



UNIVERSITÄT
DES
SAARLANDES

Synthese amphiphiler Blockcopolymerer über kontrollierte und lebende Polymerisationen zur Herstellung Stimuli-responsiver und vernetzbarer Membranen

Dissertation
zur Erlangung des Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität des Saarlandes

von
Florian Volker Friß, M. Sc.

Saarbrücken

2025

Tag des Kolloquiums:	02.06.2025
Dekan:	Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dirk Bähre
Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. Markus Gallei Prof. Dr. Karen Lienkamp
Akad. Mitglied:	Priv.-Doz. Dr. Oliver Janka
Vorsitz:	Prof. Dr. Gregor Jung

Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl für Polymerchemie der Universität des Saarlandes in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr.-Ing. Markus Gallei in der Zeit von Februar 2021 bis August 2024 durchgeführt.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht: Wissenschaftliche Veröffentlichungen als Erstautor mit Peer Review Prozess:

1. **F. V. Frieß**, Q. Hu, J. Mayer, L. Gemmer, V. Presser, B. N. Balzer*, M. Gallei*
Nanoporous Block Copolymer Membranes with Enhanced Solvent Resistance Via UV-Mediated Cross-Linking Strategies
Macromolecular Rapid Communications **2021**, 2100632; DOI: 10.1002/marc.202100632
2. **F. V. Frieß**, M. Gallei*
An anchor for help: a cross-linking moiety for block copolymer membrane stabilization for ultrafiltration applications in water
Chemical Communications, **2024**, 60, 8462-8465; DOI: 10.1039/D4CC02165G
3. **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 Materials and Engineering **2023**, 308; DOI: 10.1002/mame.202300113

Wissenschaftliche Veröffentlichungen mit Peer Review Prozess im Rahmen von Kooperationen:

4. L. Gemmer, B.-J. Niebuur, C. Dietz, D. Rauber, M. Plank, **F. V. Frieß**, V. Presser, R. W. Stark, T. Kraus, M. Gallei
Polyacrylonitrile-containing amphiphilic block copolymers: self-assembly and porous membrane formation
Polymer Chemistry **2023**, 14, 4825, DOI: 10.1039/D3PY00836C.
5. M. Plank, **F. V. Frieß**, C. V. Bitsch, J. Pieschel, J. Reitenbach, M. Gallei
Modular Synthesis of Functional Block Copolymers by Thiol–Maleimide “Click” Chemistry for Porous Membrane Formation
Macromolecules **2023**, 56, 1674, DOI: 10.1021/acs.macromol.2c02255.

Aspekte der Arbeit wurden auf nationalen und internationalen Tagungen als Poster präsentiert:

6. **F. V. Frieß**, Lea Gemmer, Volker Presser, Bizan N. Balzer, and Markus Gallei*
Stabilizing Isoporous, Self-assembled Block Copolymer Structures in Membranes and Cellulose Hybrid Materials
Makromolekulares Kolloquium Freiburg, **2023**

Aspekte der Arbeit wurden auf internationalen Veranstaltungen als Vortrag ohne Peer Review Prozess präsentiert:

7. **F. V. Frieß**, M. Gallei
Glimpses of polymer research based on stimuli-responsive materials in Saarbrücken
Sino-German Exchange at KIT with Prof. Dr. P. Théato, **2024**

Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Markus Gallei bedanken. Neben der Möglichkeit, ein so spannendes Thema wie dem der Blockcopolymer Membranen zu bearbeiten, stellte er auch ausgezeichnete Ausrüstung zur Verfügung und stand immer mit Rat und Tat zur Seite. Auch möchte ich seine Offenheit für meine Basteleien betonen, die es mir ermöglichten, die benötigten Materialien zu Beschaffen. Ich hoffe, dass die Wasserflussmessungen und Klimakammer noch weitere Verwendung bei nachfolgenden Doktorandengenerationen finden.

