BCPs is assumed to result in a perpendicular direction to the undamaged fibre surface due to no preferential interaction of both block segments. Fibres released from this layer are considered to reveal a change with polarity due to hydroxyl groups of cellulose. Within the grinding process of the natural product the cellulose fibres undergo damages. In case of an affected cuticula, the PHEMA block segment is considered to preferentially interact with the hydroxyl groups of the cellulose whereas the BCPs will be arranged parallel to the fibre surface. Both situations were found within this work, as can be concluded from the corresponding SEM images in Fig. 7. The area, where directed orientation was observed, was found to be of around 10 μm in size.

The findings and final conclusion of this work can be summarized as

follows: first, an effect of water can be confirmed for both polymer systems, which was more pronounced for the non-polar system in comparison to the amphiphilic BCP. Whereas the initial PS-*b*-PHEMA intrinsically contains a higher amount of water due to polar moieties, the PS-*b*-PB system prefers to separate from polar regions like water or cellulose (visually indicated with film formation procedure image Fig. S1-3.5). Therefore, the slight structural change of PS-*b*-PHEMA is based on the already mentioned plasticizer effect and PS-*b*-PB underlies more an interfacial effect due to the disfavoured surrounding [53]. Second, the influence of cellulose fibres on the microphase separation of both BCP systems could be proven and different effects can be described: for amphiphilic BCPs an induced phase separation based on interface effects between fibre and BCP was observed. This was indicated by the well-ordered microstructure, which was reached by short annealing time as well as the altered phase separation of the high molecular PS-*b*-PHEMA from spherical-micellar morphology to the expected microstructure according to volume ratios of the BCP. Furthermore, it can be concluded from the SEM investigations that the fibre surface only affected the microstructure within a range of about 20 μm but due to the observed wide impact on the separation a kind of nucleation effect is assumed, enabling an influence on larger scales for the morphology. Compared to the non-polar system an increase of the domain size could be observed, which was not found for the PS-*b*-PB system so far. This kind of variation in the periodic length was already described in the literature [38,53]. Therefore, a clear influence of the hydroxyl groups could be indicated and a high interfacial interaction is also considered

here. Regarding the non-polar polymer system, the deviation in structure formation is mainly induced by introducing water but the cellulose fibre seemed to have an impact on the orientation of microstructure domains. While a clear but surprising influence of water on the well-established PS-*b*-PB system is shown here, this effect has to be elucidated in a future study. On the other side, the effect of cellulose fibres on the microphase separation of amphiphilic BCPs is clearly proven here.

#### 4. Conclusion

In summary, tailored PS-*b*-PHEMA and PS-*b*-PB BCPs have been prepared featuring overall molar masses in the range of 43–201 kg mol<sup>-1</sup> and PHEMA contents of 13–51 vol% and 28–36 vol% PB for the respective PS-*b*-PB BCPs. The well-defined BCPs have been investigated with respect to their microstructure in the bulk state and in the presence of certain amounts of water during solvent-casting. A major focus of this work was to study the influence on the microphase separation in the presence and vicinity of cellulose fibres. We demonstrated that the amount of added cellulose fibres (and also traces of water in the case of PS-*b*-PBs) lead to a significant change of the obtained classical morphologies. For instance, for the BCPs featuring a lower degree of polymerization also gyroid and helical microstructure were observed. As another highlight, a significant increase of morphological order was obtained for PS-*b*-PHEMA BCPs, as determined by means of TEM, SEM and SAXS measurements. Exemplarily, a high degree of lamellae was found for BCPs featuring uniform block segment periodicity parallel to the cellulose fibre surface. Furthermore, for BCPs with higher degree of polymerization, which are hindered with respect to microphase separation below ODT, an induced phase separation by addition of cellulose fibres was obtained. This observation is considered to be the effect of hydroxyl moiety interactions stemming from the cellulose fibre and the respective PHEMA block segment. We expect our findings to pave the way to a new class of bio-based BCP (nano)composites with interesting optical and mechanical properties in the future.

#### Data Availability Statement

The raw/processed data required to reproduce these findings cannot be shared at this time as the data also forms part of an ongoing study.

#### CRediT authorship contribution statement

**Martina Plank:** Conceptualization, Methodology, Validation, Writing - original draft, Data curation, Writing - review & editing. **Frank Hartmann:** Methodology, Validation, Data curation, Writing - review & editing. **Björn Kuttich:** Methodology, Validation, Data curation, Writing - review & editing. **Tobias Kraus:** Validation, Data curation, Writing - review & editing. **Markus Gallei:** Conceptualization, Methodology, Validation, Writing - original draft, Data curation, Writing - review & editing, Supervision, Funding acquisition.

#### 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.

#### Acknowledgements

This research was supported by the DFG project GA2169/7-1 in association with the DFG-funded consortium for advanced paper research (DFG-PAK 962/1) at TU Darmstadt. The authors owe Prof. Bernd Stühn (TU Darmstadt) a debt of gratitude for support and kind discussions. The authors thank Prof. M. Biesalski and his group

(Department of Macromolecular Chemistry and Paper Chemistry, TU Darmstadt) for analytical support and donation of the cellulose fibre suspensions, Sonja Pawa and Florian Frieß for help with syntheses, Marion Trautmann, Blandine Boßmann, Annika Schlander and Hanna Hübner for analytical support of the BCPs.

#### Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.110059>.

#### References

- [1] K. Boustany, R. Arnold, Short fibers rubber composites: the comparative properties of treated and discontinuous cellulose fibers, *J. Elastomers Plast.* 8 (2) (1976) 160–176.
- [2] A. Coran, K. Boustany, P. Hamed, Short-fiber—rubber composites: the properties of oriented cellulose-fiber—elastomer composites, *Rubber Chem. Technol.* 47 (2) (1974) 396–410.
- [3] I. Cave, Wood substance as a water-reactive fibre-reinforced composite, *J. Microsc.* 104 (1) (1975) 47–52.
- [4] K. Boustany, A. Coran, Preparation of discontinuous fiber reinforced elastomer, U.S. Patent No. 3,836,412, 17 Sep. 1974.
- [5] P. Hamed, Discontinuous cellulose fiber treated with plastic polymer and lubricant. U.S. Patent No. 3,943,079, 9 Mar. 1976, 1976.
- [6] R. Ackley, Method of making a stampable reinforced sheet. U.S. Patent No. 3,850,723, 26 Nov. 1974.
- [7] K. Abe, K. Kotera, K. Suzuki, D. Citterio, Inkjet-printed paperfluidic immuno-chemical sensing device, *Anal. Bioanal. Chem.* 398 (2010) 885–893.
- [8] V. Leung, A.-A.-M. Shehata, C.D.M. Filipe, R. Pelton, Streaming potential sensing in paper-based microfluidic channels, *Colloids Surf., A* 364 (2010) 16–18.
- [9] H. Olsson, G. Nyström, M. Strømme, M. Sjödin, L. Nyholm, Cycling stability and self-protective properties of a paper-based polypyrrole energy storage device, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 869–871.
- [10] D. Tobjork, R. Osterbacka, Paper electronics, *Adv. Mater.* 23 (2011) 1935–1961.
- [11] S. Schöttner, H.-J. Schaffrath, M. Gallei, Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-based amphiphilic block copolymers for high water flux membranes and ceramic templates, *Macromolecules* 49 (19) (2016) 7286–7295.
- [12] W. Sun, S. Zhou, B. You, L. Wu, A facile method for the fabrication of superhydrophobic films with multiresponsive and reversibly tunable wettability, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 3146–3154.
- [13] M. Janko, M. Jocher, A. Boehm, L. Babel, S. Bump, M. Biesalski, T. Meckel, R.W. Stark, Cross-linking cellulosic fibers with photoreactive polymers: visualization with confocal Raman and fluorescence microscopy, *Biomacromolecules* 16 (2015) 2179–2187.
- [14] M. Lazzari, G. Liu, S. Lecommandoux, *Block Copolymers in Nanoscience*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [15] M. Lazzari, M.A. López-Quintela, Block copolymers as a tool for nanomaterial fabrication, *Adv. Mater.* 15 (2003) 1583–1594.
- [16] H.-C. Kim, S.-M. Park, W.D. Hinsberg, Block copolymer based nanostructures: materials, processes, and applications to electronics, *Chem. Rev.* 110 (2010) 146–177.
- [17] M.C. Orillall, U. Wiesner, Block copolymer based composition and morphology control in nanostructured hybrid materials for energy conversion and storage: solar cells, batteries, and fuel cells, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 520–535.
- [18] M.A. Hillmyer, Nanoporous materials from block copolymer precursors, *Adv. Polym. Sci.* 190 (2005) 137–181.
- [19] N.A. Lynd, A.J. Meuler, M.A. Hillmyer, Polydispersity and block copolymer self-assembly, *Progr. Polym. Sci.* 33 (2008) 875–893.
- [20] I.W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers*, Oxford University Press, Oxford, 1998.
- [21] E.B. Zhulina, O.V. Borisov, Theory of block polymer micelles: recent advances and current challenges, *Macromolecules* 45 (2012) 4429–4440.
- [22] Y. Mai, A. Eisenberg, Self-assembly of block copolymers, *Chem. Soc. Rev.* 41 (18) (2012) 5969–5985.
- [23] F.S. Bates, G.H. Fredrickson, Block copolymers—designer soft materials, *Phys. Tod.* 52 (2) (1999) 32–38.
- [24] M. Steube, T. Johann, E. Galanos, M. Appold, C. Rüttiger, M. Mezger, M. Gallei, A.H. Müller, G. Floudas, H. Frey, Isoprene/styrene tapered multiblock copolymers with up to ten blocks: synthesis, phase behavior, order, and mechanical properties, *Macromolecules* 51 (24) (2018) 10246–10258.
- [25] T. Guan, S. Qian, Y. Guo, F. Cheng, W. Zhang, J. Chen, Star brush block copolymer electrolytes with high ambient-temperature ionic conductivity for quasi-solid-state lithium batteries, *ACS Mater. Lett.* 1 (6) (2019) 606–612.
- [26] N. Al Nakeeb, J. Willersinn, B.V. Schmidt, Self-assembly behavior and biocompatible cross-linking of double hydrophilic linear-brush block copolymers, *Biomacromolecules* 18 (11) (2017) 3695–3705.
- [27] F.S. Bates, M.F. Schulz, A.K. Khandpur, S. Förster, J.H. Rosedale, K. Almdal, K. Mortensen, Fluctuations, conformational asymmetry and block copolymer phase behaviour, *Faraday Discuss.* 98 (1994) 7–18.
- [28] A.K. Khandpur, S. Förster, F.S. Bates, I.W. Hamley, A.J. Ryan, W. Bras, K. Almdal, K. Mortensen, Polyisoprene-polystyrene diblock copolymer phase diagram near the

- order-disorder transition, *Macromolecules* 28 (26) (1995) 8796–8806.
- [29] E. Helfand, Y. Tagami, Theory of the interface between immiscible polymers II, *J. Chem. Phys.* 56 (7) (1972) 3592–3601.
- [30] E. Helfand, Z.R. Wasserman, Block copolymer theory. 4. Narrow interphase approximation, *Macromolecules* 9 (6) (1976) 879–888.
- [31] L. Leibler, Theory of microphase separation in block copolymers, *Macromolecules* 13 (6) (1980) 1602–1617.
- [32] M.W. Matsen, F.S. Bates, Origins of complex self-assembly in block copolymers, *Macromolecules* 29 (23) (1996) 7641–7644.
- [33] E. Helfand, Theory of inhomogeneous polymers: fundamentals of the Gaussian random-walk model, *J. Chem. Phys.* 62 (3) (1975) 999–1005.
- [34] M.W. Matsen, M. Schick, Self-assembly of block copolymers, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 1 (3) (1996) 329–336.
- [35] M.W. Matsen, G.H. Griffiths, R. Wickham, O.N. Vassiliev, Monte Carlo phase diagram for diblock copolymer melts, *J. Chem. Phys.* 124 (2) (2006) 024904.
- [36] T. Hashimoto, N. Mitsumura, D. Yamaguchi, M. Takenaka, H. Morita, T. Kawakatsu, M. Doi, Nonequilibrium helical-domain morphology in diblock copolymer systems, *Polymer* 42 (20) (2001) 8477–8481.
- [37] W. Li, R.A. Wickham, Self-assembled morphologies of a diblock copolymer melt confined in a cylindrical nanopore, *Macromolecules* 39 (24) (2006) 8492–8498.
- [38] A.-C. Shi, B. Li, Self-assembly of diblock copolymers under confinement, *Soft Matter* 9 (5) (2013) 1398–1413.
- [39] Y. Zhao, E. Sivaniah, T. Hashimoto, SAXS analysis of the order–disorder transition and the interaction parameter of polystyrene-block-poly (methyl methacrylate), *Macromolecules* 41 (24) (2008) 9948–9951.
- [40] V. Balsamo, F. Von Gyldenfeldt, R. Stadler, “Superductile” Semicrystalline ABC triblock copolymers with the polystyrene block (A) as the matrix, *Macromolecules* 32 (4) (1999) 1226–1232.
- [41] J.G. Kennemur, L. Yao, F.S. Bates, M.A. Hillmyer, Sub-5 nm domains in ordered poly (cyclohexylethylene)-block-poly (methyl methacrylate) block polymers for lithography, *Macromolecules* 47 (4) (2014) 1411–1418.
- [42] A. Semenov, Contribution to the theory of microphase layering in block-copolymer melts, *Zh. Eksp. Teor. Fiz* 88 (4) (1985) 1242–1256.
- [43] C.L. Breaux, B.L. Sharp, P.J. Ludovice, C.L. Henderson, H. Li, B. Li, M. Neisser, Synthesis and self-assembly of high- $\chi$  poly (4-tertbutylstyrene)-block-poly (2-hydroxyethylmethacrylate), *J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron.: Mater. Process. Meas. Phenomena* 37 (1) (2019) 011603.
- [44] W. Zha, C.D. Han, D.H. Lee, S.H. Han, J.K. Kim, J.H. Kang, C. Park, Origin of the difference in order–disorder transition temperature between polystyrene-block-poly (2-vinylpyridine) and polystyrene-block-poly (4-vinylpyridine) copolymers, *Macromolecules* 40 (6) (2007) 2109–2119.
- [45] J. Cheng, R.A. Lawson, W.-M. Yeh, N.D. Jamagin, L.M. Tolbert, C.L. Henderson, in: *PS-b-PHEMA: synthesis, characterization, and processing of a high X polymer for directed self-assembly lithography, Alternative Lithographic Technologies V, International Society for Optics and Photonics*, 2013, p. 86801W.
- [46] C. Sinturel, F.S. Bates, M.A. Hillmyer, High  $\chi$ -low N Block Polymers: How Far Can We Go? ACS Publications, 2015.
- [47] J. Wang, M.M. Rahman, C. Abetz, V. Abetz, Tuning the size selectivity of isoporous membranes for protein fractionation via two scalable post treatment approaches, *J. Membr. Sci.* 118535 (2020).
- [48] V. Abetz, Isoporous block copolymer membranes, *Macromol. Rapid Commun.* 36 (1) (2015) 10–22.
- [49] S. Schöttner, H.-J. Schaffrath, M. Gallei, Poly (2-hydroxyethyl methacrylate)-based amphiphilic block copolymers for high water flux membranes and ceramic templates, *Macromolecules* 49 (19) (2016) 7286–7295.
- [50] Y.-C. Tseng, S.B. Darling, Block copolymer nanostructures for technology, *Polymers* 2 (4) (2010) 470–489.
- [51] S. O’Driscoll, G. Demirel, R.A. Farrell, T.G. Fitzgerald, C. O’Mahony, J.D. Holmes, M.A. Morris, The morphology and structure of PS-b-P4VP block copolymer films by solvent annealing: effect of the solvent parameter, *Polym. Adv. Technol.* 22 (6) (2011) 915–923.
- [52] E.B. Gowd, M. Böhme, M. Stamm, In situ GISAXS study on solvent vapour induced orientation switching in PS-b-P4VP block copolymer thin films, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, IOP Publishing, 2010.
- [53] J.N. Albert, T.H. Epps III, Self-assembly of block copolymer thin films, *Mater. Today* 13 (6) (2010) 24–33.
- [54] S. Schöttner, M. Brodrecht, E. Uhlein, C. Dietz, H. Breitzke, A.A. Tietze, G. Buntkowsky, M. Gallei, Amine-containing block copolymers for the bottom-up preparation of functional porous membranes, *Macromolecules* 52 (7) (2019) 2631–2641.
- [55] S. Saleem, S. Rangou, C. Abetz, V. Filiz, V. Abetz, Isoporous membranes from novel polystyrene-b-poly(4-vinylpyridine)-b-poly(solketal methacrylate) (PS-b-P4VP-b-PSMA) triblock terpolymers and their post-modification, *Polymers (Basel)* 12 (1) (2019).
- [56] R. Saito, Y. Akiyama, K. Ishizu, Flower shaped microgel 3: synthesis of poly (2-hydroxyethylmethacrylate) core-polystyrene shell type microgels, *Polymer* 40 (3) (1999) 655–660.
- [57] L. Shen, J. Xie, J. Tao, J. Zhu, Anti-biofouling surface with sub-20 nm heterogeneous nanopatterns, *J. Mater. Chem. B* 3 (6) (2015) 1157–1162.
- [58] L. Shen, A. Garland, Y. Wang, Z. Li, C.W. Bielawski, A. Guo, X.Y. Zhu, Two dimensional nanoarrays of individual protein molecules, *Small* 8 (20) (2012) 3169–3174.
- [59] I.W. Hamley, V. Castelletto, Small-angle scattering of block copolymers, *Prog. Polym. Sci.* 29 (9) (2004) 909–948.
- [60] M. Schwab, B. Stühn, Asymmetric diblock copolymers phase behaviour and kinetics of structure formation, *Colloid. Polym. Sci.* 275 (1997) 341–351.
- [61] A. Hirao, H. Kato, K. Yamaguchi, S. Nakahama, 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* 19 (5) (1986) 1294–1299.
- [62] H. Mori, O. Wakisaka, A. Hirao, S. Nakahama, Protection and polymerization of functional monomers, 23. Synthesis of well-defined poly (2-hydroxyethyl methacrylate) by means of anionic living polymerization of protected monomers, *Macromol. Chem. Phys.* 195 (9) (1994) 3213–3224.
- [63] L. Voegtli, C. Zukoski IV, Adsorption of ionic species to the surface of polystyrene latexes, *J. Colloid Interface Sci.* 141 (1) (1991) 92–108.
- [64] C. Yoshikawa, A. Goto, Y. Tsujii, T. Fukuda, T. Kimura, K. Yamamoto, A. Kishida, Protein repellency of well-defined, concentrated poly (2-hydroxyethyl methacrylate) brushes by the size-exclusion effect, *Macromolecules* 39 (6) (2006) 2284–2290.
- [65] P. Dreyfuss, Polybutadiene rubbers and resins, *Wiley Encyclopedia Compos.* (2011) 1–5.
- [66] J.D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley & Sons, 1980.
- [67] D.W. Van Krevelen, K. Te Nijenhuis, *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, Elsevier, 2009.
- [68] S.F. Edwards, The statistical mechanics of polymers with excluded volume, *Proc. Phys. Soc.* 85 (4) (1965) 613.
- [69] A.V. Zvelindovsky, *Nanostructured Soft Matter: Experiment, Theory, Simulation and Perspectives*, Springer Science & Business Media, 2007.
- [70] G. Di Marco, M. Lanza, M. Pieruccini, Dynamical mechanical measurements in dry PHEMA and its hydrogels, *Il Nuovo Cimento D* 16 (7) (1994) 849–854.
- [71] M. Fernández-García, M. Torrado, G. Martnez, M. Sanchez-Chaves, E. Madruga, Free radical copolymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate with butyl methacrylate: determination of monomer reactivity ratios and glass transition temperatures, *Polymer* 41 (22) (2000) 8001–8008.
- [72] T. Ellis, F. Karasz, Interaction of epoxy resins with water: the depression of glass transition temperature, *Polymer* 25 (5) (1984) 664–669.
- [73] F.N. Kelley, F. Bueche, Viscosity and glass temperature relations for polymer-diluent systems, *J. Polym. Sci.* 50 (154) (1961) 549–556.
- [74] R. Ahmed, S.K. Patra, I.W. Hamley, I. Manners, C.F. Faul, Tetragonal and helical morphologies from polyferrocenylsilane block polyelectrolytes via ionic self-assembly, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (7) (2013) 2455–2458.
- [75] H. Elbs, C. Drummer, V. Abetz, G. Krausch, Thin film morphologies of ABC triblock copolymers prepared from solution, *Macromolecules* 35 (14) (2002) 5570–5577.
- [76] D. Klemm, B. Heublein, H.P. Fink, A. Bohn, Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (22) (2005) 3358–3393.
- [77] W. Graessley, S. Edwards, Entanglement interactions in polymers and the chain contour concentration, *Polymer* 22 (10) (1981) 1329–1334.
- [78] A. Noro, Y. Tomita, Y. Matsushita, E.L. Thomas, Enthalpy-driven swelling of photonic block polymer films, *Macromolecules* 49 (23) (2016) 8971–8979.
- [79] M. Appold, M. Gallei, Bio-inspired structural colors based on linear ultrahigh molecular weight block copolymers, *ACS Appl. Polym. Mater.* 1 (2) (2019) 239–250.
- [80] B.R. Sveinbjörnsson, R.A. Weitekamp, G.M. Miyake, Y. Xia, H.A. Atwater, R.H. Grubbs, Rapid self-assembly of brush block copolymers to photonic crystals, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 109 (36) (2012) 14332–14336.
- [81] M. Appold, E. Grune, H. Frey, M. Gallei, interfaces, 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.* 10 (21) (2018) 18202–18212.
- [82] A.P. Almeida, J.P. Canejo, S.N. Fernandes, C. Echeverria, P.L. Almeida, M.H. Godinho, Cellulose-based biomimetics and their applications, *Adv. Mater.* 30 (19) (2018) 1703655.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnten neue Erkenntnisse im Bereich der Abhängigkeit der Mikrophasenseparation von der molekularen Blockcopolymerarchitektur und durch den Einfluss von Additiven gewonnen werden. In einem ersten Ansatz wurde die dendrimerartige Polymerstruktur  $((AB)_2B)_3$  durch eine divergente *core-first*-Route aus PS und PB hergestellt. Es wurde zuerst eine Synthesestrategie entwickelt und die jeweiligen Zwischenprodukte analysiert. Des Weiteren konnte zur Etablierung des verwendeten Syntheseansatzes ein asymmetrisches Mikroarmsternblockcopolymer der Struktur  $B(BA)_2$  hergestellt werden. Es zeigte sich der morphologische Einfluss der zentralen Verknüpfung des Kerns durch einen Vergleich mit dem Mikroarmsternblockcopolymer und einem H-förmigen  $(AB)_2B(BA)_2$  Polymer, welches als Nebenprodukt isoliert werden konnte. Im Vergleich zu vielen anderen Arbeiten im Bereich der Mikroarmsternblockcopolymer wird die Asymmetrie  $\tau$  hier nicht variiert, sondern konstant bei etwa 0,5 gehalten. Die Untersuchung verschiedener Volumenanteile der dendrimerartigen Blockcopolymer kann als Ausgangspunkt für ein experimentelles Phasendiagramm gesehen werden. Diese experimentelle Arbeit sollte mit einer theoretischen Simulation in Einklang gebracht werden, um ein weiteres Verständnis der Polymerarchitektur zu erwerben. Durch die Möglichkeit bei erhöhten Anteilen der Hartkomponente ein bikontinuierliche Morphologien zu generieren kann die synthetisierte dendrimerartige Struktur als Ausgangspunkt zur Entwicklung neuartiger TPE mit hohem Elastizitätsmodul gesehen werden.