Auch möchte ich an dieser Stelle den Kooperationspartnern meiner verschiedenen Veröffentlichungen für ihre tatkräftige Unterstützung danken.

Weiterhin gilt meine Dankbarkeit Frau Prof. Dr. Lienkamp in ihrer Funktion als Koreferentin.

Danach sind allgemein die aktuellen und ehemaligen Gruppenmitglieder zu nennen. Ich erfreute mich durchweg eines angenehmen, entspannten und freundschaftlichen Arbeitsklimas.

Besondere Erwähnung in diesem Zusammenhang verdienen Lea, Jens, Till und Sebastian Heinz für die Anfertigung der REM-Aufnahmen, sowie Sebastian Pusse und Regina für die gute Koordination am TEM. Weiterhin möchte ich Devid und Blandine erwähnen, die immer mit ein offenes Ohr für Fragen und Probleme zu allen Themen von Analytik bis zu Verarbeitung hatten.

Meiner Schwester Kerstin möchte ich für ihre Korrektur meines nicht immer fehlerfreien Deutsch danken.

Last but not least möchte ich meiner Mutter Silvia und meinem Stiefvater Rudi danken, die immer mit seelischer und moralischer Unterstützung an meiner Seite waren.

Inhalt

1	Einleitung.....	11
2	Stand der Forschung.....	13
2.1	Membranen in der Wasseraufbereitung.....	13
2.1.1	Membranaufbau, -material und -herstellung	14
2.1.2	Phaseninversionsprozesse: <i>non-solvent induced phase separation</i> und <i>self-assembly and non-solvent induced phase separation</i>	18
2.1.3	Charakterisierung der Membranomorphologie.....	22
2.1.4	Aktuelle Forschungsschwerpunkte im Bereich der druckgetriebenen Polymermembranen	25
2.2	Blockcopolymere.....	27
2.2.1	Struktur und Eigenschaften von Blockcopolymeren	27
2.2.2	Mikrophasenseparation.....	28
2.2.3	Selbstanordnung in organischen Lösungsmitteln.....	32
2.3	Synthesemethoden	34
2.3.1	Kontrollierte Polymerisationen	34
2.3.2	Radikalische Polymerisation unter Atomtransfer.....	36
2.3.3	Gemischte Synthesen & Kopplungsreaktionen.....	43
2.4	Stimuli-responsive Polymere.....	44
2.4.1	Smart polymers.....	44
2.4.2	Thermoresponsive Polymere.....	45
2.4.3	Stimuli-responsive Polymere in Membranen und anderen Anwendungen	50
2.5	Adressierung der Stabilitätsprobleme von Polymermembranen	54
2.5.1	Vernetzung von Polymermembranen	54
2.5.2	Benzophenon	56
3	Motivation der Arbeit.....	60
4	Kumulativer Teil.....	61

4.1 Nanoporous Block Copolymer Membranes with Enhanced Solvent Resistance Via UV-Mediated Cross-Linking Strategies.....	61
4.2 An Anchor for help - a cross-linking moiety for block copolymer membrane stabilization for ultrafiltration applications in water.....	72
4.3 Thermo-Responsive Ultrafiltration Block Copolymer Membranes Based on Polystyrene- <i>block</i> -poly(diethyl acrylamide).....	78
5 Zusammenfassung und Ausblick.....	93
6 Verzeichnisse.....	96
6.1 Abbildungsverzeichnis.....	96
6.2 Verzeichnis der Schemata	99
6.3 Literaturverzeichnis	100

Zusammenfassung und Abstract

Die voranschreitende Knappheit von sauberem Trinkwasser fordert neben regulatorischen Neuerungen auch technische Innovationen. Eine Möglichkeit ist es, die Aufbereitung von Brauchwasser energetisch zu optimieren, wobei der Einsatz von Membrantechnologie vielversprechend ist. Unter den mannigfaltigen Möglichkeiten eine Membran herzustellen, zeichnen sich Polymermembranen unter anderem durch ihre Modifizierbarkeit und Kostenvorteile aus. Gleichzeitig aber sind diese polymeren Membranen vor allem in ihrer Beständigkeit gegenüber von Chemikalien, der Temperatur und mechanischem Stress im Gegensatz zu z. B. keramischen Alternativen hinsichtlich ihrer Stabilität unter Betriebsbedingungen zu Filtration im Nachteil. In dieser Arbeit wird die Vernetzung von fertigen Polymermembranen als mögliche Lösung dieser Problematik untersucht. Dabei wird sowohl die Verwendung von gezielt gesetzten Vernetzungspunkten als auch die Eröffnung einer Kettenreaktion in der Membranmatrix in Betracht gezogen. Weiterhin könnte die Entwicklung von *Stimuli*-responsiven Membranen zu einer weiteren Einsparung an Operationskosten oder einer Erweiterung des Einsatzfeldes führen. Daher wird ein neuartiges Blockcopolymer als Alternative zum weit verbreiteten Poly(*N*-isopropylacrylamid) vorgestellt.

The increasing scarcity of potable water needs to be addressed not only by regulatory means, but also with technical innovations. One avenue of progress is the energetic optimization of water reuse, where membrane technology is a promising candidate. Out of the myriad possibilities to manufacture such membranes, polymers stand out because of their diversity and inexpensive fabrication process. At the same time this material suffers from poor chemical, mechanical and temperature resilience in regards to the operating conditions for filtration, when compared to alternatives e.g. ceramics. Within this work the utilization of post-processing in the form of cross-linking is explored to address these stability issues. In this process the utilization of single site cross-linking is investigated, as well as the option of a chain reaction separate from the polymer synthesis. Furthermore, the development of a stimuli-responsive membrane could lead to further operating cost reduction, or even open up new areas of use. Therefore, a new block copolymer is presented as alternative to the widely used poly(*N*-isopropyl acrylamide).

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
ΔG_m	GIBBS-Freie-Mischungsenergie
ΔH_{mix}	Mischungsenthalpie
ΔS_m	Mischungsentropie
Δp	Transmembrandruck
Δx	Membrandicke
ε	Porosität
γ	Grenzflächenspannung
η	Viskosität
Φ	Volumenanteil
Θ	Kontaktwinkel
χ	FLORY-HUGGINS Wechselwirkungsparameter
a_0	optimale Fläche der Kopfgruppe
AFM	Rasterkraftmikroskopie
A_M	Membranfläche
ARGET	<i>engl.: Activator Regenerated by Electron Transfer</i>
ATRP	radikalische Polymerisation unter Atomtransfer
BCP	Blockcopolymer
BCPs	Blockcopolymerere
CA	Celluloseacetat
CMC	kritische Mizellkonzentration
CMT	kritische Mizelltemperatur
CRP	kontrolliert radikalische Polymerisationen

D	Durchmesser
DSC	dynamischen Differenzkalorimetrie
F	Nichtlösungsmittel
ICAR	engl.: <i>Initiators for Continuous Activation Regeneration</i>
ISET	engl.: <i>inner-sphere electron transfer</i>
J	Wasserfluss
K	Gleichgewichtskonstante
k_B	BOLTZMANN-Konstante
l_c	Länge des hydrophoben Anteils
LCST	engl.: <i>lower critical solution temperature</i>
LM	Lösungsmittel
MWCO	engl.: <i>molecular weight cut off</i>
NIPS	engl.: <i>non-solvent induced phase separation</i>
N	Anzahl der Gitterplätze in der Gittertheorie
n_p	Anzahl der Poren
NMP	Nitroxid-vermittelte Polymerisation
OSET	engl.: <i>outer-sphere electron transfer</i>
p	(Dampf-)Druck
p_c	Packungsparameter
PDEAAm	Poly(<i>N,N</i> -Diethylacrylamid)
PES	Poly(ethersulfon)
PE	Poly(ethylen)
PNIPAM	Poly(<i>N</i> -Isopropylacrylamid)
PMMA	Poly(methylmethacrylat)