Die Polymerarchitektur ist auch bei der darauffolgenden Publikation über super-H-förmige Sternpolymer der Struktur  $B_3AB_3$  zur Untersuchung der resultierenden Morphologie von entscheidender Bedeutung. Die Überbelegung an der Verzweigungsstelle der Polymerarme führt zu der erwarteten Krümmung der Grenzfläche der Phasen. Die in dieser Arbeit erforschte Funktionalisierung eines aktiven Polydienylkettenendes mit einem geschützten Initiator für die ringöffnende Polymerisation eine Lactids wird in der folgenden Publikation ebenfalls verwendet. Hier wird vollständig auf Monomere aus nachwachsenden Rohstoffen gesetzt um ein H-förmiges Blockcopolymer der Struktur  $B_2AB_2$  herzustellen. Hier zeigt sich ebenfalls der Einfluss der Polymerarchitektur auf die Krümmung der Grenzfläche in der Mikrophasenseparation. Leider weisen die hier untersuchten Polymer eine vergleichsweise geringe elastische Verformbarkeit auf. Dies liegt vermutlich am hohen Molekulargewicht zur Verschlaufung von PFA und den geringen Molekulargewichten von PLA aufgrund der H-förmigen Struktur. Das PLA weist teilweise auch keine Schmelztemperatur auf, welche normalerweise oberhalb von 100 °C erwartet worden wäre. Dies ist ebenfalls auf die geringe Kettenlänge zurückzuführen. Daher wird angenommen, durch ein höheres Gesamtmolekulargewicht die thermischen und mechanischen Eigenschaften dieser

vielversprechenden thermoplastischen Elastomere auf Basis nachwachsender Rohstoffe verbessern zu können. Es können dabei ebenfalls die Verhältnisse der Polymere variiert werden um weitere Morphologien zu erreichen und der Mechanik zu untersuchen.

Anschließend wurde die Selbstanordnung von magnetischen Nanopartikeln in einem linearen Blockcopolymerfilm untersucht. Da hier PMMA-funktionalisierte FePt-NPs zur Verfügung gestellt werden, wird ein lineares PS-*b*-PMMA Blockcopolymer mit erwarteter lamellarer Selbstanordnung durch die anionische Polymerisation synthetisiert. Aufgrund der Partikelgröße muss ein ultrahochmolekulares BCP hergestellt werden, um möglichst große Lamellen zu erreichen, in denen sich die Nanopartikel anordnen können. Der Einfluss unterschiedlicher Massenanteile der Partikel auf die Morphologie wurde durch ein *solvent annealing* (dt. Selbstanordnung unter Lösungsmittelatmosphäre) untersucht. Es zeigte sich eine bevorzugte Anordnung der NPs in der PMMA-Domäne, jedoch keine deutliche Bevorzugung der Phasengrenzfläche bzw. des Zentrums der Domäne. Dies liegt vermutlich an der relativen Größe der Partikel zur Domänengröße, bei welcher sich beide energetischen Präferenzen in einem ähnlichen Niveau befinden. Außerdem zeigt sich bei höheren Anteilen der Partikel ein Aufbrechen der lamellaren Struktur. Um dennoch höhere Partikelanteile in einer Blockcopolymerstruktur anzuordnen gibt es verschiedene Lösungsansätze. Zum einen können stärkere Wechselwirkungen der funktionalisierten Partikel mit einem der Polymerblöcke die Bevorzugung einer Polymerdomäne erhöhen. Des Weiteren könnte das Verfahren zur Strukturbildung verändert werden, da die Anordnung der Partikel in der Literatur eine starke Abhängigkeit von den Prozessparametern aufweist. Natürlich wirkt sich auch das Verhältnis der Partikelgröße zur Domänengröße auf die Mikrophasenseparation aus und könnte optimiert werden. Zuletzt kann auch das angesprochene Aufbrechen der lamellaren Morphologie gezielt eingesetzt werden, indem die Partikel als Füllstoff den Volumenanteil so stark verändern, dass eine OOT durch Partikelzugabe stattfindet und das pure BCP nicht die gewünschte Morphologie des Nanokomposits aufweist, sondern erst nach Zugabe der NP annimmt. Positiv sollte erwähnt bleiben, dass die magnetische Adressierbarkeit durch bimodal magnetische Kraftmikroskopie sichergestellt werden konnte. Dies bereitet den Weg zum Einsatz dieses Nanokomposits in elektrischen Bauteilen.

Abschließend wurde der Einfluss von Cellulosefasern auf die Selbstanordnung von amphiphilen und unpolaren Blockcopolymeren untersucht. Dazu wurden PS-*b*-PHEMA und PS-*b*-PB BCPs mit verschiedenen Volumenanteilen und Gesamtmolekulargewichten hergestellt. Wie erwartet beeinflusst die polare Oberfläche die Selbstanordnung der in unmittelbarer Umgebung befindlichen polaren Segmente der BCP entscheidend. Es kommt sowohl zu einer Stabilisierung neuer gyroidaler und helikaler Morphologien, als auch zu einer erhöhten Ordnung lamellarer Strukturen bei der ODT an der Grenzfläche zu den Fasern. Interessanterweise wurde zuerst auch eine Beeinflussung der

Mikrophasenseparation der unpolaren BCPs durch die Cellulosefasern beobachtet. Erst durch Anpassung des Lösungsmittelgemischs beim *solvent annealing* Prozess konnte die Änderung der Morphologie auf das mit der Cellulose eingeführte Wasser zurückgeführt werden. Die Abhängigkeit der Morphologie von den verwendeten Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemisch ist bekannt, jedoch wurde dieser starke Einfluss von Wasser nicht erwartet. Diese Forschungsergebnisse ebnen den Weg für die Bildung von Kompositen aus Cellulosefasern und neuen biobasierten Blockcopolymeren mit interessanten optischen und mechanischen Eigenschaften in der Zukunft.

Die vorliegende Arbeit zeigt also das herausragende Potential von Blockcopolymeren. Durch die Beeinflussung der Polymerarchitektur und beigefügter Additive können die resultierenden Morphologien stark beeinflusst werden und die Eigenschaften von bekannten Polymerkombinationen kann verändert werden. Die verwendete anionische Polymerisation ist dabei das perfekte Werkzeug, um die gewünschten Blockcopolymeren maßgeschneidert herzustellen.

## 6 Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1:** Schematische Darstellung der physikalischen Vernetzung eines thermoplastischen Elastomers. Links: Phasenseparation durch Hart-Weich-Segmente. Rechts: Phasenausbildung eines TPEs mit kristallinen Domänen. Bearbeitet und mit Genehmigung von *Wiley Books*® verwendet.<sup>11</sup> ... 3
- Abbildung 2:** Strukturen verschiedener Copolymerarten. .... 5
- Abbildung 3:** Typische Morphologien der Selbstanordnung von Blockcopolymeren. Lamellen, Zylinder, Sphären und Gyroid. Bearbeitet und durch eine *Creative Commons* Lizenz von REDDY *et al.* übernommen.<sup>35</sup> ..... 7
- Abbildung 4:** Schematische Darstellung der Doppelgyroidstruktur (a), der Doppeldiamantstruktur (b) und der doppelprimitiven Struktur. Es sind jeweils beide kontinuierlichen Netzwerke in unterschiedlichen Farben dargestellt. Bearbeitet und mit Genehmigung der *American Chemical Society*® übernommen.<sup>37</sup> ..... 8
- Abbildung 5:** Unterschied in der Selbstanordnung von gyroidalen Strukturen in verschiedenen Punktgruppen in TEM und SAXS. a) die  $Ia\bar{3}d$  Doppelgyroidstruktur von  $PB^{65}-b$ -PDMS (Polydimethylsiloxan)<sup>35</sup>, b) die  $Pn\bar{3}m$  Doppeldiamantstruktur von  $PB^{49}-b$ -PDMS<sup>27</sup>. Mit Genehmigung der *American Chemical Society*® verwendet.<sup>31</sup> c) zeigt die simulierte Einheitszelle der  $Ia\bar{3}d$ -Doppelgyroidstruktur und d) die Doppeldiamantstruktur der Punktgruppe  $Pn\bar{3}m$ . Durch eine *Creative Commons* Lizenz von PARK *et al.*<sup>41</sup> übernommen. .... 9
- Abbildung 6:** Darstellung der Schlaufen (*loops*) und Brücken (*bridges*) bei einem ABA-Blockcopolymer. Mit Genehmigung von *Elsevier*® verwendet.<sup>47</sup> ..... 10
- Abbildung 7:** Schematischer Ursprung der *packing frustration* in einer hexagonalen Anordnung. Gezeigt ist die sechseckige Grundfläche eines Prismas um Vergleich zur runden Fläche eines Zylinders. Bearbeitet und mit Genehmigung von *John Wiley and Sons*® übernommen.<sup>51</sup> ..... 11
- Abbildung 8:** Abhängigkeit der Morphologie von  $\chi N$  und  $f$  im *Mean-Field*-Phasendiagramm für ein AB-Blockcopolymer. Hier steht S für bcc Sphären,  $S_{cp}$  für Sphären in hexagonal dichtester Packung, C für Zylinder, G für Gyroid und L für Lamellen.  $O^{70}$  ist eine seltene sphärische Netzwerkphase in der  $Fddd$ -Punktgruppe. Bearbeitet und mit Genehmigung der *American Chemical Society*® verwendet.<sup>55</sup> ..... 12
- Abbildung 9:** Experimentelles Phasendiagramm am Beispiel von  $PS-b-PI$ .  $Im\bar{3}m$  zeigt die Punktgruppe, welche allgemein als bcc (*body-centered cubic* engl. kubisch innenzentriert) Sphären beschrieben wird. HEX steht für hexagonal gepackte Zylinder,  $Ia\bar{3}d$  ist die Punktgruppe der

Doppelgyroidphase. HPL zeigt perforierte Lamellen und LAM die lamellare Phase. Die Strichpunktlinie zeigt die theoretische Berechnung des Übergangs zur ungeordneten (engl. *disordered*) Phase. Mit Genehmigung der *American Chemical Society*® verwendet.<sup>58</sup> ..... 13

**Abbildung 10:** Mikrophasenseparation des Blends eines AB-Blockcopolymers mit einem hB-Homopolymer in lamellarer und zylindrischer Anordnung nach LIKHTMAN und SEMENOV.<sup>40</sup> ..... 16

**Abbildung 11:** TEM-Aufnahme eines 50/50 w/w Blendsystems aus PS-*b*-PI mit unterschiedlichen Molekulargewichten von 31,6 kg/mol und 524 kg/mol und etwa gleichen Volumenanteilen von PS und PI. Die PI-Domänen erscheinen durch Kontrastierung mit OsO<sub>4</sub> dunkel, PS hell. Bearbeitet und mit Genehmigung der *American Chemical Society*® verwendet.<sup>91</sup> ..... 17

**Abbildung 12:** Ausrichtung einer zylindrischen Morphologie in Abhängigkeit der Ausrichtung des orangenen *Nanorods*. Bearbeitet und mit Genehmigung der *American Chemical Society*® verwendet.<sup>114</sup> ..... 19

**Abbildung 13:** Gegenüberstellung der *train track* Morphologie (a und b) und der hexagonalen Anordnung von NPs in einem BCP-Film. Bearbeitet und mit Genehmigung der *American Chemical Society*® übernommen.<sup>115</sup> ..... 20

**Abbildung 14:** schematische und elektronenmikroskopische Aufnahme der gröbenselektiven Anordnung von großen Silika- und kleinen Goldpartikeln in einer lamellaren PS-*b*-PEP (Poly(ethylen-*alt*-propylen)) Matrix. Mit Genehmigung der *American Chemical Society*® verwendet.<sup>119</sup> ..... 21

**Abbildung 15:** Partikelanordnung in einer lamellaren PS-*b*-P2VP Morphologie in Abhängigkeit des Volumenanteils der Funktionalisierung der Partikel mit PS und P2VP. Bearbeitet und mit Genehmigung der *American Chemical Society*® verwendet.<sup>128</sup> ..... 22

**Abbildung 16:** Schematische Darstellung der verschiedenen Ionenpaare im FUOSS-WINSTEIN-Gleichgewicht mit rotem Lösungsmittel: a) Kontaktionenpaar, b) solvatgeteiltes Ionenpaar c) solvatgetrenntes Ionenpaar. Mit Genehmigung von *Wiley-VCH*® verwendet.<sup>147</sup> ..... 26

**Abbildung 17:** Schematische Darstellung der verschiedenen Komplexierungsmöglichkeiten eines aktiven Kettenendes durch LEWIS-Säuren und LEWIS-Basen. Abbildung in Anlehnung an KOZAK und MATLENGIEWICZ.<sup>178</sup> ..... 31

**Abbildung 18:** Isopren und die möglichen Mikrostrukturen von Polyisopren (PI)..... 33

**Abbildung 19:** Einfluss eines steigenden THF-Anteils auf den Gradientenverlauf eines PS-*b*-PMyr *tapered*-Blockcopolymers mit festgelegten Volumenanteil von 45 vol% PMyr und die resultierende Mikrostruktur. Der Größenbalken der TEM-Bilder zeigt 0,5 µm bei a, bei b 1 µm und in c und d jeweils 200 nm. Der Kontrast der TEM Aufnahmen wird durch Bedampfen mit OsO<sub>4</sub> erhalten. Daher sind die PMyr-Domänen dunkel und die PS-Domänen hell dargestellt. In der Darstellung des Gradientenverlaufs ist der Einbau von Styrol (F<sub>5</sub>) in Rot in Abhängigkeit des Gesamtpolymerolumens

dargestellt. Die blaue Farbe zeigt den Einbau von PMyr. Durch die weiße, gestrichelte Linie wird die Fraktion mit überwiegend PS von überwiegend PMyr getrennt. Mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry<sup>©</sup> verwendet.<sup>208</sup> .....35

**Abbildung 20:** Chemische Struktur von  $\beta$ -Pinen,  $\beta$ -Myrcen, Nopadien und  $\alpha$ -Methyl-*p*-methylstyrol. ....36

**Abbildung 21:** Phasendiagramm eines ABAB... Multiblockcopolymers (links) und eines (AB)<sub>9</sub> Sternblockcopolymers (rechts) nach MATSEN. Mit Genehmigung der *American Chemical Society*<sup>©</sup> verwendet.<sup>55</sup> .....43

**Abbildung 22:** Strukturen verschiedener Blockcopolymerarchitekturen. ....44

**Abbildung 23:** Schematische Darstellung einer pom-pom- und einer Stacheldrahtstruktur. Bearbeitet und durch eine *Creative Commons* Lizenz von RÖPERT *et al.* übernommen.<sup>297</sup> .....47

**Abbildung 24:** Verschiedene Synthesemöglichkeiten zur Herstellung eines Graft-Polymers. Mit Genehmigung der *American Chemical Society*<sup>©</sup> verwendet.<sup>290</sup> .....48

**Abbildung 25:** 1,3-Di(1-phenylethenyl)benzol (DiDPE) (links), 1,3,5-Tri(1-phenylethenyl)benzol (mittig) und 1,1-Di(4-DPE)ethen als Beispiel für di- und trifunktionale Präinitiatoren auf Basis von DPE. ....51

**Abbildung 26:** SCFT Phasendiagramm eines AB<sub>2</sub> (links) und eines AB<sub>3</sub> Mikroarmsternpolymers. FCC steht für ein kubisch flächenzentrierte und BCC für eine kubisch raumzentrierte sphärische Anordnung. Hex beschreibt hexagonal gepackte Zylinder, Gyr gyroidale Phasen und Lam Lamellen. Bei A15 handelt es sich um eine Frank-Kasper-Phase. Mit Genehmigung der *American Chemical Society*<sup>©</sup> verwendet.<sup>354</sup> .....55

**Abbildung 27:** Selbstanordnung eines A(BA')<sub>3</sub> Mikroarmsternpolymers in der *bricks&mortar* Phase. Mit Genehmigung der *American Chemical Society*<sup>©</sup> verwendet.<sup>366</sup> .....56

**Abbildung 28:** Einfach (a) und doppelt (b) gyroidale Anordnung von (BA')<sub>2</sub>A(A'B)<sub>2</sub> H-förmigen Sternblockcopolymeren. Durch eine *Creative Commons* Lizenz von PARK *et al.*<sup>41</sup> übernommen. ....60

**Abbildung 29:** Schematische Darstellung eines Dendrimers mit farbiger Markierung der Generationen, startend mit der grau hinterlegten nullten Generation im Zentrum. ....61

**Abbildung 30:** Berechnete Selbstanordnung eines Dendrons fünfter Generation (a). b) zeigt das Phasendiagramm und c) die jeweiligen Einheitszellen der Phasen. P ist hier der sogenannte *plumbers nightmare* (dt. Albtraum eines Klempners) Phase, welche einem doppelt primitiven Netzwerk der Punktgruppe Im $\bar{3}$ m entspricht. Mit Genehmigung der *American Chemical Society*<sup>©</sup> verwendet.<sup>427</sup> ..63