PSF	Poly(sulfon)
PHEMA	Poly((2-Hydroxyethyl)methacrylat)
PS- <i>b</i> -P4VP	Poly(styrol)- <i>block</i> -Poly(4-Vinylpyridin)
PVDF	Poly(vinylidenfluorid)
r	Membranradius
RAFT	Reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungspolymerisation
R	allgemeine Gaskonstante
REM	Rasterelektronenmikroskopie
r_k	Kelvinradius
r_p	Porenradius
SANS	engl.: <i>Small-angle neutron scattering</i>
SARA	engl.: <i>Supplemental Activator and Reducing Agent</i>
SNIPS	engl.: <i>self-assembly and non-solvent induced phase separation</i>
T	Temperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
UCST	engl.: <i>upper critical solution temperature</i>
UF	Ultrafiltration
\bar{V}	Molvolumen
V	Volumen

1 Einleitung

„Unsere gesamte Existenz hängt von Wasser ab – Wasser zum Trinken und Wasser, um Nahrung anzubauen.“^[1] Mit diesen Worten öffnet der Artikel „Stand Nahrungsmittel und Landwirtschaft 2020“ der Nahrungsmittel und Landwirtschaftsorganisation der Vereinten Nationen. In dem Vorwort wird weiter die Wasserverknappung und die Notwendigkeit einer besseren Steuerung der Wasserressourcen hervorgehoben. Bereits bei der Entwicklung von Siedlungen in der menschlichen Frühzeit war die Sicherung der Wasserversorgung ein maßgeblicher Faktor.^[2] Nach wie vor sind einige Gebiete der Welt nicht ausreichend mit sicherem Trinkwasser versorgt, wobei dessen Problemlösung als eine der größten Herausforderungen unserer Zeit angesehen wird.^[3] Dieser Zustand kann in der Weltkarte in Abbildung 1 betrachtet werden.