- 
- Abbildung 31:** Schematische Darstellung der konvergenten und divergenten Dendrimersynthese eines  $((C_2B)_2A)_3$ -dendrimerartigen Polymers. Bearbeitet und mit Genehmigung der *American Chemical Society*® verwendet.<sup>431</sup> .....64
- Abbildung 32:** Zielstruktur des dendrimerartigen Blockcopolymers zweiter Generation für morphologische Untersuchungen. ....69

## 7 Literaturverzeichnis

1. Grubbs, R. B.; Grubbs, R. H., 50th Anniversary Perspective: Living Polymerization-Emphasizing the Molecule in Macromolecules. *Macromolecules* **2017**, *50* (18), 6979-6997.
2. Mülhaupt, R., Hermann Staudinger and the origin of macromolecular chemistry. *Angew Chem Int Edit* **2004**, *43* (9), 1054-1063.
3. Borrelle, S. B.; Ringma, J.; Law, K. L.; Monnahan, C. C.; Lebreton, L.; McGivern, A.; Murphy, E.; Jambeck, J.; Leonard, G. H.; Hilleary, M. A.; Eriksen, M.; Possingham, H. P.; De Frond, H.; Gerber, L. R.; Polidoro, B.; Tahir, A.; Bernard, M.; Mallos, N.; Barnes, M.; Rochman, C. M., Predicted growth in plastic waste exceeds efforts to mitigate plastic pollution. *Science* **2020**, *369* (6510), 1515-1518.
4. MacLeod, M.; Arp, H. P. H.; Tekman, M. B.; Jahnke, A., The global threat from plastic pollution. *Science* **2021**, *373* (6550), 61-65.
5. Lau, W. W. Y.; Shiran, Y.; Bailey, R. M.; Cook, E.; Stuchtey, M. R.; Koskella, J.; Velis, C. A.; Godfrey, L.; Boucher, J.; Murphy, M. B.; Thompson, R. C.; Jankowska, E.; Castillo, A. C.; Pilditch, T. D.; Dixon, B.; Koerselman, L.; Kosior, E.; Favoino, E.; Gutberlet, J.; Baulch, S.; Atreya, M. E.; Fischer, D.; He, K. K.; Petit, M. M.; Sumaila, U. R.; Neil, E.; Bernhofen, M. V.; Lawrence, K.; Palardy, J. E., Evaluating scenarios toward zero plastic pollution. *Science* **2020**, *369* (6510), 1455-1461.
6. ÖkoTest Nabu-Studie zeigt: Papiertüten nicht besser als Plastiktüten. [www.oekotest.de/freizeit-technik/Nabu-Studie-zeigt-Papiertueten-nicht-besser-als-Plastiktueten-\\_12361\\_1.html](http://www.oekotest.de/freizeit-technik/Nabu-Studie-zeigt-Papiertueten-nicht-besser-als-Plastiktueten-_12361_1.html) (accessed 18.09.2023).
7. MordorIntelligence Europa Markt für thermoplastische Elastomere (TPE) – Wachstum, Trends, Auswirkungen von COVID-19 und Prognosen (2023 – 2028) [www.mordorintelligence.com/de/industry-reports/europe-thermoplastic-elastomers-market-industry](http://www.mordorintelligence.com/de/industry-reports/europe-thermoplastic-elastomers-market-industry) (accessed 18.09.2023).
8. FortuneBusinessInsight Markt für thermoplastische Elastomere (TPE). [www.fortunebusinessinsights.com/de/markt-f-r-thermoplastische-elastomere-tpe--104515](http://www.fortunebusinessinsights.com/de/markt-f-r-thermoplastische-elastomere-tpe--104515) (accessed 18.09.2023).
9. Barent, R. D.; Perevyazko, I.; Mikusheva, N.; Floudas, G.; Frey, H., Linear (IS)(n)I Multiblock Copolymers: Tailoring the Softness of Thermoplastic Elastomers by Flexible Polyisoprene End Blocks. *Macromolecules* **2023**, *56* (15), 5792-5802.
10. Koltzenburg, S.; Maskos, M.; Nuyken, O.; Mülhaupt, R., *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*. Springer: 2014.
11. Kalita, U.; Parameswaran, B.; Singha, N. K., Thermoplastic Elastomers. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, pp 1-39.
12. Langlais, M.; Baulu, N.; Dronet, S.; Dire, C.; Jean-Baptiste-dit-Dominique, F.; Albertini, D.; D'Agosto, F.; Montarnal, D.; Boisson, C., Multiblock Copolymers Based on Highly Crystalline Polyethylene and Soft Poly(ethylene-b-butadiene) Segments: Towards Polyolefin Thermoplastic Elastomers. *Angew Chem Int Edit* **2023**, *62* (41), e202310437.
13. Ntetsikas, K.; Ladelta, V.; Bhaumik, S.; Hadjichristidis, N., Quo Vadis Carbanionic Polymerization? *Acs Polym Au* **2023**, *3* (2), 158-181.

14. Kalita, U.; Samanta, S.; Banerjee, S. L.; Das, N. C.; Singha, N. K., Biobased Thermoplastic Elastomer Based on an SMS Triblock Copolymer Prepared via RAFT Polymerization in Aqueous Medium. *Macromolecules* **2021**, *54* (3), 1478-1488.
15. Wahlen, C.; Frey, H., Anionic Polymerization of Terpene Monomers: New Options for Bio-Based Thermoplastic Elastomers. *Macromolecules* **2021**, *54* (16), 7323-7336.
16. Jeong, H.; Hong, S. J.; Yuk, J. S.; Lee, H.; Koo, H.; Park, S. H.; Shin, J., Renewable and Degradable Triblock Copolymers Produced via Metal-Free Polymerizations: From Low Sticky Pressure-Sensitive Adhesive to Soft Superelastomer. *Acs Sustain Chem Eng* **2023**, *11* (12), 4871-4884.
17. von Tiedemann, P.; Yan, J. Q.; Barent, R. D.; Spontak, R. J.; Floudas, G.; Frey, H.; Register, R. A., Tapered Multiblock Star Copolymers: Synthesis, Selective Hydrogenation, and Properties. *Macromolecules* **2020**, *53* (11), 4422-4434.
18. Tong, J. D.; Leclère, P.; Rasmont, A.; Brédas, J. L.; Lazzaroni, R.; Jérôme, R., Morphology and rheology of poly(methyl methacrylate)-b-poly(isooctyl acrylate)-b-poly(methyl methacrylate) triblock copolymers, and potential as thermoplastic elastomers. *Macromol Chem Phys* **2000**, *201* (12), 1250-1258.
19. Tong, J. D.; Jerome, R., Synthesis of poly(methyl methacrylate)-b-poly(n-butyl acrylate)-b-poly(methyl methacrylate) triblocks and their potential as thermoplastic elastomers. *Polymer* **2000**, *41* (7), 2499-2510.
20. Tang, P.; Wang, Z.; Wen, C.; Yin, C.; Xing, Y.; Tai, H.; Jiang, F., Sustainable Multiblock Copolymer Elastomers Derived from Lignin with Tunable Performance toward Strong Adhesives and UV-Shielding Materials. *Acs Sustain Chem Eng* **2023**, *11* (32), 11790-11798.
21. Weidisch, R.; Gido, S. P.; Uhrig, D.; Iatrou, H.; Mays, J.; Hadjichristidis, N., Tetrafunctional multigraft copolymers as novel thermoplastic elastomers. *Macromolecules* **2001**, *34* (18), 6333-6337.
22. Goodwin, A.; Wang, W. Y.; Kang, N. G.; Wang, Y. Y.; Hong, K. L.; Mays, J., All-Acrylic Multigraft Copolymers: Effect of Side Chain Molecular Weight and Volume Fraction on Mechanical Behavior. *Ind Eng Chem Res* **2015**, *54* (39), 9566-9576.
23. Han, X.; Zhou, Z.; Gao, J.; Zhao, Y.; Chen, T., Effect of Carbon Nanoparticles Morphology on the Properties of Poly(styrene-b-isoprene-b-styrene) Elastomer Composites. *Polymers-Basel* **2023**, *15* (22), 4415.
24. Vaughn, T. H.; Suter, H. R.; Lundsted, L. G.; Kramer, M. G., Properties of Some Newly Developed Nonionic Detergents. *J Am Oil Chem Soc* **1951**, *28* (7), 294-299.
25. Mai, Y. Y.; Eisenberg, A., Self-assembly of block copolymers. *Chem Soc Rev* **2012**, *41* (18), 5969-5985.
26. Zeng, H.; Roberts, D. A., Recent Progress in Stimuli-Induced Morphology Transformations of Block Copolymer Assemblies. *Aust J Chem* **2022**, *75* (2), 55-64.
27. Hu, S. K.; Yan, J. H.; Yang, G. W.; Ma, C.; Yin, J., Self-Assembled Polymeric Materials: Design, Morphology, and Functional-Oriented Applications. *Macromol Rapid Comm* **2022**, *43* (14), 2100791.
28. Tseng, Y. C.; Chang, H. Y.; Sheng, Y. J.; Tsao, H. K., Atypical vesicles and membranes with monolayer and multilayer structures formed by copolymers with diblock side-chains: nonlamellar structures and curvature-enhanced permeability. *Soft Matter* **2022**, *18* (39), 7559-7568.

29. Ma, S. H.; Hou, Y. S.; Hao, J. L.; Lin, C. C.; Zhao, J. W.; Sui, X., Well-Defined Nanostructures by Block Copolymers and Mass Transport Applications in Energy Conversion. *Polymers-Basel* **2022**, *14* (21), 4568.
30. Bates, F. S.; Fredrickson, G. H., Block copolymers - Designer soft materials. *Phys Today* **1999**, *52* (2), 32-38.
31. Moutsios, I.; Ntetsikas, K.; Manesi, G.-M.; Lontos, G.; Nikitina, E. A.; Chang, C.-Y.; Vidal, L.; Hadjichristidis, N.; Ho, R.-M.; Ivanov, D. A.; Avgeropoulos, A., Defining Morphological Transformations of "Soft Nature" Diblock Viscoelastic Structured Polymers. *Macromolecules* **2023**, *56* (16), 6232-6246.
32. Matsen, M. W., Phase-Behavior of Block-Copolymer Homopolymer Blends. *Macromolecules* **1995**, *28* (17), 5765-5773.
33. Matsen, M. W.; Bates, F. S., Block copolymer microstructures in the intermediate-segregation regime. *J Chem Phys* **1997**, *106* (6), 2436-2448.
34. Siddique, S. K.; Sadek, H.; Lee, T.-L.; Manesi, G.-M.; Avgeropoulos, A.; Wang, C.-W.; Lee, C.-C.; Thomas, E. L.; Ho, R.-M., Topological Effect on Mechanical Properties of Self-Assembled Block Copolymer. *Giant* **2023**, *17*, 100205.
35. Reddy, A.; Feng, X.; Thomas, E. L.; Grason, G. M., Block Copolymers beneath the Surface: Measuring and Modeling Complex Morphology at the Subdomain Scale. *Macromolecules* **2021**, *54* (20), 9223-9257.
36. Xiang, L. X.; Li, Q.; Li, C.; Yang, Q. Q.; Xu, F. G.; Mai, Y. Y., Block Copolymer Self-Assembly Directed Synthesis of Porous Materials with Ordered Bicontinuous Structures and Their Potential Applications. *Adv Mater* **2023**, *35* (5), 2207684.
37. Hou, L.; Xu, Z. W.; Dong, Q. S.; Shi, A. C.; Li, W. H., Stabilizing DG, DD, and DP Bicontinuous Network Phases in Pure AB-Type Block Copolymers beyond Relieving Packing Frustration. *Macromolecules* **2024**, *57*, 2165-2175.
38. 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.
39. Thomas, E. L.; Alward, D. B.; Kinning, D. J.; Martin, D. C.; Handlin, D. L.; Fetters, L. J., Ordered Bicontinuous Double-Diamond Structure of Star Block Copolymers - a New Equilibrium Microdomain Morphology. *Macromolecules* **1986**, *19* (8), 2197-2202.
40. Likhtman, A. E.; Semenov, A. N., Theory of microphase separation in block copolymer/homopolymer mixtures. *Macromolecules* **1997**, *30* (23), 7273-7278.
41. Park, S. J.; Bates, F. S.; Dorfman, K. D., Single gyroid in H-shaped block copolymers. *Physical Review Materials* **2023**, *7* (10), 105601.
42. Lee, H.; Kwon, S.; Min, J.; Jin, S.-M.; Hwang, J. H.; Lee, E.; Lee, W. B.; Park, M. J., Thermodynamically stable plumber's nightmare structures in block copolymers. *Science* **2024**, *383* (6678), 70-76.
43. Ntetsikas, K.; Moschovas, D.; Zapsas, G.; Moutsios, I.; Tsitoni, K.; Manesi, G.-M.; Nabiullin, A. F.; Hadjichristidis, N.; Ivanov, D. A.; Avgeropoulos, A., Synthesis, characterization and self-assembly

- of linear and miktoarm star copolymers of exclusively immiscible polydienes. *Polym Chem-Uk* **2021**, *12* (18), 2712-2721.
44. Gavrilov, A. A.; Chertovich, A. V., Polymerization-Induced Microphase Separation with Long-Range Order in Melts of Gradient Copolymers. *Polymers-Basel* **2020**, *12* (11), 2637.
45. Zhang, T. R.; Wang, N.; Riggelman, R. A., Failure and Mechanical Properties of Glassy Diblock Copolymer Thin Films. *Macromolecules* **2022**, *55* (24), 10880-10890.
46. Karatasos, K.; Anastasiadis, S. H.; Pakula, T.; Watanabe, H., On the loops-to-bridges ratio in ordered triblock copolymers: An investigation by dielectric relaxation spectroscopy and computer simulations. *Macromolecules* **2000**, *33* (2), 523-541.
47. Steube, M.; Johann, T.; Barent, R. D.; Mueller, A. H. E.; Frey, H., Rational design of tapered multiblock copolymers for thermoplastic elastomers. *Prog Polym Sci* **2022**, *124*, 101488.
48. Spencer, R. K. W.; Matsen, M. W., Domain Bridging in Thermoplastic Elastomers of Star Block Copolymer. *Macromolecules* **2017**, *50* (4), 1681-1687.
49. Matsen, M. W.; Schick, M., Lamellar Phase of a Symmetrical Triblock Copolymer. *Macromolecules* **1994**, *27* (1), 187-192.
50. Watanabe, H., Slow Dielectric-Relaxation of a Styrene-Isoprene-Styrene Triblock Copolymer with Dipole Inversion in the Middle Block - a Challenge to a Loop-Bridge Problem. *Macromolecules* **1995**, *28* (14), 5006-5011.
51. Xu, Z. W.; Li, W. H., Control the Self-assembly of Block Copolymers by Tailoring the Packing Frustration. *Chinese J Chem* **2022**, *40* (9), 1083-1090.
52. Semenov, A. N., Contribution to the Theory of Microphase Layering in Block-Copolymer Melts. *Zh Eksp Teor Fiz+* **1985**, *88* (4), 1242-1256.
53. Angelopoulou, P. P.; Stathouraki, M. M.; Keum, J. K.; Hong, K. L.; Avgeropoulos, A.; Sakellariou, G., Synthesis and morphological characterization of linear and miktoarm star poly(solketal methacrylate)-block-polystyrene copolymers. *Eur Polym J* **2023**, *190*, 111995.
54. Leibler, L., Theory of Microphase Separation in Block Co-Polymers. *Macromolecules* **1980**, *13* (6), 1602-1617.
55. Matsen, M. W., Effect of Architecture on the Phase Behavior of AB-Type Block Copolymer Melts. *Macromolecules* **2012**, *45* (4), 2161-2165.
56. Helfand, E., Block Copolymer Theory .3. Statistical-Mechanics of Microdomain Structure. *Macromolecules* **1975**, *8* (4), 552-556.
57. Edwards, S. F., Statistical Mechanics of Polymers with Excluded Volume. *P Phys Soc Lond* **1965**, *85* (546p), 613-624.
58. Khandpur, A. K.; Forster, 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.
59. Russell, T. P.; Hjelm, R. P.; Seeger, P. A., Temperature-Dependence of the Interaction Parameter of Polystyrene and Poly(Methyl Methacrylate). *Macromolecules* **1990**, *23* (3), 890-893.
60. Zhao, B.; Brittain, W. J.; Zhou, W. S.; Cheng, S. Z. D., AFM study of tethered polystyrene-b-poly(methyl methacrylate) and polystyrene-b-poly(methyl acrylate) brushes on flat silicate substrates. *Macromolecules* **2000**, *33* (23), 8821-8827.

61. 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*, 110059.
62. Lin, Z. D.; Nabae, Y.; Hayakawa, T., Control of microphase-separated structures by tuning the functional groups and the degree of modification for a single block copolymer. *Polym Chem-Uk* **2023**, *14* (17), 2045-2053.
63. Bailey, T. S.; Hardy, C. M.; Epps, T. H.; Bates, F. S., A noncubic triply periodic network morphology in poly(isoprene-b-styrene-b-ethylene oxide) triblock copolymers. *Macromolecules* **2002**, *35* (18), 7007-7017.
64. Yamada, K.; Nonomura, M.; Ohta, T., Fddd structure in AB-type diblock copolymers. *J Phys-Condens Mat* **2006**, *18* (32), L421-L427.
65. Takenaka, M.; Wakada, T.; Akasaka, S.; Nishitsuji, S.; Saijo, K.; Shimizu, H.; Kim, M. I.; Hasegawa, H., Orthorhombic Fddd network in diblock copolymer melts. *Macromolecules* **2007**, *40* (13), 4399-4402.
66. Frank, F. C.; Kasper, J. S., Complex Alloy Structures Regarded as Sphere Packings .1. Definitions and Basic Principles. *Acta Crystallogr* **1958**, *11* (3), 184-190.
67. Frank, F. C.; Kasper, J. S., Complex Alloy Structures Regarded as Sphere Packing .2. Analysis and Classification of Representative Structures. *Acta Crystallogr* **1959**, *12* (7), 483-499.
68. Xie, N.; Li, W. H.; Qiu, F.; Shi, A. C.,  $\sigma$  Phase Formed in Conformationally Asymmetric AB-Type Block Copolymers. *Acs Macro Lett* **2014**, *3* (9), 906-910.
69. Bates, F. S.; Hillmyer, M. A.; Lodge, T. P.; Bates, C. M.; Delaney, K. T.; Fredrickson, G. H., Multiblock Polymers: Panacea or Pandora's Box? *Science* **2012**, *336* (6080), 434-440.
70. Haenelt, T. G.; Abetz, C.; Abetz, V., Four-Phase Morphologies in Blends of ABC and BAC Triblock Terpolymers. *Macromol Chem Physic* **2018**, *219* (1), 1700241.
71. Olszowska, V.; Hund, M.; Kuntermann, V.; Scherdel, S.; Tsarkova, L.; Boker, A., Electric Field Alignment of a Block Copolymer Nanopattern: Direct Observation of the Microscopic Mechanism. *Acs Nano* **2009**, *3* (5), 1091-1096.
72. Gido, S. P.; Gunther, J.; Thomas, E. L.; Hoffman, D., Lamellar Diblock Copolymer Grain-Boundary Morphology .1. Twist Boundary Characterization. *Macromolecules* **1993**, *26* (17), 4506-4520.
73. Gido, S. P.; Thomas, E. L., Lamellar Diblock Copolymer Grain-Boundary Morphology .4. Tilt Boundaries. *Macromolecules* **1994**, *27* (21), 6137-6144.
74. Gido, S. P.; Thomas, E. L., Lamellar Diblock Copolymer Grain-Boundary Morphology .2. Scherk Twist Boundary Energy Calculations. *Macromolecules* **1994**, *27* (3), 849-861.
75. Gido, S. P.; Thomas, E. L., Lamellar diblock copolymer grain boundary morphology .3. Helicoid section twist boundary energy. *Macromolecules* **1997**, *30* (13), 3739-3746.
76. Jiao, Y.; Wang, J.; Tian, W. D.; Chen, K., Configuration and dynamics of a self-propelled diblock copolymer chain. *Soft Matter* **2023**, *19* (29), 5468-5476.
77. Burger, J.; Kunnathully, V. S.; Kool, D.; Lindner, J. K. N.; Brassat, K., Characterisation of the PS-PMMA Interfaces in Microphase Separated Block Copolymer Thin Films by Analytical (S)TEM. *Nanomaterials-Basel* **2020**, *10* (1), 141.