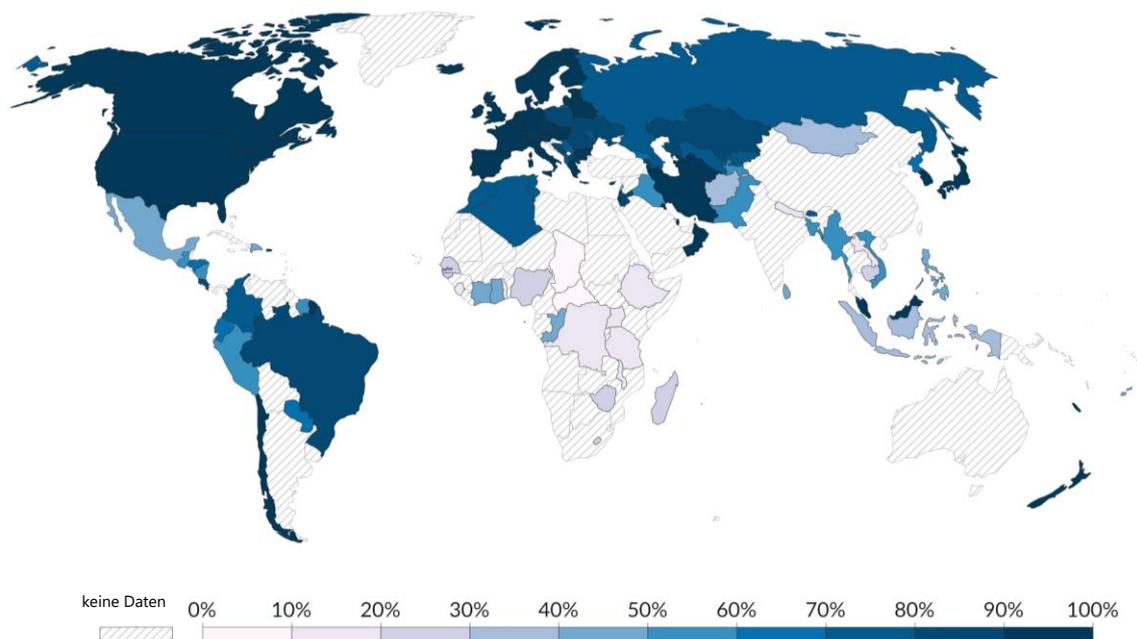


Abbildung 1: Visualisierung des weltweiten Zugangs zu sicherem Trinkwasser, übernommen unter der Creative Commons BY 4.0 Lizenz von ROSER et al.^[4] Die Daten sind aus dem Jahr 2022 von dem WHO/UNICEF *Joint Monitoring Programme for Water Supply* abgerufen im Jahr 2024.

Neben regulatorischen Neuerungen werden auch technische Innovationen als wichtige Verbesserungsmöglichkeiten ausgewiesen.^[1] Auf der Seite der Technik wird die Optimierung von Wasseraufbereitung durch Membranen in einem Kommentar von SHOLL et al. als eine Trennmethode, die die Welt verändern kann, genannt.^[5] Zunächst drängt sich dabei die Frage auf, was eine Membran überhaupt ist. Der Duden definiert diese dabei im physikalischen oder chemischen Gebrauch als eine

„dünne Haut, die die Funktion eines Filters hat“.^[6] Aber auch in anderen Gebieten - wie z. B. der Biologie - wird von Membranen gesprochen, wobei allen Verwendungen gemein ist, dass durch eine Membran eine teilweise Trennung vorgenommen wird. Während einige Stoffe je nach Beschaffenheit der Membran zurückgehalten werden, können andere die Barriere passieren. Aus dieser Eigenschaft lässt sich der Energievorteil von Filtrationsvorgängen gegenüber von z. B. Destillation im Bereich der Wasseraufbereitung ableiten, da sehr viel Energie benötigt wird, um das Wasser zu verdampfen und anschließend wieder abzukühlen. Weiterhin werden viele bereits industriell genutzte Wasserfiltrationsanlagen z. B. in der Entsalzung mit erneuerbaren Energien kombiniert. Von großem Vorteil ist dabei der Standort der Anlagen, welcher sich gut eignet, um Wind- und Solarenergie zu nutzen.^[7] Die verwendeten Membranen können dabei so vielfältig wie ihre Anwendungsgebiete sein. Neben anorganischen Materialien wie Keramiken und Metallen finden auch Komposite und Polymere Anwendung. Über das Material der Membran hinaus können Membranen von einer dichten Oberfläche über kleine Poren im Nanometer-Bereich bis hin zu gröberen, im Mikrometer-Bereich liegende Poren genutzt werden. Dabei hat jedes Membranmaterial seine eigenen Vor- und Nachteile, die es für die jeweilige Anwendung zu berücksichtigen gilt. Durch die hohe Vielfalt an verschiedenen Eigenschaften, die mittels Polymeren abgebildet werden können, sind diese ein vielversprechender Ansatzpunkt für die Entwicklung neuer, leistungsfähiger Membranen. Eine mögliche besondere Eigenschaft der Polymermembranen ist z. B. die Fähigkeit, ihre Flusseigenschaften in Reaktion auf äußere Bedingungen zu ändern. Die operativen Vorteile dieses Verhaltens, wie zum Beispiel selbst-regulierende Flussschranken, liegen auf der Hand. Wie in späteren Teilen der Arbeit jedoch ersichtlich, beschränkt sich die Forschung in diesem Gebiet auf einige wenige Polymere und der Einsatz möglicher Alternativen bleibt größtenteils unerforscht. Trotz dieser hohen Vielfalt an Eigenschaften können einige übergreifende Nachteile von polymeren Membranen identifiziert werden. So sind diese z. B. in der Regel weniger beständig gegenüber Lösungsmitteln und mechanischer oder thermischer Beanspruchung.^[8-10] Diese Anfälligkeit und die weiteren Nachteile der Polymermembranen hindert dabei deren Einsatzbreite, Lebensdauer und Wettbewerbsfähigkeit. In der vorliegenden Arbeit wird daher die chemische Vernetzung von Polymeren als eine Methode, um die Widerstandsfähigkeit von Polymermembranen zu steigern, untersucht. Daher wird im Folgenden zunächst ein Überblick über vorhandene Membrantechnologie mit dem Fokus der Polymermembranen für druckgetriebene Trennmethoden gegeben. Danach werden spezielle Materialien für die Herstellung von Membranen, die Stoffklasse der Blockcopolymere (BCPs) sowie deren Synthese vorgestellt. Abgerundet wird die Einführung durch die Vorstellung zweier aktueller Forschungsgebiete auf dem Feld, der Einführung von Stimuli-responsiven Schaltvorgängen im Bereich funktionaler Polymere und die bereits erwähnte Sichtung der Möglichkeiten zur Erhöhung der Stabilität poröser polymerer Filme.