78. Xu, X. Y.; Gao, Y. T.; Wang, Y. Y.; Zhou, Y. S.; Xiong, B. J.; Zhu, J. T., Surfactant Mediated Microphase Separation in Miscible Block Copolymer of Poly(4-vinyl pyridine-b-hydroxybutylacrylate). *Chinese J Polym Sci* **2023**, *41* (6), 897-904.
79. Bennett, T. M.; Jack, K. S.; Thurecht, K. J.; Blakey, I., Perturbation of the Experimental Phase Diagram of a Diblock Copolymer by Blending with an Ionic Liquid. *Macromolecules* **2016**, *49* (1), 205-214.
80. Matsen, M. W., Stabilizing New Morphologies by Blending Homopolymer with Block-Copolymer. *Phys Rev Lett* **1995**, *74* (21), 4225-4228.
81. Xie, J.; Shi, A.-C., Theory of Complex Spherical Packing Phases in Diblock Copolymer/Homopolymer Blends. *Macromolecules* **2023**, *56* (24), 10296-10312.
82. Doerk, G. S.; Yager, K. G., Diversifying self-assembled phases in block copolymer thin films via blending. *Physical Review Materials* **2023**, *7* (12), 120301.
83. Kane, L.; Norman, D. A.; White, S. A.; Matsen, M. W.; Satkowski, M. M.; Smith, S. D.; Spontak, R. J., Molecular, nanostructural and mechanical characteristics of lamellar triblock copolymer blends: Effects of molecular weight and constraint. *Macromol Rapid Comm* **2001**, *22* (5), 281-296.
84. Hashimoto, T.; Tanaka, H.; Hasegawa, H., Ordered Structure in Mixtures of a Block Copolymer and Homopolymers .2. Effects of Molecular-Weights of Homopolymers. *Macromolecules* **1990**, *23* (20), 4378-4386.
85. Hashimoto, T.; Yamasaki, K.; Koizumi, S.; Hasegawa, H., Ordered Structure in Blends of Block Copolymers .1. Miscibility Criterion for Lamellar Block Copolymers. *Macromolecules* **1993**, *26* (11), 2895-2904.
86. Steube, M.; Plank, M.; Gallei, M.; Frey, H.; Floudas, G., Building Bridges by Blending: Morphology and Mechanical Properties of Binary Tapered Diblock/Multiblock Copolymer Blends. *Macromol Chem Physic* **2021**, *222* (4), 2000373.
87. Yamaguchi, D.; Takenaka, M.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T., Macro- and microphase transitions in binary blends of block copolymers with complementarily asymmetric compositions. *Macromolecules* **2001**, *34* (6), 1707-1719.
88. Liu, M. J.; Qiang, Y. C.; Li, W. H.; Qiu, F.; Shi, A. C., Stabilizing the Frank-Kasper Phases via Binary Blends of AB Diblock Copolymers. *Acs Macro Lett* **2016**, *5* (10), 1167-1171.
89. Court, F.; Hashimoto, T., Morphological studies of binary mixtures of block copolymers. 2. Chain organization of long and short blocks in lamellar microdomains and its effect on domain size and stability. *Macromolecules* **2002**, *35* (7), 2566-2575.
90. Widin, J. M.; Schmitt, A. K.; Im, K.; Schmitt, A. L.; Mahanthappa, M. K., Polydispersity-Induced Stabilization of a Disordered Bicontinuous Morphology in ABA Triblock Copolymers. *Macromolecules* **2010**, *43* (19), 7913-7915.
91. Hashimoto, T.; Koizumi, S.; Hasegawa, H., Ordered Structure in Blends of Block Copolymers.2.Self-Assembly for Immiscible Lamella-Forming Copolymers. *Macromolecules* **1994**, *27* (6), 1562-1570.
92. Matsen, M. W., Polydispersity-induced macrophase separation in diblock copolymer melts. *Phys Rev Lett* **2007**, *99* (14), 148304.
93. Lynd, N. A.; Hillmyer, M. A., Effects of polydispersity on the order-disorder transition in block copolymer melts. *Macromolecules* **2007**, *40* (22), 8050-8055.

94. Lynd, N. A.; Hillmyer, M. A., Influence of polydispersity on the self-assembly of diblock copolymers. *Macromolecules* **2005**, *38* (21), 8803-8810.
95. Widin, J. M.; Schmitt, A. K.; Schmitt, A. L.; Im, K.; Mahanthappa, M. K., Unexpected Consequences of Block Polydispersity on the Self-Assembly of ABA Triblock Copolymers. *J Am Chem Soc* **2012**, *134* (8), 3834-3844.
96. Kim, K.; Arora, A.; Lewis, R. M.; Liu, M. J.; Li, W. H.; Shi, A. C.; Dorfman, K. D.; Bates, F. S., Origins of low-symmetry phases in asymmetric diblock copolymer melts. *P Natl Acad Sci USA* **2018**, *115* (5), 847-854.
97. Deng, Y. H.; Sun, H.; Hu, X. P.; Wang, K. Q.; Long, C. J.; Yu, F.; Chen, Z. R., Enhanced Performance of Polybutadiene/Polyisoprene (PB/PI) Blend with Asymmetric PB-b-PI Diblock Copolymers. *Macromolecules* **2023**, *56* (15), 5754-5764.
98. Chen, Z.; Steinmetz, C.; Hu, M. Q.; Coughlin, E. B.; Wang, H. Y.; Heller, W. T.; Bras, W.; Russell, T. P., Star Block Copolymers at Homopolymer Interfaces: Conformation and Compatibilization. *Macromolecules* **2023**, *56* (20), 8308-8322.
99. Self, J. L.; Zervoudakis, A. J.; Peng, X. Y.; Lenart, W. R.; Macosko, C. W.; Ellison, C. J., Linear, Graft, and Beyond: Multiblock Copolymers as Next-Generation Compatibilizers. *Jacs Au* **2022**, *2* (2), 310-321.
100. Song, D. P.; Li, C.; Colella, N. S.; Lu, X. M.; Lee, J. H.; Watkins, J. J., Thermally Tunable Metallodielectric Photonic Crystals from the Self-Assembly of Brush Block Copolymers and Gold Nanoparticles. *Adv Opt Mater* **2015**, *3* (9), 1169-1175.
101. Appold, M.; Gallei, M., Bio-Inspired Structural Colors Based on Linear Ultrahigh Molecular Weight Block Copolymers. *Acs Appl Polym Mater* **2019**, *1* (2), 239-250.
102. Bockstaller, M.; Kolb, R.; Thomas, E. L., Metallodielectric photonic crystals based on diblock copolymers. *Adv Mater* **2001**, *13* (23), 1783-1786.
103. Kang, S.; Ryu, D.; Ringe, E.; Hickey, R. J.; Park, S. J., Nanoparticle-Induced Self-Assembly of Block Copolymers into Nanoporous Films at the Air-Water Interface. *Acs Nano* **2020**, *14* (9), 12203-12209.
104. Huh, J.; Ginzburg, V. V.; Balazs, A. C., Thermodynamic behavior of particle/diblock copolymer mixtures: Simulation and theory. *Macromolecules* **2000**, *33* (21), 8085-8096.
105. Halevi, A.; Halivni, S.; Oded, M.; Muller, A. H. E.; Banin, U.; Shenhar, R., Co-Assembly of A-B Diblock Copolymers with B'-type Nanoparticles in Thin Films: Effect of Copolymer Composition and Nanoparticle Shape. *Macromolecules* **2014**, *47* (9), 3022-3032.
106. Park, M. J.; Char, K.; Park, J.; Hyeon, T., Effect of the Casting Solvent on the Morphology of Poly(styrene-b-isoprene) Diblock Copolymer/Magnetic Nanoparticle Mixtures. *Langmuir* **2006**, *22* (4), 1375-1378.
107. Lo, C. T.; Lee, B.; Pol, V. G.; Rago, N. L. D.; Seifert, S.; Winans, R. E.; Thiyagarajan, P., Effect of molecular properties of block copolymers and nanoparticles on the morphology of self-assembled bulk nanocomposites. *Macromolecules* **2007**, *40* (23), 8302-8310.
108. Yeh, S. W.; Wei, K. H.; Sun, Y. S.; Jeng, U. S.; Liang, K. S., CdS nanoparticles induce a morphological transformation of poly(styrene-b-4-vinylpyridine) from hexagonally packed cylinders to a lamellar structure. *Macromolecules* **2005**, *38* (15), 6559-6565.

109. Peponi, L.; Tercjak, A.; Torre, L.; Kenny, J. M.; Mondragon, I., Morphological analysis of self-assembled SIS block copolymer matrices containing silver nanoparticles. *Composites Science and Technology* **2008**, *68* (7), 1631-1636.
110. Moutsios, I.; Manesi, G.-M.; Tselekidou, D.; Maryasevskaya, A. V.; Rosenthal, M.; Gioti, M.; Ivanov, D. A.; Avgeropoulos, A., Structural and optical properties of hybrid materials derived from gold nanoparticles in different polystyrene (PS)-b-poly(4-vinylpyridine) (P4VP) matrices. *Eur Polym J* **2023**, *203*, 112668.
111. Diaz, J.; Pinna, M.; Breen, C.; Zvelindovsky, A.; Pagonabarraga, I., Block Copolymer Nanocomposites under Confinement: Effect on Frustrated Phases. *Macromolecules* **2023**, *56* (13), 5010-5021.
112. Sarkar, B.; Alexandridis, P., Block copolymer-nanoparticle composites: Structure, functional properties, and processing. *Prog Polym Sci* **2015**, *40*, 33-62.
113. Kim, B. J.; Chiu, J. J.; Yi, G. R.; Pine, D. J.; Kramer, E. J., Nanoparticle-induced phase transitions in diblock-copolymer films. *Adv Mater* **2005**, *17* (21), 2618-2622.
114. Hammond, M. R.; Dietsch, H.; Pravaz, O.; Schurtenberger, P., Mutual Alignment of Block Copolymer-Magnetic Nanoparticle Composites in a Magnetic Field. *Macromolecules* **2010**, *43* (20), 8340-8343.
115. Ma, L.; Huang, H. J.; Ercius, P.; Alexander-Katz, A.; Xu, T., Symmetry-Breaking and Self-Sorting in Block Copolymer-Based Multicomponent Nanocomposites. *ACS Nano* **2022**, *16* (6), 9368-9377.
116. Chang, C. C.; Lo, C. T., Effect of Particles on the Structure of Solvent-Annealed Block Copolymer/Nanoparticle Composite Thin Film. *J Phys Chem B* **2011**, *115* (11), 2485-2493.
117. Chiu, J. J.; Kim, B. J.; Kramer, E. J.; Pine, D. J., Control of nanoparticle location in block copolymers. *J Am Chem Soc* **2005**, *127* (14), 5036-5037.
118. Lee, J. Y.; Thompson, R. B.; Jasnow, D.; Balazs, A. C., Entropically driven formation of hierarchically ordered nanocomposites. *Phys Rev Lett* **2002**, *89* (15), 155503.
119. Bockstaller, M. R.; Lapetnikov, Y.; Margel, S.; Thomas, E. L., Size-selective organization of enthalpic compatibilized nanocrystals in ternary block copolymer/particle mixtures. *J Am Chem Soc* **2003**, *125* (18), 5276-5277.
120. Kim, J.; Green, P. F., Directed Assembly of Nanoparticles in Block Copolymer Thin Films Role of Defects. *Macromolecules* **2010**, *43* (24), 10452-10456.
121. Matsen, M. W.; Thompson, R. B., Particle distributions in a block copolymer nanocomposite. *Macromolecules* **2008**, *41* (5), 1853-1860.
122. Yao, Y.; Metwalli, E.; Moulin, J. F.; Su, B.; Opel, M.; Muller-Buschbaum, P., Self-Assembly of Diblock Copolymer-Maghemite Nanoparticle Hybrid Thin Films. *ACS Appl Mater Inter* **2014**, *6* (20), 18152-18162.
123. Konefal, M.; Cernoch, P.; Patsula, V.; Pavlova, E.; Dybal, J.; Zaleski, K.; Zhigunov, A., Enhanced Ordering of Block Copolymer Thin Films upon Addition of Magnetic Nanoparticles. *ACS Appl Mater Inter* **2021**, *13* (7), 9195-9205.
124. Koski, J.; Hagberg, B.; Riggleman, R. A., Attraction of Nanoparticles to Tilt Grain Boundaries in Block Copolymers. *Macromol Chem Phys* **2016**, *217* (3), 509-518.
125. Haryono, A.; Binder, W. H., Controlled arrangement of nanoparticle arrays in block-copolymer domains. *Small* **2006**, *2* (5), 600-611.

126. Li, Z.; Sai, H.; Warren, S. C.; Kamperman, M.; Arora, H.; Gruner, S. M.; Wiesner, U., Metal Nanoparticle–Block Copolymer Composite Assembly and Disassembly. *Chem Mater* **2009**, *21* (23), 5578-5584.
127. Kao, J.; Thorkelsson, K.; Bai, P.; Rancatore, B. J.; Xu, T., Toward functional nanocomposites: taking the best of nanoparticles, polymers, and small molecules. *Chem Soc Rev* **2013**, *42* (7), 2654-2678.
128. Kim, B. J.; Bang, J.; Hawker, C. J.; Chiu, J. J.; Pine, D. J.; Jang, S. G.; Yang, S. M.; Kramer, E. J., Creating surfactant nanoparticles for block copolymer composites through surface chemistry. *Langmuir* **2007**, *23* (25), 12693-12703.
129. Aldakheel, F.; Ntetsikas, K.; Yudhanto, A.; Lubineau, G.; Hadjichristidis, N., In Situ Formation of Silica Nanoparticles Decorated with Well-Defined Homopolymers and Block Copolymers. *Acs Appl Polym Mater* **2023**, *5* (6), 4244-4255.
130. Dai, Q.; Berman, D.; Virwani, K.; Frommer, J.; Jubert, P. O.; Lam, M.; Topuria, T.; Imano, W.; Nelson, A., Self-Assembled Ferrimagnet Polymer-Composites for Magnetic Recording Media. *Nano Lett* **2010**, *10* (8), 3216-3221.
131. Lin, Y.; Daga, V. K.; Anderson, E. R.; Gido, S. P.; Watkins, J. J., Nanoparticle-Driven Assembly of Block Copolymers: A Simple Route to Ordered Hybrid Materials. *J Am Chem Soc* **2011**, *133* (17), 6513-6516.
132. Ploshnik, E.; Langner, K. M.; Halevi, A.; Ben-Lulu, M.; Muller, A. H. E.; Fraaije, J. G. E. M.; Sevink, G. J. A.; Shenhar, R., Hierarchical Structuring in Block Copolymer Nanocomposites through Two Phase-Separation Processes Operating on Different Time Scales. *Adv Funct Mater* **2013**, *23* (34), 4215-4226.
133. Cao, W.; Yin, S. S.; Bitsch, M.; Liang, S. Z.; Plank, M.; Opel, M.; Scheel, M. A.; Gallei, M.; Janka, O.; Schwartzkopf, M.; Roth, S. V.; Muller-Buschbaum, P., In Situ Study of FePt Nanoparticles-Induced Morphology Development during Printing of Magnetic Hybrid Diblock Copolymer Films. *Adv Funct Mater* **2022**, *32* (4), 2107667.
134. Darling, S. B.; Yufa, N. A.; Cisse, A. L.; Bader, S. D.; Sibener, S. J., Self-organization of FePt nanoparticles on photochemically modified diblock copolymer templates. *Adv Mater* **2005**, *17* (20), 2446-2450.
135. Misner, M. J.; Skaff, H.; Emrick, T.; Russell, T. P., Directed deposition of nanoparticles using diblock copolymer templates. *Adv Mater* **2003**, *15* (3), 221-224.
136. Hirao, A.; Goseki, R.; Ishizone, T., Advances in Living Anionic Polymerization: From Functional Monomers, Polymerization Systems, to Macromolecular Architectures. *Macromolecules* **2014**, *47* (6), 1883-1905.
137. Schlenk, W.; Appenrodt, J.; Michael, A.; Thal, A., Über Metalladditionen an mehrfache Bindungen. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1914**, *47* (1), 473-490.
138. Staudinger, H., Über Polymerisation. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1920**, *53* (6), 1073-1085.
139. Ziegler, K.; Bähr, K., Über den vermutlichen Mechanismus der Polymerisationen durch Alkalimetalle (Vorläufige Mitteilung). *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1928**, *61* (2), 253-263.

140. Hibbert, H.; Perry, S. Z., The Nature of the Mechanism of Polymerization. *Canadian Journal of Research* **1933**, 8 (1), 102-102.
141. Abkin, A.; Medvedev, S., On the kinetics of the polymerisation of 1,3 butadiene in the presence of metallic sodium. *T Faraday Soc* **1936**, 32 (0), 286-295.
142. Szwarc, M.; Levy, M.; Milkovich, R., Polymerization Initiated by Electron Transfer to Monomer - a New Method of Formation of Block Polymers. *J Am Chem Soc* **1956**, 78 (11), 2656-2657.
143. Szwarc, M., Living Polymers. *Nature* **1956**, 178 (4543), 1168-1169.
144. Cooper, W.; Vaughan, G., Recent developments in the polymerization of conjugated dienes. *Prog Polym Sci* **1967**, 1, 91-160.
145. Pitsikalis, M., Ionic Polymerization. In *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Elsevier: 2013.
146. Hsieh, H. L.; Glaze, W. H., Kinetics of Alkylolithium Initiated Polymerizations. *Rubber Chem Technol* **1970**, 43 (1), 22-73.
147. 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. *Angew Chem Int Edit* **2013**, 52 (47), 12439-12442.
148. Hirao, A.; Takenaka, K., Nonpolar Monomers: Styrene and 1,3 Butadiene Derivatives. In *Anionic polymerization : principles, practice, strength, consequences and applications*, Hadjichristidis, N.; Hirao, A., Eds. Springer: Tokyo, 2015; pp 61 - 126.
149. Bywater, S.; Lachance, P.; Worsfold, D. J., C-13 Nuclear Magnetic-Resonance Studies of Organo Alkali-Metal Compounds - Models of Polymerization Systems. *J Phys Chem-Us* **1975**, 79 (20), 2148-2153.
150. Lewis, H. L.; Brown, T. L., Association of Alkylolithium Compounds in Hydrocarbon Media - Alkylolithium - Base Interactions. *J Am Chem Soc* **1970**, 92 (15), 4664-4670.
151. Matsuda, Y.; Sato, T.; Oishi, Y.; Watanabe, H., Association of polybutadiene living anions in cyclohexane. *J Polym Sci Pol Phys* **2005**, 43 (12), 1401-1407.
152. Niu, A. Z.; Stellbrink, J.; Allgaier, J.; Willner, L.; Richter, D.; Koenig, B. W.; Gondorf, M.; Willbold, S.; Fetters, L. J.; May, R. P., A new view of the anionic diene polymerization mechanism. *Macromol Symp* **2004**, 215, 1-15.
153. Hsieh, H. L., Kinetics of Polymerization of Butadiene Isoprene and Styrene with Alkylolithiums .2. Rate of Initiation. *J Polym Sci Part A* **1965**, 3 (1pa), 163-172.
154. Luhmann, N.; Niu, A.; Allgaier, J.; Stellbrink, J.; Zorn, R.; Linnolahti, M.; Willbold, S.; Koenig, B. W.; Grillo, I.; Richter, D.; Fetters, L. J., The Initiation Mechanism of Butadiene Polymerization in Aliphatic Hydrocarbons: A Full Mechanistic Approach. *Macromolecules* **2016**, 49 (15), 5397-5406.
155. Worsfold, D. J.; Bywater, S., Anionic Polymerization of Isoprene. *Can J Chem* **1964**, 42 (12), 2884-2892.
156. Hsieh, H. L., Kinetics of Polymerization of Butadiene Isoprene and Styrene with Alkylolithiums .I. Rate of Polymerization. *J Polym Sci Part A* **1965**, 3 (1pa), 153-161.
157. Bywater, S.; Worsfold, D. J., Alkylolithium Anionic Polymerization Initiators in Hydrocarbon Solvents. *J Organomet Chem* **1967**, 10 (1), 1-6.