2 Stand der Forschung

2.1 Membranen in der Wasseraufbereitung

Grundlegend werden Membranen wie in der Einleitung beschrieben, auch in der Wasseraufbereitung eingesetzt. Hierbei kann zwischen thermischen Prozessen wie der Membran-Destillation, osmotischen Prozessen oder druckgetriebenen Filtrationsmethoden unterschieden werden. Druckgetriebene Filtrationsmethoden werden in verschiedene Regime entsprechend der abzutrennenden Fremdstoffe oder nach ihrer Porengröße eingeteilt. Dabei wird zwischen der Partikel-, Mikro- (MF), Ultra- (UF) und Nanofiltration sowie der Umkehrosiose unterschieden. Eine Übersicht ist in Abbildung 2 gezeigt.

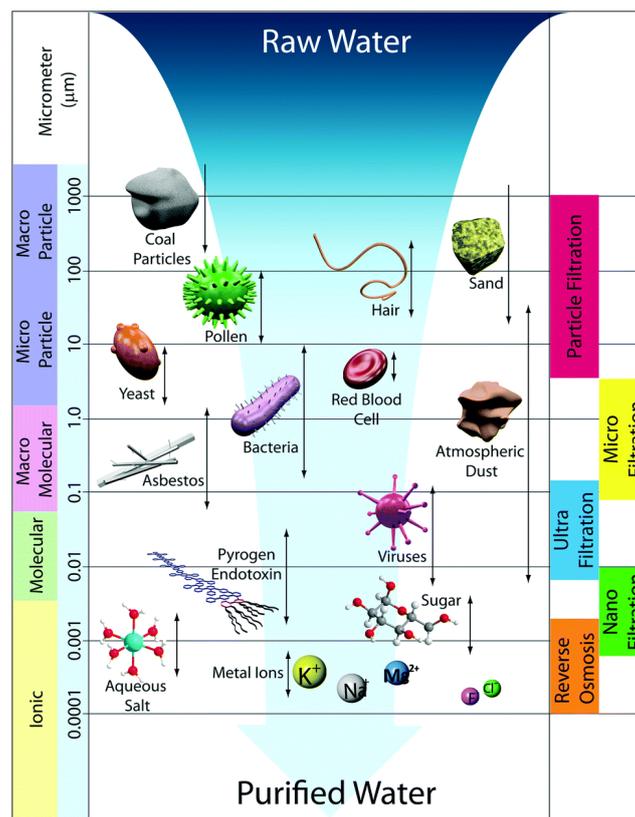


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Filtrationsregime, mit Größeneinteilung und Beispielen der abgetrennten Fremdstoffe. Die Abbildung wurde mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry übernommen.^[11]