158. Worsfold, D. J.; Bywater, S., Anionic Polymerization of Styrene. *Can J Chem* **1960**, *38* (10), 1891-1900.
159. Johnson, A. F.; Worsfold, D. J., Anionic Polymerization of Butadiene and Styrene. *J Polym Sci Part A* **1965**, *3* (2pa), 449-455.
160. Young, R. N.; Quirk, R. P.; Fetters, L. J., Anionic Polymerizations of Non-Polar Monomers Involving Lithium. *Adv Polym Sci* **1984**, *56*, 1-90.
161. Guyot, A.; Vialle, J., Isoprene Polymerization by Butyllithium in Cyclohexane .2. Propagation Reaction. *J Macromol Sci Chem* **1970**, *A 4* (1), 107-125.
162. Hsieh, H. L., Kinetics of Polymerization of Butadiene Isoprene and Styrene with Alkylolithiums .3. Rate of Propagation. *J Polym Sci Part A* **1965**, *3* (1pa), 173-180.
163. Leibig, D.; Morsbach, J.; Grune, E.; Herzberger, J.; Müller, A. H. E.; Frey, H., Die lebende anionische Polymerisation. *Chemie in unserer Zeit* **2017**, *51* (4), 254-263.
164. van Beylen, M.; Bywater, S.; Smets, G.; Szwarc, M.; Worsfold, D. J., Developments in Anionic-Polymerization - a Critical-Review. *Adv Polym Sci* **1988**, *86*, 87-143.
165. Fetters, L. J.; Morton, M., Resolution of State of Association of Poly(Dienyl)Lithium Chain Ends in Hydrocarbon Solvents. *Macromolecules* **1974**, *7* (5), 552-559.
166. Worsfold, D. J.; Bywater, S., Degree of Association of Polystyryllithium, Polyisoprenyllithium, and Polybutadienyllithium in Hydrocarbon Solvents. *Macromolecules* **1972**, *5* (4), 393-397.
167. Welch, F. J., The Polymerization of Styrene by n-Butyllithium. *J Am Chem Soc* **1959**, *81* (6), 1345-1348.
168. Ogle, C. A.; Strickler, F. H.; Gordon, B., Reaction of Poly(Styryllithium) with Tetrahydrofuran. *Macromolecules* **1993**, *26* (21), 5803-5805.
169. Stanetty, P.; Mihovilovic, M. D., Half-lives of organolithium reagents in common ethereal solvents. *J Org Chem* **1997**, *62* (5), 1514-1515.
170. Bates, R. B.; Potter, D. E.; Kroposki, L. M., Cycloreversions of Anions from Tetrahydrofurans - Convenient Synthesis of Lithium Enolates of Aldehydes. *J Org Chem* **1972**, *37* (4), 560-562.
171. Maercker, A., Ether Cleavage with Organo-Alkali-Metal Compounds and Alkali-Metals. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1987**, *26* (10), 972-989.
172. Zune, C.; Dubois, P.; Jérôme, R.; Werkhoven, T.; Lugtenburg, J., Anionic synthesis of [1,4-poly(diene)-syndiotactic poly(methyl methacrylate)] diblock copolymers: <sup>7</sup>Li NMR study of the intermediate reaction of lithium poly(diene) anion with 1,1-diphenylethylene. *Macromol Chem Physic* **1999**, *200* (2), 460-467.
173. Köbrich, G.; Baumann, A., Nucleophile Ätherspaltungen durch 1, 1-Diphenylhexyllithium. *Angewandte Chemie* **1973**, *85* (20), 916-918.
174. Walther, A.; Goldmann, A. S.; Yelamanchili, R. S.; Drechsler, M.; Schmalz, H.; Eisenberg, A.; Muller, A. H. E., Multiple morphologies, phase transitions, and cross-linking of crew-cut aggregates of polybutadiene-block-poly(2-vinylpyridine) diblock copolymers. *Macromolecules* **2008**, *41* (9), 3254-3260.

175. Bareuther, J.; Plank, M.; Kuttich, B.; Kraus, T.; Frey, H.; Gallei, M., Temperature Variation Enables the Design of Biobased Block Copolymers via One-Step Anionic Copolymerization. *Macromol Rapid Comm* **2021**, *42* (8), 2000513.
176. Varshney, S. K.; Zhong, X. F.; Eisenberg, A., Anionic Homopolymerization and Block Copolymerization of 4-Vinylpyridine and Its Investigation by High-Temperature Size-Exclusion Chromatography in N-Methyl-2-Pyrrolidinone. *Macromolecules* **1993**, *26* (4), 701-706.
177. Creutz, S.; Teyssie, P.; Jerome, R., Living anionic homopolymerization and block copolymerization of 4-vinylpyridine at "elevated" temperature and its characterization by size exclusion chromatography. *Macromolecules* **1997**, *30* (1), 1-5.
178. Kozak, R.; Matlengiewicz, M., Influence of Polar Modifiers on Microstructure of Polybutadiene Obtained by Anionic Polymerization. Part 1: Lewis Base (sigma) Amine-Type Polar Modifiers. *Int J Polym Anal Ch* **2015**, *20* (7), 574-588.
179. Bywater, S.; Worsfold, D. J., Anionic Polymerization of Styrene - Effect of Tetrahydrofuran. *Can J Chem* **1962**, *40* (8), 1564-1570.
180. Hesterwerth, D.; Beckelmann, D.; Bandermann, F., Classification of polar additives with respect to their influence on the microstructure in anionic polymerization of butadiene with butyllithium by transition energy measurements. *J Appl Polym Sci* **1999**, *73* (8), 1521-1532.
181. Kozak, R.; Matlengiewicz, M., Influence of Polar Modifiers on Microstructure of Polybutadiene Obtained by Anionic Polymerization. Part 2: Lewis Base (sigma) Amine-Ether and Ether-Type Polar Modifiers. *Int J Polym Anal Ch* **2015**, *20* (7), 602-611.
182. Cazzaniga, L.; Cohen, R. E., Synthesis and Characterization of Isotactic Polystyrene Polybutadiene Block Copolymers. *Macromolecules* **1991**, *24* (21), 5817-5822.
183. Hsieh, H. L.; Wofford, C. F., Alkylolithium and Alkali Metal Tert-Butoxide as Polymerization Initiator. *J Polym Sci A1* **1969**, *7* (2pa1), 449-460.
184. Miertus, S.; Kysel, O.; Majek, P., Quantum-Chemical Study of the Reactivity in Anionic-Polymerization .1. Effect of the Polarity of Medium and Alkali-Metal Cations on the Rate of Propagation Reaction. *Macromolecules* **1979**, *12* (3), 418-421.
185. Goseki, R.; Tanaka, S.; Hirao, A.; Ishizone, T., Living Anionic Polymerization of Divinylbenzene Derivatives. *Kobunshi Ronbunshu* **2015**, *72* (7), 395-409.
186. Hirao, A.; Tanaka, S.; Goseki, R.; Ishizone, T., Living Anionic Polymerization of 1,4-Divinylbenzene. *Macromolecules* **2011**, *44* (12), 4579-4582.
187. Muñoz, M. T.; Urbaneja, C.; Temprado, M.; Mosquera, M. E. G.; Cuenca, T., Lewis acid fragmentation of a lithium aryloxide cage: generation of new heterometallic aluminium-lithium species. *Chem Commun* **2011**, *47* (42), 11757-11759.
188. Hsieh, H. L., Effects of Diethylzinc in Alkylolithium-Initiated Polymerizations. *J Polym Sci Pol Chem* **1976**, *14* (2), 379-386.
189. Hsieh, H. L.; Wang, I. W., Effects of Dibutylmagnesium on Alkylolithium-Initiated Polymerizations. *Macromolecules* **1986**, *19* (2), 299-304.
190. Carlotti, S.; Menoret, S.; Barabanova, A.; Desbois, P.; Deffieux, A., Retarded anionic polymerization: Copolymerization of butadiene and styrene in the presence of alkylolithium and n,s-dibutylmagnesium or triisobutylaluminium derivatives. *Macromol Chem Physic* **2004**, *205* (5), 656-663.

191. Artopoiadis, K.; Miskaki, C.; Manesi, G. M.; Moutsios, I.; Moschovas, D.; Piryazev, A. A.; Karabela, M.; Zafeiropoulos, N. E.; Ivanov, D. A.; Avgeropoulos, A., Thermal and Bulk Properties of Triblock Terpolymers and Modified Derivatives towards Novel Polymer Brushes. *Polymers-Basel* **2023**, *15* (4), 848.
192. Bywater, S.; Worsfold, D. J.; Hollings, G., Structure of Oligomeric Polybutadienyllithium and Polybutadiene. *Macromolecules* **1972**, *5* (4), 389-393.
193. Hsieh, H. L., Microstructures of Polydienes Prepared from Alkylolithium. *J Polym Sci Part A* **1965**, *3* (1pa), 181-190.
194. Margl, P., Mechanisms for anionic butadiene polymerization with alkyl lithium species(1). *Can J Chemistry* **2009**, *87* (7), 891-903.
195. Morton, M.; Rupert, J. R., Factors Affecting the Isomeric Chain Unit Structure in Organo-Lithium Polymerization of Butadiene and Isoprene. *Acs Sym Ser* **1983**, *212*, 283-289.
196. Antkowiak, T. A.; Tate, D. P.; Oberster, A. E.; Halasa, A. F., Temperature and Concentration Effects on Polar-Modified Alkylolithium Polymerizations and Copolymerizations. *J Polym Sci A1* **1972**, *10* (5), 1319-1334.
197. Lopez, J. A. T.; Tapia, J. J. B.; Maldonado, C. M.; Guerrero, L. R., Kinetics of the anionic polymerization of buta-1,3-diene considering different reactivities of the cis, trans and vinyl structural units. *Macromol React Eng* **2008**, *2* (5), 436-451.
198. Rozentsvet, V. A.; Sablina, N. A.; Ulyanova, D. M.; Kostjuk, S. V.; Tolstoy, P. M., Structure of terminal units of polybutadiene synthesized via anionic mechanism. *Polym Bull* **2021**, *79*, 1239-1256.
199. Beckelmann, D.; Bandermann, F., Classification of polar additives with respect to their influence on the microstructure in anionic polymerization of isoprene with butyllithium by transition energy measurements. *J Appl Polym Sci* **1999**, *73* (8), 1533-1547.
200. Korotkov, A. A.; Chesnokova, N. N., Catalytic copolymerization of styrene and 1,3-butadiene (Reprinted from *Vysokomolekulyarnye Soedineniya*, vol 2, pg 365, 1960). *Vysokomol Soedin* **1999**, *41* (12), 1905-1913.
201. Kuntz, I., Copolymerization of 1,3-Butadiene with Styrene by Butyllithium Initiation. *J Polym Sci* **1961**, *54* (160), 569-586.
202. Natalello, A.; Werre, M.; Alkan, A.; Frey, H., Monomer Sequence Distribution Monitoring in Living Carbanionic Copolymerization by Real-Time <sup>1</sup>H NMR Spectroscopy. *Macromolecules* **2013**, *46* (21), 8467-8471.
203. Grune, E.; Bareuther, J.; Blankenburg, J.; Appold, M.; Shaw, L.; Muller, 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-Uk* **2019**, *10* (10), 1213-1220.
204. Quinebèche, S.; Navarro, C.; Gnanou, Y.; Fontanille, M., In situ mid-IR and UV-visible spectroscopies applied to the determination of kinetic parameters in the anionic copolymerization of styrene and isoprene. *Polymer* **2009**, *50* (6), 1351-1357.
205. Worsfold, D. J., Anionic Copolymerization of Styrene and Isoprene in Cyclohexane. *J Polym Sci A1* **1967**, *5* (11pa), 2783-2789.
206. Zhao, Y.; Tanaka, H.; Miyamoto, N.; Koizumi, S.; Hashimoto, T., Combined SANS, SEC, NMR, and UV-Vis Studies of Simultaneous Living Anionic Copolymerization Process: Simultaneous

- Elucidation of Propagating Living Chains at Three Different Length Scales. *Macromolecules* **2009**, *42* (5), 1739-1748.
207. 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 NIR Spectroscopy: Temperature Effects on Monomer Sequence and Morphology. *Macromolecules* **2019**, *52* (23), 9299-9310.
208. Fuchs, D. A. H.; Hubner, H.; Kraus, T.; Niebuur, B. J.; Gallei, M.; Frey, H.; Muller, A. H. E., The effect of THF and the chelating modifier DTHFP on the copolymerisation of beta-myrcene and styrene: kinetics, microstructures, morphologies, and mechanical properties. *Polym Chem-Uk* **2021**, *12* (32), 4632-4642.
209. Lanzi, M.; Paganin, L.; Di-Nicola, F. P.; Trombini, C., Effects of polar additives on the anionic polymerization of 1,3-butadiene and styrene. *J Polym Res* **2015**, *22* (11), 208.
210. Steube, M.; Johann, T.; Hübner, H.; Koch, M.; Dinh, T.; Gallei, M.; Floudas, G.; Frey, H.; Müller, A. H. E., 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.
211. Shaw, L.; Hutchings, L. R., Tales of the unexpected. The non-random statistical copolymerisation of myrcene and styrene in the presence of a polar modifier. *Polym Chem-Uk* **2020**, *11* (44), 7020-7025.
212. Xing, J.-Y.; Li, S.; Shi, R.; Lu, Z.-Y., Fine-Tuning Gradient Copolymers with Diverse and Controlled Microstructure and Mechanical Properties via Monomer Sequence Distribution: An In Silico Study. *Macromolecules* **2023**, *57* (1), 385-395.
213. Staudinger, H.; Klever, H. W., Über die Darstellung von Isopren aus Terpenkohlenwasserstoffen. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1911**, *44* (3), 2212-2215.
214. Wadgaonkar, S. P.; Wagner, M.; Baptista, L. A.; Cortes-Huerto, R.; Frey, H.; Müller, A. H. E., Anionic Polymerization of the Terpene-Based Diene  $\beta$ -Ocimene: Complex Mechanism Due to Stereoisomer Reactivities. *Macromolecules* **2023**, *56* (2), 664-677.
215. Matic, A.; Hess, A.; Schanzenbach, D.; Schlaad, H., Epoxidized 1,4-polymyrcene. *Polym Chem-Uk* **2020**, *11* (7), 1364-1368.
216. Wahlen, C.; Rauschenbach, M.; Blankenburg, J.; Kersten, E.; Ender, C. P.; Frey, H., Myrcenol-Based Monomer for Carbanionic Polymerization: Functional Copolymers with Myrcene and Bio-Based Graft Copolymers. *Macromolecules* **2020**, *53* (20), 9008-9017.
217. Hahn, C.; Wagner, M.; Müller, A. H. E.; Frey, H., MyrDOL, a Protected Dihydroxyfunctional Diene Monomer Derived from  $\beta$ -Myrcene: Functional Polydienes from Renewable Resources via Anionic Polymerization. *Macromolecules* **2022**, *55*, 4046-4055.
218. Dev, A.; Rösler, A.; Schlaad, H., Limonene as a renewable unsaturated hydrocarbon solvent for living anionic polymerization of  $\beta$ -myrcene. *Polym Chem-Uk* **2021**, *12* (21), 3084-3087.
219. Hahn, C.; Göttker-Schnetmann, I.; Tzourtouklis, I.; Wagner, M.; Müller, A. H. E.; Floudas, G.; Mecking, S.; Frey, H., Nopadiene: A Pinene-Derived Cyclic Diene as a Styrene Substitute for Fully Biobased Thermoplastic Elastomers. *J Am Chem Soc* **2023**, *145* (49), 26688-26698.
220. Bolton, J. M.; Hillmyer, M. A.; Hoye, T. R., Sustainable Thermoplastic Elastomers from Terpene-Derived Monomers. *Acs Macro Lett* **2014**, *3* (8), 717-720.

221. 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.
222. Wadgaonkar, S. P.; Wagner, M.; Müller, A. H. E.; Frey, H., Anionic Polymerization of 4-Allyldimethylsilylstyrene: Versatile Polymer Scaffolds for Post-Polymerization Modification. *Macromolecules* **2023**, *56* (3), 1053-1064.
223. Hirao, A.; Kitamura, K.; Takenaka, K.; Nakahama, S., Protection and Polymerization of Functional Monomers .18. Syntheses of Well-Defined Poly(Vinylphenol), Poly[(Vinylphenyl)Methanol], and Poly[2-(Vinylphenyl)Ethanol] by Means of Anionic Living Polymerization of Styrene Derivatives Containing Tert-Butyldimethylsilyl Ethers. *Macromolecules* **1993**, *26* (19), 4995-5003.
224. Quirk, R. P.; Garcés, C.; Collins, S.; Dabney, D.; Wesdemiotis, C.; Dudipala, V., Quantitative analysis and characterization of the products of the model reaction of n-butyllithium with excess 1,1-diphenylethylene: 1,1-Diphenylhexane and 1,1,3,3-tetraphenyloctane. *Polymer* **2012**, *53* (11), 2162-2167.
225. Takahata, K.; Aizawa, N.; Nagao, M.; Uchida, S.; Goseki, R.; Ishizone, T., Living Anionic Addition Reaction of 1,1-Diphenylethylene Derivatives: One-Pot Synthesis of ABC-type Chain-End Sequence-Controlled Polymers. *J Am Chem Soc* **2021**, *143* (30), 11296-11301.
226. 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 Pol Chem* **2019**, *57* (3), 382-394.
227. Kim, H.; Goseki, R.; Ishizone, T., Anionic Self-alternating Polymerization of 1-(4-Vinylphenyl)-1-phenylethylene. *Macromolecules* **2022**, *55*, 8642-8650.
228. Kim, H.; Goseki, R.; Homma, C.; Ishizone, T., Synthesis of Sequence-Controlled Homopolymer via Anionic Self-Alternating and Chemoselective Polymerization of 4-Vinyl-1,1-diphenylethylene Derivatives. *Macromolecules* **2023**, *56* (21), 8796-8805.
229. Quirk, R. P.; Lee, B., Adducts of polymeric organolithiums with 1,1-diphenylethylene. Rates of formation and crossover to styrene and diene monomers. *Macromol Chem Physic* **2003**, *204* (14), 1719-1737.
230. Zhang, J.; Huang, H.; Wei, D. F.; Guan, Y.; Hu, F. Z.; Zheng, A. N.; Xiao, H. N., Further Studies on the Anionic Copolymerization of Styrene and Glycidyl Methacrylate in Toluene. *J Macromol Sci A* **2010**, *47* (6), 626-632.
231. 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.
232. Schottner, S.; Hossain, R.; Ruttiger, C.; Gallei, M., Ferrocene-Modified Block Copolymers for the Preparation of Smart Porous Membranes. *Polymers-Basel* **2017**, *9* (10), 491.
233. Creutz, S.; Teyssie, P.; Jerome, R., Living anionic homo- and block copolymerization of 2-(tert-butylamino) ethyl methacrylate. *J Polym Sci Pol Chem* **1997**, *35* (10), 2035-2040.

234. Fox, T. G.; Garrett, B. S.; Goode, W. E.; Gratch, S.; Kincaid, J. F.; Spell, A.; Stroupe, J. D., Crystalline Polymers of Methyl Methacrylate. *J Am Chem Soc* **1958**, *80* (7), 1768-1769.
235. Yu, J. M.; Dubois, P.; Jerome, R., Poly[poly(isobornyl methacrylate-co-methyl methacrylate) (poly(IBMA-co-MMA))-b-polybutadiene-b-poly(IBMA-co-MMA)] copolymers: Synthesis, morphology, and properties. *Macromolecules* **1997**, *30* (21), 6536-6543.
236. 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-Uk* **2017**, *8* (5), 890-900.
237. Kunkel, D.; Muller, A. H. E.; Janata, M.; Lochmann, L., The Role of Association/Complexation Equilibria in the Anionic-Polymerization of (Meth)Acrylates. *Makromol Chem-M Symp* **1992**, *60*, 315-326.
238. Rodriguez-Delgado, A.; Chen, E. Y. X., Single-site anionic polymerization. Monomeric ester enolaluminate propagator synthesis, molecular structure, and polymerization mechanism. *J Am Chem Soc* **2005**, *127* (3), 961-974.
239. Baskaran, D., Strategic developments in living anionic polymerization of alkyl (meth)acrylates. *Prog Polym Sci* **2003**, *28* (4), 521-581.
240. Janata, M.; Lochmann, L.; Vlcek, P.; Dybal, J.; Muller, A. H. E., Mechanisms and Kinetics of the Anionic-Polymerization of Acrylates .2. Polymerization of Tert-Butyl Acrylate in a Flow Tube Reactor and Effect of Lithium-Chloride and Lithium Tert-Butoxide. *Makromol Chem* **1992**, *193* (1), 101-112.
241. Zune, C.; Jerome, R., Anionic polymerization of methacrylic monomers: characterization of the propagating species. *Prog Polym Sci* **1999**, *24* (5), 631-664.
242. Vlcek, P.; Lochmann, L., Anionic polymerization of (meth)acrylate esters in the presence of stabilizers of active centres. *Prog Polym Sci* **1999**, *24* (6), 793-873.
243. Baskaran, D.; Chakrapani, S.; Sivaram, S., Effect of Chelation of the Lithium Cation on the Anionic-Polymerization of Methyl-Methacrylate Using Organolithium Initiators. *Macromolecules* **1995**, *28* (22), 7315-7317.
244. Lochmann, L.; Rodova, M.; Trekoval, J., Anionic-Polymerization of Methacrylate Esters Initiated with Esters of Alpha-Metalloxyacetic Acids. *J Polym Sci Pol Chem* **1974**, *12* (9), 2091-2094.
245. Yu, J. M.; Dubois, P.; Jerome, R., Synthesis and properties of poly[isobornyl methacrylate (IBMA)-b-butadiene(BD)-b-IBMA] copolymers: New thermoplastic elastomers of a large service temperature range. *Macromolecules* **1996**, *29* (23), 7316-7322.
246. Schmitt, B.; Schlaad, H.; Muller, A. H. E., Mechanism of anionic polymerization of (meth)acrylates in the presence of aluminum alkyls, 6. Polymerization of primary and tertiary acrylates. *Macromolecules* **1998**, *31* (6), 1705-1709.
247. Fayt, R.; Forte, R.; Jacobs, C.; Jerome, R.; Ouhadi, T.; Teyssie, P.; Varshney, S. K., New Initiator System for the Living Anionic-Polymerization of Tert-Alkyl Acrylates. *Macromolecules* **1987**, *20* (6), 1442-1444.
248. Tong, J. D.; Leclere, P.; Doneux, C.; Bredas, J. L.; Lazzaroni, R.; Jerome, R., Synthesis and bulk properties of poly(methyl methacrylate)-b-poly(isooctyl acrylate)-b-poly(methyl methacrylate). *Polymer* **2000**, *41* (12), 4617-4624.

249. Ishizone, T.; Yoshimura, K.; Hirao, A.; Nakahama, S., Controlled anionic polymerization of tert-butyl acrylate with diphenylmethyl anions in the presence of dialkylzinc. *Macromolecules* **1998**, *31* (25), 8706-8712.
250. Klein, J. W.; Lamps, J. P.; Gnanou, Y.; Rempp, P., Synthesis and Characterization of Block Copolymers Containing Poly(Tert-Butyl Acrylate) Blocks. *Polymer* **1991**, *32* (12), 2278-2282.
251. Lochmann, L.; Muller, A. H. E., Equilibria in the Anionic-Polymerization of Methyl-Methacrylate .2. Effect of Lithium Tert-Butoxide on Rate and Equilibrium-Constants. *Makromol Chem* **1990**, *191* (7), 1657-1664.
252. Vlcek, P.; Otoupalova, J.; Sikora, A.; Kriz, J., Anionic-Polymerization of Acrylates .10. Synthesis and Characterization of Block-Copolymers with Acrylate Blocks. *Macromolecules* **1995**, *28* (21), 7262-7265.
253. Bayard, P.; Jerome, R.; Teyssie, P.; Varshney, S.; Wang, J. S., A New Family of Ligated Anionic Initiators for the Living Polymerization of (Meth)Acrylic Esters. *Polym Bull* **1994**, *32* (4), 381-385.
254. Wang, J. S.; Jerome, R.; Bayard, P.; Teyssie, P., Anionic-Polymerization of Acrylic-Monomers .21. Anionic Sequential Polymerization of 2-Ethylhexyl Acrylate and Methyl-Methacrylate. *Macromolecules* **1994**, *27* (18), 4908-4913.
255. Nugay, N.; Nugay, T.; Jerome, R.; Teyssie, P., Anionic polymerization of primary acrylates as promoted by lithium 2-(2-methoxyethoxy) ethoxide. *J Polym Sci Pol Chem* **1997**, *35* (2), 361-369.
256. Kitaura, T.; Kitayama, T., Anionic polymerization of methyl methacrylate with the aid of Lithium trimethylsilanolate (MeSiOLi) -: Superior control of isotacticity and molecular weight. *Macromol Rapid Comm* **2007**, *28* (18-19), 1889-1893.
257. Zune, C.; Zundel, T.; Dubois, P.; Teyssie, P.; Jerome, R., New initiator system for the anionic polymerization of (meth)acrylates in toluene. IV. Random copolymerization of (meth)acrylates in toluene initiated by s-BuLi ligated by lithium silanolates. *J Polym Sci Pol Chem* **1999**, *37* (14), 2525-2535.
258. Li, Z.; Chen, J. D.; Su, L.; Zou, B.; Zhan, P. F.; Guan, Y.; Zheng, A. N., A controlled synthesis method of polystyrene-polyisoprene-poly(methyl methacrylate) copolymer anionic polymerization with trace amounts of THF having potential of a commercial scale. *Rsc Adv* **2017**, *7* (16), 9933-9940.
259. Ihara, E.; Omura, N.; Itoh, T.; Inoue, K., Anionic polymerization of methyl methacrylate and tert-butyl acrylate initiated with the YCl<sub>3</sub>/lithium amide/nBuLi systems. *J Organomet Chem* **2007**, *692* (1-3), 698-704.
260. Ihara, E.; Ikeda, J.; Itoh, T.; Inoue, K., tBuOK/iBu(3)Al as new initiating system for controlled anionic polymerization of tert-butyl acrylate and methyl methacrylate. *Macromolecules* **2004**, *37* (11), 4048-4054.
261. Schlaad, H.; Muller, A. H. E., Mechanism of Anionic-Polymerization of (Meth)Acrylates in the Presence of Aluminum Alkyls .2. Kinetic Investigations with Methyl-Methacrylate in Toluene. *Macromol Rapid Comm* **1995**, *16* (6), 399-406.
262. Kataoka, Y.; Kohsaka, Y.; Kitaura, T.; Domae, S.; Ishihara, S.; Kitayama, T., Anionic polymerization of ethyl acrylate initiated by tetrabutylammonium azide: direct synthesis of end-clickable polyacrylate. *Polym Chem-Uk* **2017**, *8* (26), 3858-3861.

263. Crossman, M. C.; Haddleton, D. M., Synthesis of homo- and block copolymer multi-armed methacrylic star polymers by triisobutylaluminium/tert-butylolithium initiation. *Macromol Symp* **1998**, *132*, 187-196.
264. Tabuchi, M.; Kawauchi, T.; Kitayama, T.; Hatada, K., Living polymerization of primary alkyl acrylates with t-butylolithium/bulky aluminum Lewis acids. *Polymer* **2002**, *43* (25), 7185-7190.
265. Kitayama, T.; Tabuchi, M.; Kawauchi, T.; Hatada, K., Living and monomer-selective copolymerization of n-butyl acrylate and methyl methacrylate with the aid of bis(2,6-di-n-butylphenoxy)ethylaluminum. *Polym J* **2002**, *34* (5), 370-375.
266. Hatada, K.; Kitayama, T., Structurally controlled polymerizations of methacrylates and acrylates. *Polym Int* **2000**, *49* (1), 11-47.
267. Hatada, K.; Kitayama, T.; Ute, K.; Fujimoto, N.; Miyatake, N., Stereocomplex Formation of Isotactic Poly(Methyl Methacrylate) with a Wide Variety of Syndiotactic Polymethacrylates. *Macromol Symp* **1994**, *84*, 113-126.
268. Peace, R. J.; Horton, M. J.; Peron, G. L. N.; Holmes, A. B., Ligand effects in organoaluminum catalysts for the tacticity control in the synthesis of isotactic poly(methyl methacrylate). *Macromolecules* **2001**, *34* (24), 8409-8411.
269. Baumgarten, J. L.; Muller, A. H. E.; Hogenesch, T. E., Determination of E/Z and Meso Racemic End-Group Stereochemistry in the Anionic-Polymerization of Methyl-Methacrylate in Tetrahydrofuran. *Macromolecules* **1991**, *24* (2), 353-359.
270. Li, Z.; Chen, J. D.; Zou, G. J.; Zhang, T. Y.; Wei, D. F.; Xu, X.; Guan, Y.; Zheng, A. N., A controlled synthesis method of alkyl methacrylate block copolymers via living anionic polymerization at ambient temperature. *Rsc Adv* **2019**, *9* (28), 16049-16056.
271. Boileau, S.; Illy, N., Activation in anionic polymerization: Why phosphazene bases are very exciting promoters. *Prog Polym Sci* **2011**, *36* (9), 1132-1151.
272. Fieberg, A.; Broska, D.; Heibel, C.; Bandermann, F., Metal-free anionic polymerization of methyl methacrylate. *Designed Monomers and Polymers* **1998**, *1* (3), 285-303.
273. Schlaad, H.; Muller, A. H. E., Anionic polymerization of (Meth)acrylates in the presence of tetraalkylammonium halide-trialkyl aluminum complexes in toluene, 1. Kinetic investigations with methyl methacrylate. *Macromolecules* **1998**, *31* (21), 7127-7132.
274. Schlaad, H.; Schmitt, B.; Muller, A. H. E.; Jungling, S.; Weiss, H., Novel initiating systems for the living polymerization of acrylates and methacrylates. *Macromol Symp* **1998**, *132*, 293-302.
275. Hutchings, L. R.; Agostini, S.; Hamley, I. W.; Hermida-Merino, D., Chain Architecture as an Orthogonal Parameter To Influence Block Copolymer Morphology. Synthesis and Characterization of Hyperbranched Block Copolymers: HyperBlocks. *Macromolecules* **2015**, *48* (24), 8806-8822.
276. Matsen, M. W.; Thompson, R. B., Equilibrium behavior of symmetric ABA triblock copolymer melts. *J Chem Phys* **1999**, *111* (15), 7139-7146.
277. Hutchings, L. R.; Dodds, J. M.; Rees, D.; Kimani, S. M.; Wu, J. J.; Smith, E., HyperMacs to HyperBlocks: A Novel Class of Branched Thermoplastic Elastomer. *Macromolecules* **2009**, *42* (22), 8675-8687.
278. Xu, Y. C.; Hu, W. G., Formation of Multicontinuous 3D Network Nanostructures with Increased Complexity in ABC-Type Block Copolymers. *Langmuir* **2020**, *36* (38), 11324-11331.

279. Albanese, K. R.; Blankenship, J. R.; Quah, T.; Zhang, A.; Delaney, K. T.; Fredrickson, G. H.; Bates, C. M.; Hawker, C. J., Improved Elastic Recovery from ABC Triblock Terpolymers. *Acs Polym Au* **2023**, *3* (5), 376-382.
280. Xu, Z.; Dong, Q.; Li, W., Architectural Design of Block Copolymers. *Macromolecules* **2024**, *57* (5), 1869-1884.
281. Xie, Q.; Qiang, Y. C.; Li, W. H., Regulate the Stability of Gyroids of ABC-Type Multiblock Copolymers by Controlling the Packing Frustration. *Acs Macro Lett* **2020**, *9* (2), 278-283.
282. Klöninger, C.; Rehahn, M., 1,1-dimethylsilacyclobutane-mediated living anionic block copolymerization of [1]dimethylsilaferrocenophane and methyl methacrylate. *Macromolecules* **2004**, *37* (5), 1720-1727.
283. Bellas, V.; Rehahn, M., Block Copolymer Synthesis via Chemoselective Stepwise Coupling Reactions. *Macromol Chem Physic* **2009**, *210* (5), 320-330.
284. Liu, Y. P.; Ma, W.; Dong, Z.; Qiu, N. T.; Ma, L. W.; Chen, Z. R.; Wei, H., Facile Synthesis of Hyperbranched Copolymers via an [A<sub>2</sub> + B<sub>3</sub>] Click Polymerization Synthesized Reducible Hyperbranched Template. *Acs Appl Polym Mater* **2021**, *3* (12), 6375-6382.
285. Heck, M.; Botha, C.; Wilhelm, M.; Hirschberg, V., One-Pot Synthesis of Alternating (Ultra-High Molecular Weight) Multiblock Copolymers via a Combination of Anionic Polymerization and Polycondensation. *Macromol Rapid Comm* **2021**, *42* (21), 2100448.
286. Hutchings, L. R.; Dodds, J. M.; Roberts-Bleming, S. J., HyperMacs: Highly branched polymers prepared by the polycondensation of AB<sub>2</sub> macromonomers, synthesis and characterization. *Macromolecules* **2005**, *38* (14), 5970-5980.
287. Rudyak, V. Y.; Larin, D. E.; Govorun, E. N., Microphase Separation of Statistical Multiblock Copolymers. *Macromolecules* **2022**, *55* (21), 9345-9357.
288. Xie, Q.; Qiang, Y. C.; Li, W. H., Single Gyroid Self-Assembled by Linear BABAB Pentablock Copolymer. *Acs Macro Lett* **2022**, *11* (2), 205-209.
289. Faust, L.; Ropert, M. C.; Esfahani, M. K.; Abbasi, M.; Hirschberg, V.; Wilhelm, M., Comb and Branch-on-Branch Model Polystyrenes with Exceptionally High Strain Hardening Factor SHF > 1000 and Their Impact on Physical Foaming. *Macromol Chem Physic* **2023**, *224* (1), 2200214.
290. Rzyayev, J., Molecular Bottlebrushes: New Opportunities in Nanomaterials Fabrication. *Acs Macro Lett* **2012**, *1* (9), 1146-1149.
291. Liberman, L.; Coughlin, M. L.; Weigand, S.; Bates, F. S.; Lodge, T. P., Phase Behavior of Linear-Bottlebrush Block Polymers. *Macromolecules* **2022**, *55* (7), 2821-2831.
292. Sánchez-Leija, R. J.; Mysona, J. A.; de Pablo, J. J.; Nealey, P. F., Phase Behavior and Conformational Asymmetry near the Comb-to-Bottlebrush Transition in Linear-Brush Block Copolymers. *Macromolecules* **2024**, *57* (5), 2019-2029.
293. Gauthier, M.; Moller, M., Uniform Highly Branched Polymers by Anionic Grafting - Arborescent Graft Polymers. *Macromolecules* **1991**, *24* (16), 4548-4553.
294. Asadi, V.; Ruiz-Franco, J.; van der Gucht, J.; Kodger, T. E., Tuning moduli of hybrid bottlebrush elastomers by molecular architecture. *Mater Design* **2023**, *234*, 112326.
295. Song, D. P.; Li, C.; Li, W. H.; Watkins, J. J., Block Copolymer Nanocomposites with High Refractive Index Contrast for One-Step Photonics. *Acs Nano* **2016**, *10* (1), 1216-1223.

296. Park, S. J.; Cheong, G. K.; Bates, F. S.; Dorfman, K. D., Stability of the Double Gyroid Phase in Bottlebrush Diblock Copolymer Melts. *Macromolecules* **2021**, *54* (19), 9063-9070.
297. Roepert, M. C.; Goecke, A.; Wilhelm, M.; Hirschberg, V., Threading Polystyrene Stars: Impact of Star to POM-POM and Barbwire Topology on Melt Rheological and Foaming Properties. *Macromol Chem Phys* **2022**, *223* (24), 2200288.
298. Liang, R. Q.; Xue, Y. Z.; Fu, X. W.; Le, A. N.; Song, Q. L.; Qiang, Y. C.; Xie, Q.; Dong, R. Q.; Sun, Z. H.; Osuji, C. O.; Johnson, J. A.; Li, W. H.; Zhong, M. J., Hierarchically engineered nanostructures from compositionally anisotropic molecular building blocks. *Nat Mater* **2022**, *21* (12), 1434-1440.
299. Beyer, F. L.; Gido, S. P.; Buschl, C.; Iatrou, H.; Uhrig, D.; Mays, J. W.; Chang, M. Y.; Garetz, B. A.; Balsara, N. P.; Tan, N. B.; Hadjichristidis, N., Graft copolymers with regularly spaced, tetrafunctional branch points: Morphology and grain structure. *Macromolecules* **2000**, *33* (6), 2039-2048.
300. Zhu, Y. Q.; Weidisch, R.; Gido, S. P.; Velis, G.; Hadjichristidis, N., Morphologies and mechanical properties of a series of block-double-graft copolymers and terpolymers. *Macromolecules* **2002**, *35* (15), 5903-5909.
301. Liang, R. Q.; Song, Q. L.; Li, R. P.; Le, A. N.; Fu, X. W.; Xue, Y. Z.; Ji, X. Y.; Li, W. H.; Zhong, M. J., Rapid Access to Diverse Multicomponent Hierarchical Nanostructures from Mixed-Graft Block Copolymers. *Angew Chem Int Edit* **2022**, *61* (41), e202210067.
302. Yoshida, H.; Itsuno, S.; Ito, K., Syntheses and interfacial characterization of graft copolymers from styrene and 2-hydroxyethyl methacrylate that comprise either trunks or branches. *Can J Chem* **1995**, *73* (11), 1757-1764.
303. Zhang, H. M.; Ruckenstein, E., Graft, block-graft and star-shaped copolymers by an in situ coupling reaction. *Macromolecules* **1998**, *31* (15), 4753-4759.
304. Watanabe, H.; Amemiya, T.; Shimura, T.; Kotaka, T., Anionic Synthesis of Graft Block-Copolymers with Poly(2-Vinylpyridine) Trunks - Effects of Trunk and Branch Molecular-Weights. *Macromolecules* **1994**, *27* (8), 2336-2338.
305. Schußmann, M. G.; Kreutzer, L.; Hirschberg, V., Fast and Scalable Synthetic Route to Densely Grafted, Branched Polystyrenes and Polydienes via Anionic Polymerization Utilizing P2VP as Branching Point. *Macromol Rapid Comm* **2024**, *45* (8), 2300674.
306. Appold, M.; Bareuther, J.; Gallei, M., Anionic Grafting to Strategies for Functional Polymethacrylates: Convenient Preparation of Stimuli-Responsive Block Copolymer Architectures. *Macromol Chem Phys* **2019**, *220* (20), 1800548.
307. Xenidou, M.; Hadjichristidis, N., Synthesis of model multigraft copolymers of butadiene with randomly placed single and double polystyrene branches. *Macromolecules* **1998**, *31* (17), 5690-5694.
308. Goseki, R.; Zhang, F.; Takahata, K.; Uchida, S.; Ishizone, T., Synthesis of a well-defined alternating copolymer of 1,1-diphenylethylene and tert-butyldimethyl-silyloxymethyl substituted styrene by anionic copolymerization: toward tailored graft copolymers with controlled side chain densities. *Polym Chem-Uk* **2019**, *10* (47), 6413-6422.
309. Altares, T.; Wyman, D. P.; Allen, V. R.; Meyersen, K., Preparation and Characterization of Some Star- and Comb-Type Branched Polystyrenes. *J Polym Sci Part A* **1965**, *3* (12pa), 4131-4151.
310. Ito, S.; Ishizone, T.; Hirao, A., Precise Synthesis of New Exactly Defined Graft Copolymers Made up of Poly(alkyl methacrylate)s by Iterative Methodology Using Living Anionic Polymerization. *Macromolecules* **2015**, *48* (22), 8307-8314.