2.1.1 Membranaufbau, -material und -herstellung

Eine Membran kann je nach Anwendung aus ganz unterschiedlichen Materialien bestehen und grundlegend verschiedene Aufbauten aufweisen. Membranen mit Poren größer als dem Ultrafiltrationsregime trennen meist nur nach dem Siebprinzip, also aufgrund von Größenausschluss. Diese werden auch als poröse Membranen bezeichnet. Bei den Membranen der Umkehrosmose beruht die Trennung auf dem Diffusionsprinzip, und diese werden daher dichte Membranen genannt.^[11] Membranen im Nanofiltrationsregime weisen eine Mischung des Siebeffekts und von elektrostatischen Wechselwirkungen auf.^[12] In Bezug auf den Aufbau der Membranmodule wird in der Anordnung der Membranen in Bezug auf Zustrom und Permeat wie in Abbildung 3 gezeigt unterschieden.

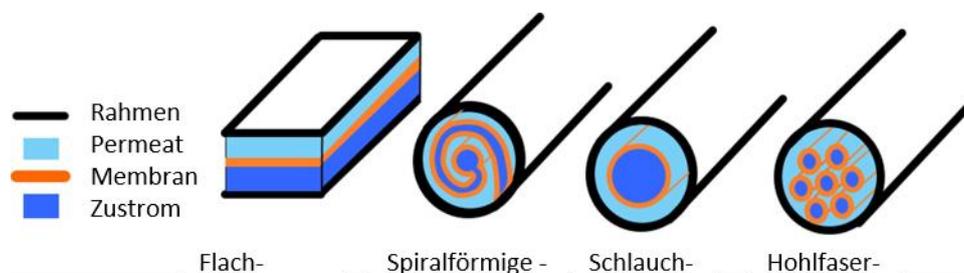


Abbildung 3: Schematische Diagramme von verschiedenen Membranmodulen, übernommen und übersetzt mit der Erlaubnis von Elsevier.^[13]

Weiterhin kann eine Membran symmetrisch oder asymmetrisch aufgebaut sein. Ersteres trifft auf einen einheitlichen Verlauf der Poren über den Querschnitt zu, während bei asymmetrischen Membranen auf eine meist grob-porige Stützschiicht eine feiner porige Trennschicht folgt. In Abbildung 4 ist der Querschnitt von diesen zwei Membrantypen zum Vergleich gezeigt.

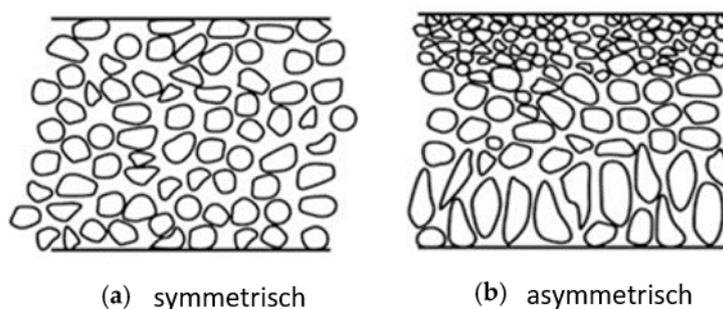


Abbildung 4: Schematische Darstellung einer symmetrischen (a) und asymmetrischen (b) porösen Membran, übernommen und übersetzt mit der Erlaubnis von SALAMA et al. unter der Creative Commons CC BY 4.0 Lizenz.^[14]