311. Yang, L. C.; Ma, H. W.; Han, L.; Hao, X. Y.; Liu, P. B.; Shen, H. Y.; Li, Y., Synthesis of a sequence-controlled in-chain alkynyl/tertiary amino dual-functionalized terpolymer via living anionic polymerization. *Polym Chem-Uk* **2018**, *9* (1), 108-120.
312. Yang, L. C.; Han, L.; Ma, H. W.; Liu, P. B.; Shen, H. Y.; Li, C.; Zhang, S. B.; Li, Y., Synthesis of Alkyne-functionalized Polymers via Living Anionic Polymerization and Investigation of Features during the Post-"thiol-yne" Click Reaction. *Chinese J Polym Sci* **2019**, *37* (9), 841-850.
313. De la Cruz, M. O.; Sanchez, I. C., Theory of Microphase Separation in Graft and Star Copolymers. *Macromolecules* **1986**, *19* (10), 2501-2508.
314. Kinning, D. J.; Thomas, E. L.; Alward, D. B.; Fetters, L. J.; Handlin, D. L., Sharpness of the Functionality Induced Structural Transition in Poly(Styrene-Isoprene) Star Block Copolymers. *Macromolecules* **1986**, *19* (4), 1288-1290.
315. Floudas, G.; Pispas, S.; Hadjichristidis, N.; Pakula, T.; Erukhimovich, I., Microphase separation in star block copolymers of styrene and isoprene. Theory, experiment, and simulation. *Macromolecules* **1996**, *29* (11), 4142-4154.
316. Alward, D. B.; Kinning, D. J.; Thomas, E. L.; Fetters, L. J., Effect of Arm Number and Arm Molecular-Weight on the Solid-State Morphology of Poly(Styrene-Isoprene) Star Block Copolymers. *Macromolecules* **1986**, *19* (1), 215-224.
317. Hajduk, D. A.; Harper, P. E.; Gruner, S. M.; Honeker, C. C.; Thomas, E. L.; Fetters, L. J., A Reevaluation of Bicontinuous Cubic Phases in Starblock Copolymers. *Macromolecules* **1995**, *28* (7), 2570-2573.
318. Zimm, B. H.; Kilb, R. W., Dynamics of Branched Polymer Molecules in Dilute Solution. *J Polym Sci* **1959**, *37* (131), 19-42.
319. Liffland, S.; Hillmyer, M. A., Enhanced Mechanical Properties of Aliphatic Polyester Thermoplastic Elastomers through Star Block Architectures. *Macromolecules* **2021**, *54* (20), 9327-9340.
320. Dufour, B.; Koynov, K.; Pakula, T.; Matyjaszewski, K., PBA-PMMA 3-arm star block copolymer thermoplastic elastomers. *Macromol Chem Phys* **2008**, *209* (16), 1686-1693.
321. Meyer, G. C.; Widmaier, J. M., Adhesive Properties of Star-Shaped Block Copolymers. *Polym Eng Sci* **1977**, *17* (11), 803-805.
322. Li, W. H.; Duan, C.; Shi, A. C., Nonclassical Spherical Packing Phases Self-Assembled from AB-Type Block Copolymers. *Acs Macro Lett* **2017**, *6* (11), 1257-1262.
323. Lynd, N. A.; Oyerokun, F. T.; O'Donoghue, D. L.; Handlin, D. L.; Fredrickson, G. H., Design of Soft and Strong Thermoplastic Elastomers Based on Nonlinear Block Copolymer Architectures Using Self-Consistent-Field Theory. *Macromolecules* **2010**, *43* (7), 3479-3486.
324. Liu, M.; Blankenship, J. R.; Levi, A. E.; Fu, Q.; Hudson, Z. M.; Bates, C. M., Mikroarm Star Polymers: Synthesis and Applications. *Chem Mater* **2022**, *34* (14), 6188-6209.
325. Weissmuller, M.; Burchard, W., Preparation and end-linking of hydroxyl-terminated polystyrene star macromolecules. *Macromol Chem Phys* **1999**, *200* (3), 541-551.
326. Quirk, R. P.; Tsai, Y. S., Trifunctional organolithium initiator based on 1,3,5-tris(1-phenylethenyl)benzene. Synthesis of functionalized, three-armed, star-branched polystyrenes. *Macromolecules* **1998**, *31* (23), 8016-8025.

327. Lee, P. C.; Wang, C. C.; Chen, C. Y., Synthesis of high-vinyl isoprene and styrene triblock copolymers via anionic polymerization with difunctional t-BuLi initiator. *Eur Polym J* **2020**, *124*, 109476.
328. Quirk, R. P.; Ma, J. J., Dilithium Initiators Based on 1,3-Bis(1-Phenylethenyl)Benzene - Tetrahydrofuran and Lithium Sec-Butoxide Effects. *Polym Int* **1991**, *24* (4), 197-206.
329. Vasilakopoulos, T. C.; Hadjichristidis, N., Influence of (1,3-Phenylene)bis(3-methyl-1-phenyl pentylidene)dilithium Initiator Concentration on the Modality of Polybutadiene. *J Polym Sci Pol Chem* **2013**, *51* (4), 824-835.
330. Matmour, R.; More, A. S.; Wadgaonkar, P. P.; Gnanou, Y., High performance poly(styrene-b-diene-b-styrene) triblock copolymers from a hydrocarbon-soluble and additive-free dicarbanionic initiator. *J Am Chem Soc* **2006**, *128* (25), 8158-8159.
331. Schultz, A. R.; Bobade, S.; Scott, P. J.; Long, T. E., Hydrocarbon-Soluble Piperazine-Containing Dilithium Anionic Initiator for High Cis-1,4 Isoprene Polymerization. *Macromol Chem Phys* **2018**, *219* (1), 1700201.
332. Theodosopoulos, G. V.; Hurley, C. M.; Mays, J. W.; Sakellariou, G.; Baskaran, D., Trifunctional organolithium initiator for living anionic polymerization in hydrocarbon solvents in the absence of polar additives. *Polym Chem-Uk* **2016**, *7* (24), 4090-4099.
333. Matmour, R.; Lebreton, A.; Tsitsilianis, C.; Kallitsis, I.; Heroguez, V.; Gnanou, Y., Tri- and tetracarbanionic initiators by a lithium/halide exchange reaction: Application to star-polymer synthesis. *Angew Chem Int Edit* **2005**, *44* (2), 284-287.
334. Nithyanandhan, J.; Jayaraman, N., Efficient halogen-lithium exchange reactions to functionalize poly(alkyl aryl ether) dendrimers. *Tetrahedron* **2006**, *62* (26), 6228-6235.
335. Morton, M.; Gadkary, S. D.; Helminiak, T. E.; Bueche, F., Preparation and Properties of Monodisperse Branched Polystyrene. *J Polym Sci* **1962**, *57* (165), 471-482.
336. Manesi, G. M.; Chang, C. Y.; Moutsios, I.; Ho, R. M.; Avgeropoulos, A., Tuning the morphology of silicon containing copolymers via macromolecular architecture effect. *Giant* **2023**, *16*, 100190.
337. Wright, S. J.; Young, R. N.; Croucher, T. G., Synthesis of Styrene-Isoprene A2B2 Hetero-Armed Star Copolymers. *Polym Int* **1994**, *33* (2), 123-128.
338. Tselikas, Y.; Hadjichristidis, N.; Lescanec, R. L.; Honeker, C. C.; Wohlgemuth, M.; Thomas, E. L., Architecturally-induced tricontinuous cubic morphology in compositionally symmetric miktoarm starblock copolymers. *Macromolecules* **1996**, *29* (10), 3390-3396.
339. von Tiedemann, P.; Maciol, K.; Preis, J.; Sajkiewicz, P.; Frey, H., Rapid one-pot synthesis of tapered star copolymers via ultra-fast coupling of polystyryllithium chain ends. *Polym Chem-Uk* **2019**, *10* (14), 1762-1768.
340. Moghimi, E.; Chubak, I.; Ntetsikas, K.; Polymeropoulos, G.; Wang, X.; Carillo, C.; Statt, A.; Cipelletti, L.; Mortensen, K.; Hadjichristidis, N.; Panagiotopoulos, A. Z.; Likos, C. N.; Vlassopoulos, D., Interpenetrated and Bridged Nanocylinders from Self-Assembled Star Block Copolymers. *Macromolecules* **2024**, *57* (3), 926-939.
341. Orofino, T. A.; Wenger, F., Dilute Solution Properties of Branched Polymer - Polystyrene Trifunctional Star Molecules. *J Phys Chem-US* **1963**, *67* (3), 566-575.
342. Sioula, S.; Tselikas, Y.; Hadjichristidis, N., Synthesis of model 3-miktoarm star terpolymers of styrene, isoprene, and methyl methacrylate. *Macromolecules* **1997**, *30* (5), 1518-1520.

343. Hirao, A.; Hayashi, M.; Matsuo, A., Synthesis of branched polymers by means of living anionic polymerization. 10. Synthesis of well-defined heteroarm star-branched polymers by coupling reaction of chain-functionalized polystyrenes with benzyl halide moieties with living anionic polymers of tert-butyl methacrylate. *Polymer* **2002**, *43* (25), 7125-7131.
344. Hirao, A.; Inushima, R.; Nakayama, T.; Watanabe, T.; Yoo, H. S.; Ishizone, T.; Sugiyama, K.; Kakuchi, T.; Carlotti, S.; Deffieux, A., Precise synthesis of thermo-responsive and water-soluble star-branched polymers and star block copolymers by living anionic polymerization. *Eur Polym J* **2011**, *47* (4), 713-722.
345. Huckstadt, H.; Abetz, V.; Stadler, R., Synthesis of a polystyrene-arm-polybutadiene-arm-poly(methyl methacrylate) triarm star copolymer. *Macromol Rapid Comm* **1996**, *17* (8), 599-606.
346. Pitsikalis, M.; Sioula, S.; Pispas, S.; Hadjichristidis, N.; Cook, D. C.; Li, J. B.; Mays, J. W., Linking reactions of living polymers with bromomethylbenzene derivatives: Synthesis and characterization of star homopolymers and graft copolymers with polyelectrolyte branches. *J Polym Sci Pol Chem* **1999**, *37* (23), 4337-4350.
347. Bauer, B. J.; Fetters, L. J., Synthesis and Dilute-Solution Behavior of Model Star-Branched Polymers. *Rubber Chem Technol* **1978**, *51* (3), 406-436.
348. Dhara, M. G.; Sivaram, S.; Baskaran, D., Synthesis of hydroxy-functionalized star-branched PMMA by anionic polymerization. *Polym Bull* **2009**, *63* (2), 185-196.
349. Wang, C. M.; Wu, Y. B.; Zhu, Y. H.; Ma, H. B.; Zhang, M. Z.; Liu, G. X.; He, J. L.; Ni, P. H., Investigation of eight-arm tapered star copolymers prepared by anionic copolymerization and coupling reaction. *Polym Chem-Uk* **2022**, *13* (26), 3938-3948.
350. Polymeropoulos, G.; Zapsas, G.; Ntetsikas, K.; Bilalis, P.; Gnanou, Y.; Hadjichristidis, N., 50th Anniversary Perspective: Polymers with Complex Architectures. *Macromolecules* **2017**, *50* (4), 1253-1290.
351. Milner, S. T., Chain Architecture and Asymmetry in Copolymer Microphases. *Macromolecules* **1994**, *27* (8), 2333-2335.
352. Goseki, R.; Hirao, A.; Kakimoto, M.; Hayakawa, T., Cylindrical Nanostructure of Rigid-Rod POSS-Containing Polymethacrylate from a Star-Branched Block Copolymer. *Acs Macro Lett* **2013**, *2* (7), 625-629.
353. Huang, C. I.; Yang, L. F., Effects of Solvent on the Phase Behavior of AB<sub>n</sub> Miktoarm Star Copolymers. *Macromolecules* **2010**, *43* (21), 9117-9125.
354. Grason, G. M.; Kamien, R. D., Interfaces in diblocks: A study of miktoarm star copolymers. *Macromolecules* **2004**, *37* (19), 7371-7380.
355. Lontos, G.; Manesi, G. M.; Moutsios, I.; Moschovas, D.; Piryazev, A. A.; Bersenev, E. A.; Ivanov, D. A.; Avgeropoulos, A., Synthesis, Molecular Characterization, and Phase Behavior of Miktoarm Star Copolymers of the AB(n) and A(n)B (n=2 or 3) Sequences, Where A Is Polystyrene and B Is Poly(dimethylsiloxane). *Macromolecules* **2022**, *55* (1), 88-99.
356. Levi, A. E.; Fu, L. B.; Lequeieu, J.; Home, J. D.; Blankenship, J.; Mukherjee, S.; Zhang, T. Q.; Fredrickson, G. H.; Gutekunst, W. R.; Bates, C. M., Efficient Synthesis of Asymmetric Miktoarm Star Polymers. *Macromolecules* **2020**, *53* (2), 702-710.

357. Yang, L. Z.; Hong, S.; Gido, S. P.; Velis, G.; Hadjichristidis, N., I5S miktoarm star block copolymers: Packing constraints on morphology and discontinuous chevron tilt grain boundaries. *Macromolecules* **2001**, *34* (26), 9069-9073.
358. Shi, J.; Huang, X.; Li, W., The impact of intramolecular polydispersity on the self-assembly of AB<sub>n</sub> miktoarm star copolymers. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2023**, *25* (29), 20032-20041.
359. Bates, M. W.; Barbon, S. M.; Levi, A. E.; Lewis, R. M.; Beech, H. K.; Vonk, K. M.; Zhang, C.; Fredrickson, G. H.; Hawker, C. J.; Bates, C. M., Synthesis and Self-Assembly of AB<sub>n</sub> Miktoarm Star Polymers. *Acs Macro Lett* **2020**, *9* (3), 396-403.
360. Blankenship, J. R.; Levi, A. E.; Goldfeld, D. J.; Self, J. L.; Alizadeh, N.; Chen, D.; Fredrickson, G. H.; Bates, C. M., Asymmetric Miktoarm Star Polymers as Polyester Thermoplastic Elastomers. *Macromolecules* **2022**, *55* (12), 4929-4936.
361. Shi, W.; Lynd, N. A.; Montarnal, D.; Luo, Y. D.; Fredrickson, G. H.; Kramer, E. J.; Ntaras, C.; Avgeropoulos, A.; Hexemer, A., Toward Strong Thermoplastic Elastomers with Asymmetric Miktoarm Block Copolymer Architectures. *Macromolecules* **2014**, *47* (6), 2037-2043.
362. Shi, W. C.; Hamilton, A. L.; Delaney, K. T.; Fredrickson, G. H.; Kramer, E. J.; Ntaras, C.; Avgeropoulos, A.; Lynd, N. A., Creating Extremely Asymmetric Lamellar Structures via Fluctuation-Assisted Unbinding of Miktoarm Star Block Copolymer Alloys. *J Am Chem Soc* **2015**, *137* (19), 6160-6163.
363. Shi, W. C.; Fredrickson, G. H.; Kramer, E. J.; Ntaras, C.; Avgeropoulos, A.; Demassieux, Q.; Creton, C., Mechanics of an Asymmetric Hard-Soft Lamellar Nanomaterial. *Acs Nano* **2016**, *10* (2), 2054-2062.
364. Lequieu, J.; Koeper, T.; Delaney, K. T.; Fredrickson, G. H., Extreme Deflection of Phase Boundaries and Chain Bridging in A(BA')<sub>n</sub> Miktoarm Star Polymers. *Macromolecules* **2020**, *53* (2), 513-522.
365. Bezik, C. T.; Mysona, J. A.; Schneider, L.; Ramírez-Hernández, A.; Müller, M.; de Pablo, J. J., Is the "Bricks-and-Mortar" Mesophase Bicontinuous? Dynamic Simulations of Miktoarm Block Copolymer/Homopolymer Blends. *Macromolecules* **2022**, *55* (3), 745-758.
366. Shi, W. C.; Hamilton, A. L.; Delaney, K. T.; Fredrickson, G. H.; Kramer, E. J.; Ntaras, C.; Avgeropoulos, A.; Lynd, N. A.; Demassieux, Q.; Creton, C., Aperiodic "Bricks and Mortar" Mesophase: a New Equilibrium State of Soft Matter and Application as a Stiff Thermoplastic Elastomer. *Macromolecules* **2015**, *48* (15), 5378-5384.
367. Li, C. C.; Dong, Q. S.; Li, W. H., Largely Tunable Asymmetry of Phase Diagrams of A(AB)<sub>n</sub> Miktoarm Star Copolymer. *Macromolecules* **2020**, *53* (24), 10907-10917.
368. Ma, Z.; Liu, Z.; Zheng, T.; Gan, Z.; Tan, R.; Dong, X.-H., Discrete Miktoarm Star Block Copolymers with Tailored Molecular Architecture. *Acs Polym Au* **2023**, *3* (6), 457-465.
369. Seo, Y.; Woo, D.; Li, L. Y.; Li, W. H.; Kim, J. K., Phase Behavior of PS-(PS-*b*-P2VP)(3) Miktoarm Star Copolymer. *Macromolecules* **2021**, *54* (17), 7822-7829.
370. Xu, Z. W.; Dong, Q. S.; Zhang, L. S.; Li, W. H., Enhanced dielectric permittivity of hierarchically double-gyroid nanocomposites via macromolecular engineering of block copolymers. *Nanoscale* **2022**, *14* (41), 15275-15280.
371. Pennisi, R. W.; Fetters, L. J., Preparation of Asymmetric 3-Arm Polybutadiene and Polystyrene Stars. *Macromolecules* **1988**, *21* (4), 1094-1099.

372. Li, L. Y.; Xu, Z. W.; Li, W. H., Emergence of Connected Binary Spherical Structures from the Self-assembly of an AB<sub>2</sub>C Four-Arm Star Terpolymer. *Macromolecules* **2022**, *55* (21), 9890-9899.
373. Moschovas, D.; Manesi, G. M.; Karydis-Messinis, A.; Zapsas, G.; Ntetsikas, K.; Zafeiropoulos, N. E.; Piryazev, A. A.; Thomas, E. L.; Hadjichristidis, N.; Ivanov, D. A.; Avgeropoulos, A., Alternating Gyroid Network Structure in an ABC Miktoarm Terpolymer Comprised of Polystyrene and Two Polydienes. *Nanomaterials-Basel* **2020**, *10* (8), 1497.
374. Ariaee, S.; Jakobsen, B.; Norby, P.; Smilgies, D.-M.; Almdal, K.; Posselt, D., Thin film and bulk morphology of PI-PS-PMMA miktoarm star terpolymers with both weakly and strongly segregated arm pairs. *Polymer* **2023**, *283*, 126202.
375. Fernyhough, C. M.; Young, R. N., The synthesis of diene - Alkyl methacrylate diblock and heteroarm star copolymers. *Macromol Symp* **2000**, *161*, 103-111.
376. Pagliarulo, A.; Hutchings, L. R., End-Functionalized Chains via Anionic Polymerization: Can the Problems with Using Diphenylethylene Derivatives be Solved by using Bisphenol F? *Macromol Chem Physic* **2018**, *219* (1), 1700386.
377. Chernyy, S.; Kirkensgaard, J. J. K.; Mahalik, J. P.; Kim, H.; Arras, M. M. L.; Kumar, R.; Sumpter, B. G.; Smith, G. S.; Mortensen, K.; Russell, T. P.; Almdal, K., Bulk and Surface Morphologies of ABC Miktoarm Star Terpolymers Composed of PDMS, PI, and PMMA Arms. *Macromolecules* **2018**, *51* (3), 1041-1051.
378. Mavroudis, A.; Hadjichristidis, N., Synthesis of well-defined 4-miktoarm star quarterpolymers (4 $\mu$ -SIDV) with four incompatible arms:: Polystyrene (S), polyisoprene-1,4 (I), poly(dimethylsiloxane) (D), and poly(2-vinylpyridine) (V). *Macromolecules* **2006**, *39* (2), 535-540.
379. Polymeropoulos, G.; Bilalis, P.; Feng, X. Y.; Thomas, E. L.; Gnanou, Y.; Hadjichristidis, N., Synthesis and Self-Assembly of Well-Defined Star and Tadpole Homo-/Co-/Terpolymers. *Macromolecules* **2019**, *52* (15), 5583-5589.
380. Hückstädt, H.; Göpfert, A.; Abetz, V., Synthesis and morphology of ABC heteroarm star terpolymers of polystyrene, polybutadiene and poly(2-vinylpyridine). *Macromol Chem Physic* **2000**, *201* (3), 296-307.
381. Hirao, A.; Higashihara, T., Synthesis of branched polymers by means of living anionic polymerization. 13. Synthesis of well-defined star-branched polymers via an iterative approach using living anionic polymers. *Macromolecules* **2002**, *35* (19), 7238-7245.
382. Higashihara, T.; Inoue, K.; Nagura, M.; Hirao, A., Successive synthesis of well-defined star-branched polymers by an iterative approach based on living anionic polymerization. *Macromol Res* **2006**, *14* (3), 287-299.
383. Higashihara, T.; Sakurai, T.; Hirao, A., Successive Synthesis of Asymmetric Star-Branched Polymers Based on Iterative Methodology Using 1,1-Diphenylethylene Derivatives of Alternative Choice at Each Iteration. *Macromolecules* **2009**, *42* (16), 6006-6014.
384. Percec, V.; Barboiu, B.; Grigoras, C.; Bera, T. K., Universal iterative strategy for the divergent synthesis of dendritic macromolecules from conventional monomers by a combination of living radical polymerization and irreversible TERminator Multifunctional INItiator (TERMINI). *J Am Chem Soc* **2003**, *125* (21), 6503-6516.

385. Hirao, A.; Higashihara, T.; Nagura, M.; Sakurai, T., Successive synthesis of well-defined many arm star-branched polymers by an iterative methodology using a specially designed 1,1-diphenylethylene. *Macromolecules* **2006**, *39* (18), 6081-6091.
386. Zhao, Y. L.; Higashihara, T.; Sugiyama, K.; Hirao, A., Synthesis of asymmetric star-branched polymers having two polyacetylene arms by means of living anionic polymerization using 1,1-diphenylethylene derivatives. *Macromolecules* **2007**, *40* (2), 228-238.
387. Higashihara, T.; Hirao, A., Synthesis of asymmetric star-branched polymers consisting of three or four different segments in composition by means of living anionic polymerization with a new dual-functionalized 1,1-bis(3-chloromethylphenyl)ethylene. *J Polym Sci Pol Chem* **2004**, *42* (18), 4535-4547.
388. Matsuo, A.; Watanabe, T.; Hirao, A., Synthesis of well-defined dendrimer-like branched polymers and block copolymer by the iterative approach involving coupling reaction of living anionic polymer and functionalization. *Macromolecules* **2004**, *37* (17), 6283-6290.
389. Hayashi, M.; Kojima, K.; Hirao, A., Synthesis of star-branched polymers by means of anionic living polymerization coupled with functional group transformation. *Macromolecules* **1999**, *32* (8), 2425-2433.
390. Hirao, A.; Matsuo, A., Synthesis of chain-end-functionalized poly(methyl methacrylate)s with a definite number of benzyl bromide moieties and their application to star-branched polymers. *Macromolecules* **2003**, *36* (26), 9742-9751.
391. Takahata, K.; Uchida, S.; Goseki, R.; Ishizone, T., Synthesis of chain end acyl-functionalized polymers by living anionic polymerization: versatile precursors for H-shaped polymers. *Polym Chem-Uk* **2019**, *10* (29), 3951-3959.
392. Mygiakis, E.; Glynos, E.; Sakellariou, G., Controlled block-polymerization of styrene, divinylbenzene and ethylene oxide. Intermolecular cross-linking towards well-defined miktoarm copolymer stars. *Eur Polym J* **2021**, *161*, 110857.
393. Karatzas, A.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N.; Inoue, K.; Sugiyama, K.; Hirao, A., Complex macromolecular chimeras. *Biomacromolecules* **2008**, *9* (7), 2072-2080.
394. Francis, R.; Lepoittevin, B.; Taton, D.; Gnanou, Y., Toward an easy access to asymmetric stars and miktoarm stars by atom transfer radical polymerization. *Macromolecules* **2002**, *35* (24), 9001-9008.
395. Ge, Y. C.; Chen, C.; Sim, X. M.; Zheng, J.; Goto, A., Synthesis of ABC Miktoarm Star Copolymers via Organocatalyzed Living Radical Polymerization. *Macromol Rapid Comm* **2020**, *41* (5), 1900623.
396. María, N.; Patil, Y.; Polymeropoulos, G.; Peshkov, A.; Rodionov, V.; Maiz, J.; Hadjichristidis, N.; Müller, A. J., (PVDF)<sub>2</sub>(PEO)<sub>2</sub> miktoarm star copolymers: Synthesis and isothermal crystallization leading to exclusive  $\beta$ -phase formation. *Eur Polym J* **2022**, *179*, 111506.
397. Sentoukas, T.; Forys, A.; Marcinkowski, A.; Otulakowski, L.; Pispas, S.; Trzebicka, B., Poly(oligoethylene glycol methacrylate) Star-Shaped Copolymers with Hydroxypropyl Methacrylate Cores. *Macromol Chem Physic* **2023**, *224* (1), 2200115.
398. Shi, Q. W.; Zou, J. Q.; Pan, C.; Fu, Y.; Supty, M. N.; Sun, J. X.; Yi, C. L.; Hu, J. C.; Tan, H. Y., Study of the phase-transition behavior of (AB) type star polystyrene-b-poly(butylacrylate) copolymers by the combination of rheology and SAXS. *E-Polymers* **2022**, *22* (1), 959-972.

399. Song, J.; Lee, E.; Cho, B. K., Clicked (AB)<sub>2</sub>C-type miktoarm terpolymers: Synthesis, thermal and self-assembly properties, and preparation of nanoporous materials. *J Polym Sci Pol Chem* **2013**, *51* (2), 446-456.
400. Wang, L.; Li, Z. D.; Huang, P. S.; He, Z. J.; Ding, W., Synthesis of a double-hydrophilic star-block copolymer by aqueous SET-LRP and its dual-stimuli responses. *Colloid Polym Sci* **2018**, *296* (11), 1787-1794.
401. Yamazaki, Y.; Ajioka, N.; Yokoyama, A.; Yokozawa, T., Synthesis of Well-Defined Miktoarm Star Copolymers of Aromatic Polyether and Polystyrene by Chain-Growth Condensation Polymerization and Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **2009**, *42* (3), 606-611.
402. Roovers, J.; Toporowski, P. M., Preparation and Characterization of H-Shaped Polystyrenes. *Macromolecules* **1981**, *14* (5), 1174-1178.
403. Higashihara, T.; Faust, R.; Inoue, K.; Hirao, A., Synthesis of novel multifunctional polyisobutylenes at chain end(s) and their application to AB asymmetric star and ABA pom-pom polymers by combination of living cationic and anionic polymerizations. *Macromolecules* **2008**, *41* (15), 5616-5625.
404. Christodoulou, S.; Driva, P.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N., Synthesis and micellization behavior of Janus H-shaped A<sub>2</sub>BC<sub>2</sub> terpolymers. *Macromolecules* **2008**, *41* (7), 2607-2615.
405. Avgeropoulos, A.; Hadjichristidis, N., Synthesis of model nonlinear block copolymers of A(BA)<sub>2</sub>, A(BA)<sub>3</sub>, and (AB)<sub>3</sub>A(BA)<sub>3</sub> type. *J Polym Sci Pol Chem* **1997**, *35* (4), 813-816.
406. Roepert, M. C.; Schussmann, M. G.; Esfahani, M. K.; Wilhelm, M.; Hirschberg, V., Effect of Side Chain Length in Polystyrene POM-POMs on Melt Rheology and Solid Mechanical Fatigue. *Macromolecules* **2022**, *55* (13), 5485-5496.
407. Rahman, M. S.; Aggarwal, R.; Larson, R. G.; Dealy, J. M.; Mays, J., Synthesis and Dilute Solution Properties of Well-Defined H-Shaped Polybutadienes. *Macromolecules* **2008**, *41* (21), 8225-8230.
408. Tomalia, D. A.; Fréchet, J. M., Introduction to "Dendrimers and Dendritic Polymers". *Prog Polym Sci* **2005**, *30* (3), 217-219.
409. Watanabe, T.; Tsunoda, Y.; Matsuo, A.; Sugiyama, K.; Hirao, A., Synthesis of dendrimer-like star-branched poly(methyl methacrylate)s of generations consisting of four branched polymer chains at each junction by iterative methodology involving coupling and transformation reactions. *Macromol Symp* **2006**, *240*, 23-30.
410. Blackwell, R. J.; Harlen, O. G.; McLeish, T. C. B., Theoretical linear and nonlinear rheology of symmetric treelike polymer melts. *Macromolecules* **2001**, *34* (8), 2579-2596.
411. Hutchings, L. R.; Roberts-Bleming, S. J., DendriMacs. Well-defined dendritically branched polymers synthesized by an iterative convergent strategy involving the coupling reaction of AB<sub>2</sub> macromonomers. *Macromolecules* **2006**, *39* (6), 2144-2152.
412. Rangou, S.; Avgeropoulos, A., Synthesis of Dendritic Terpolymers Consisting of Polystyrene, Polybutadiene, and Polyisoprene with Different Isomerisms. *J Polym Sci Pol Chem* **2009**, *47* (6), 1567-1574.
413. Trollsås, M.; Claesson, H.; Atthoff, B.; Hedrick, J. L., Layered dendritic block copolymers. *Angew Chem Int Edit* **1998**, *37* (22), 3132-3136.

414. Urbani, C. N.; Bell, C. A.; Lonsdale, D.; Whittaker, M. R.; Monteiro, M. J., Self-assembly of amphiphilic polymeric dendrimers synthesized with selective degradable linkages. *Macromolecules* **2008**, *41* (1), 76-86.
415. Wang, Y. P.; Qi, G.; He, J. P., Unimolecular Micelles from Layered Amphiphilic Dendrimer-Like Block Copolymers. *Acs Macro Lett* **2016**, *5* (4), 547-551.
416. Zheng, K.; He, J. P., Amphiphilic Dendrimer-like Copolymers with High Chain Density by Living Anionic Polymerization. *Chinese J Polym Sci* **2019**, *37* (9), 875-883.
417. Zheng, K.; Ren, J.; He, J. P., Thermally Responsive Unimolecular Nanoreactors from Amphiphilic Dendrimer-Like Copolymer Prepared via Anionic Polymerization and Cross Metathesis Reaction. *Macromolecules* **2019**, *52* (17), 6780-6791.
418. Rangou, S.; Theodorakis, P. E.; Gergidis, L. N.; Avgeropoulos, A.; Efthymiopoulos, P.; Smyrnaio, D.; Kosmas, M.; Vlahos, C.; Giannopoulos, T., Synthesis, molecular characterization and theoretical study of first generation dendritic homopolymers of butadiene and isoprene with different microstructures. *Polymer* **2007**, *48* (2), 652-663.
419. Urbani, C. N.; Bell, C. A.; Whittaker, M. R.; Monteiro, M. J., Convergent synthesis of second generation AB-type miktoarm dendrimers using "Click" chemistry catalyzed by copper wire. *Macromolecules* **2008**, *41* (4), 1057-1060.
420. Wong, S. K.; Zainol, I.; Ng, M. P.; Ng, C. H.; Ooi, I. H., Dendrimer-like AB(2)-type star polymers as nanocarriers for doxorubicin delivery to breast cancer cells: synthesis, characterization, in-vitro release and cytotoxicity studies. *J Polym Res* **2020**, *27* (7), 190.
421. Li, P. Y.; He, C.; Xie, W. X.; Li, H. J.; Haleem, A.; Hu, C. S.; Li, X. C.; He, W. D., Self-assembly behavior of amphiphilic linear-block-dendritic copolymers with long subchains: Dependences on dendron generation and mixing dynamics. *J Polym Sci Pol Chem* **2018**, *56* (13), 1446-1456.
422. Yoo, H. S.; Watanabe, T.; Matsunaga, Y.; Hirao, A., Precise Synthesis of Dendrimer-like Star-Branched Poly(tert-butyl methacrylate)s and Their Block Copolymers by a Methodology Combining alpha-Terminal-Functionalized Living Anionic Polymers with a Specially Designed Linking Reaction in an Iterative Fashion. *Macromolecules* **2012**, *45* (1), 100-112.
423. Zeng, M.; Cao, X. S.; Xu, H.; Gan, W. P.; Smith, B. D.; Gao, H. F.; Yuan, J. Y., Synthesis and direct assembly of linear-dendritic copolymers via CuAAC click polymerization-induced self-assembly (CPISA). *Polym Chem-Uk* **2020**, *11* (4), 936-943.
424. Woo, D.; Yoon, H.; Li, L.; Dong, Q.; Li, W.; Kon Kim, J., High-Density Packing of Spherical Microdomains from A(AB<sub>3</sub>)<sub>3</sub> Dendron-like Miktoarm Star Copolymer. *Acs Macro Lett* **2023**, *13*, 8-13.
425. Cai, H. H.; Jiang, G. L.; Shen, Z. H.; Fan, X. H., Effects of Dendron Generation and Salt Concentration on Phase Structures of Dendritic-Linear Block Copolymers with a Semirigid Dendron Containing PEG Tails. *Macromolecules* **2012**, *45* (15), 6176-6184.
426. Grason, G. M.; Kamien, R. D., Self-consistent field theory of multiply branched block copolymer melts. *Phys Rev E* **2005**, *71* (5), 051801.
427. Qiang, Y. C.; Li, W. H.; Shi, A. C., Stabilizing Phases of Block Copolymers with Gigantic Spheres via Designed Chain Architectures. *Acs Macro Lett* **2020**, *9* (5), 668-673.
428. Kirkensgaard, J. J. K., Systematic progressions of core-shell polygon containing tiling patterns in melts of 2nd generation dendritic miktoarm star copolymers. *Soft Matter* **2011**, *7* (22), 10756-10762.

429. Six, J. L.; Gnanou, Y., From Star-Shaped to Dendritic Poly(Ethylene Oxide)s: toward Increasingly Branched Architectures by Anionic-Polymerization. *Macromol Symp* **1995**, *95*, 137-150.
430. Altintas, O.; Demirel, A. L.; Hizal, G.; Tunca, U., Dendrimer-like miktoarm star terpolymers: A(3)-(B-C)(3) via click reaction strategy. *J Polym Sci Pol Chem* **2008**, *46* (17), 5916-5928.
431. Konkolewicz, D.; Monteiro, M. J.; Perrier, S., Dendritic and Hyperbranched Polymers from Macromolecular Units: Elegant Approaches to the Synthesis of Functional Polymers. *Macromolecules* **2011**, *44* (18), 7067-7087.
432. van Ruymbeke, E.; Orfanou, K.; Kapnistos, M.; Iatrou, H.; Pitsikalis, M.; Hadjichristidis, N.; Lohse, D. J.; Vlassopoulos, D., Entangled dendritic polymers and beyond: Rheology of symmetric cayley-tree polymers and macromolecular self-assemblies. *Macromolecules* **2007**, *40* (16), 5941-5952.
433. Lee, J. S.; Quirk, R. P.; Foster, M. D., Synthesis and characterization of well-defined, regularly branched polystyrenes utilizing multifunctional initiators. *Macromolecules* **2005**, *38* (13), 5381-5392.
434. Hirao, A.; Matsuo, A.; Watanabe, T., Precise synthesis of dendrimer-like star-branched poly(methyl methacrylate)s up to seventh generation by an iterative divergent approach involving coupling and transformation reactions. *Macromolecules* **2005**, *38* (21), 8701-8711.
435. Watanabe, T.; Hirao, A., Precise Synthesis of Dendrimer-Like Star-Branched Poly(methyl methacrylate)s with Different Branched Architectures up to Third-Generation by Iterative Methodology. *Macromol Symp* **2006**, *245-246* (1), 5-13.
436. Yoo, H. S.; Watanabe, T.; Hirao, A., Precise Synthesis of Dendrimer-Like Star-Branched Polystyrenes and Block Copolymers Composed of Polystyrene and Poly(methyl methacrylate) Segments by an Iterative Methodology Using Living Anionic Polymerization. *Macromolecules* **2009**, *42* (13), 4558-4570.
437. Ge, X. S.; He, C.; He, W. D.; Chen, S. Q., Efficient and economical synthesis of dendrimer-like polystyrene with long subchains through arm-first divergent strategy. *Polym Chem-Uk* **2014**, *5* (16), 4649-4657.
438. Kimani, S. M.; Hutchings, L. R., A facile route to synthesize well-defined polybutadiene DendriMacs. *Macromol Rapid Comm* **2008**, *29* (8), 633-637.
439. Matmour, R.; Gnanou, Y., Combination of an anionic terminator multifunctional initiator and divergent carbanionic polymerization: Application to the synthesis of dendrimer-like polymers and of asymmetric and miktoarm stars. *J Am Chem Soc* **2008**, *130* (4), 1350-1361.
440. Angot, B.; Taton, D.; Gnanou, Y., Amphiphilic stars and dendrimer-like architectures based on poly(ethylene oxide) and polystyrene. *Macromolecules* **2000**, *33* (15), 5418-5426.
441. Zhang, H. F.; He, J. P.; Zhang, C.; Ju, Z. H.; Li, J.; Yang, Y. L., Continuous Process for the Synthesis of Dendrimer-Like Star Polymers by Anionic Polymerization. *Macromolecules* **2012**, *45* (2), 828-841.
442. Zhang, C.; He, J. P., Dendrimer-Like Star-Branched Block Copolymers with Controlled Segment Sequence and their Star-Like Dendrigraft Derivatives. *Aust J Chem* **2014**, *67* (1), 31-38.
443. Chalari, I.; Hadjichristidis, N., Synthesis of well-defined second-generation dendritic polymers of isoprene (I) and styrene (S): (S2I)(3), (SI' I)(3), (I'' I' I)(3), and (I' I-2)(4). *J Polym Sci Pol Chem* **2002**, *40* (10), 1519-1526.

444. Avgeropoulos, A.; Rangou, S.; Krikorian, V.; Thomas, E. L., Synthesis and Self-Assembly of 2nd Generation Dendritic Homopolymers and Copolymers of Polydienes with Different Isomeric Microstructures. *Macromol Symp* **2008**, *267* (1), 16-20.
445. Rangou, S.; Moschovas, D.; Moutsios, I.; Manesi, G. M.; Tsitoni, K.; Bovsunovskaya, P. V.; Ivanov, D. A.; Thomas, E. L.; Avgeropoulos, A., Dendrons and Dendritic Terpolymers: Synthesis, Characterization and Self-Assembly Comparison. *Molecules* **2020**, *25* (24), 6030.
446. Orfanou, K.; Iatrou, H.; Lohse, D. J.; Hadjichristidis, N., Synthesis of well-defined second (G-2) and third (G-3) generation dendritic polybutadienes. *Macromolecules* **2006**, *39* (13), 4361-4365.
447. Whittaker, M. R.; Urbani, C. N.; Monteiro, M. J., Synthesis of 3-miktoarm stars and 1st generation mikto dendritic copolymers by "living" radical polymerization and "click" chemistry. *J Am Chem Soc* **2006**, *128* (35), 11360-11361.
448. Rosen, B. M.; Lligadas, G.; Hahn, C.; Percec, V., Synthesis of Dendritic Macromolecules Through Divergent Iterative Thio-Bromo "Click" Chemistry and SET-LRP. *J Polym Sci Pol Chem* **2009**, *47* (15), 3940-3948.
449. Ma, H. W.; Wang, Q. Y.; Sang, W.; Han, L.; Liu, P. B.; Sheng, H. Y.; Wang, Y. R.; Li, Y., Facile Synthesis of DendriMac Polymers via the Combination of Living Anionic Polymerization and Highly Efficient Coupling Reactions. *Macromol Rapid Comm* **2016**, *37* (2), 168-173.
450. Lepoittevin, B.; Matmour, R.; Francis, R.; Taton, D.; Gnanou, Y., Synthesis of dendrimer-like polystyrene by atom transfer radical polymerization and investigation of their viscosity behavior. *Macromolecules* **2005**, *38* (8), 3120-3128.
451. Matmour, R.; Lepoittevin, B.; Joncheray, T. J.; El-Khoury, R. J.; Taton, D.; Duran, R. S.; Gnanou, Y., Synthesis and investigation of surface properties of dendrimer-like copolymers based on polystyrene and poly(tert-butylacrylate). *Macromolecules* **2005**, *38* (13), 5459-5467.
452. Zhang, Z.; Gnanou, Y.; Hadjichristidis, N., Well-defined 4-arm stars with hydroxy-terminated polyethylene, polyethylene-b-polycaprolactone and polyethylene-b-(polymethyl methacrylate) arms. *Polym Chem-Uk* **2016**, *7* (35), 5507-5511.
453. Hartmann, F.; Niebuur, B. J.; Koch, M.; Kraus, T.; Gallei, M., Synthesis and microphase separation of dendrimer-like block copolymers by anionic polymerization strategies. *Eur Polym J* **2023**, *187*, 111894.
454. Meier-Merziger, M.; Fickenscher, M.; Hartmann, F.; Kuttich, B.; Kraus, T.; Gallei, M.; Frey, H., Synthesis of phase-separated super-H-shaped triblock architectures: poly(l-lactide) grafted from telechelic polyisoprene. *Polym Chem-Uk* **2023**, *14* (23), 2820-2828.
455. Meier-Merziger, M.; Imschweiler, J.; Hartmann, F.; Niebuur, B. J.; Kraus, T.; Gallei, M.; Frey, H., Bifunctional Carbanionic Synthesis of Fully Bio-Based Triblock Structures Derived from Farnesene and LL-Dilactide: Thermoplastic Elastomers. *Angew Chem Int Edit* **2023**, *62*, e202310519.
456. Hartmann, F.; Bitsch, M.; Niebuur, B. J.; Koch, M.; Kraus, T.; Dietz, C.; Stark, R. W.; Everett, C. R.; Müller-Buschbaum, P.; Janka, O.; Gallei, M., Self-Assembly of Polymer-Modified FePt Magnetic Nanoparticles and Block Copolymers. *Materials* **2023**, *16* (16), 5503.