Ganz allgemein werden Filtrationsmembranen zunächst in anorganische wie (Keramiken oder Metalle), organische und Komposit-Membranen unterteilt. Im Bereich der Keramikmembranen finden meist Metalloxide auf Basis von Aluminium, Zirkon, Titan oder Silizium sowie Zeolithe Anwendung. Dabei zeichnet sich Zirkonoxid durch die höchste Hydrophilie und seine thermische Beständigkeit, Titanoxid durch seine chemische Beständigkeit und die Zeolithe durch ihre einzigartige Porenstruktur aus.^[15] Keramikmembranen können mit weiteren Materialien zu Komposit-Membranen weiterverarbeitet werden.^[15, 16] Eine weitere Klasse poröser, anorganischer Membranen wird aus Metallen hergestellt. Diese können dabei aus Hohlfasern in verschiedenen Formen, Intermetallverbindungen oder als Komposit mit Keramiken bestehen. Die Vorteile von Metallen sind ihre thermische Stabilität und Beständigkeit gegenüber organischen Lösungsmitteln. Dem stehen die teilweise hohen Kosten durch Verwendung von seltenen Metallen wie z. B. Gold oder Palladium gegenüber.^[17] Auch ist durch die Herstellungsprozesse eine einheitliche Porengröße von unter 1 µm schwierig zu erreichen.^[18] Weiterhin können Membranen aus metallorganischen Gerüstverbindungen aufgebaut werden. Dabei können diese sowohl als frei stehende, gemischte oder Komposit-Membranen gefertigt sein. Diese Membranen zeichnen sich durch eine einheitliche Porengröße, sehr hohe Porosität, verbessertem Durchsatz und Selektivität sowie exzellente Adsorptionseigenschaften aus. Problematisch bei diesem Material ist die eingeschränkte thermische und mechanische Stabilität, welche durch den Komposit-Ansatz teilweise gelöst wird. Dieser Ansatz kann aber auch weitere Probleme wie die Verträglichkeit der Materialien innerhalb des Komposits mit sich tragen.^[19] Weiterhin werden Membranen auch aus Polymeren hergestellt. Im Vergleich zu den anorganischen Varianten zeichnen sich diese im Allgemeinen durch niedrigere Kosten, größere Flexibilität und bessere Kontrolle über den Mechanismus der Porenbildung aus.^[20] Aufgrund der schier unendlichen Möglichkeiten und Beispiele der Realisierung liegt der Fokus im Folgenden wegen der Wichtigkeit für diese Arbeit speziell auf dem Ultrafiltrationsregime für Membrananwendungen. Daher sei hier für eine Übersicht der weiteren Bereiche auf einschlägige Literatur verwiesen.^[13, 16, 19, 21-24] Selbst bei einer Einschränkung auf dieses Teilgebiet sind die Realisierungsmöglichkeiten sehr mannigfaltig, sodass diese nicht alle im Detail behandelt werden. Die in der Literatur meist zuerst genannte Membran ist die Celluloseacetat (CA) Membran, welche seit mindestens den 1950er-Jahren in der Literatur bekannt ist.^[25] Unmodifizierte CA-Membranen wurden zunächst trotz ihrer niedrigen Porosität und der eingeschränkten chemischen und thermischen Widerstandsfähigkeit wegen ihrer exzellenten Salzurückhaltung und hohen Hydrophilie geschätzt.^[26, 27] Im Laufe der Jahre wurden durch verschiedene Modifikationen ihre Eigenschaften an verschiedene Anwendungen angepasst. Weitere wichtige Polymere sind das Poly(ethersulfon) (PES) und Poly(sulfon) (PSF). Diese Polymere zeichnen sich durch ihre hohe thermische, mechanische und hydrolytische Stabilität, vor allem auch in heißen und feuchten Umgebungen aus. Weiterhin sind die Polymere in einer großen Bandbreite an

Lösungsmitteln verarbeitbar.^[28, 29] In den letzten Jahren ist die industrielle Anwendung in der MF und UF zu Poly(vinylidenfluorid) (PVDF) übergegangen.^[13] Das PVDF zeichnet sich dabei wegen der thermischen Stabilität und chemischen Widerstandsfähigkeit aus. Auch die Vielseitigkeit der Synthese und Verarbeitung werden hervorgehoben.^[30, 31] Neben diesen großen Gruppen werden auch vor allem in der Forschung BCPs eingesetzt. Hier ist vor allem Polystyrol-*b*-poly(4-vinylpyridin) (PS-*b*-P4VP) als das Paradebeispiel zu nennen. All diese vielseitigen Polymere können durch verschiedenste Prozesse zu Membranen verarbeitet werden. Die Wahl der Methode beruht dabei neben dem Material selbst auch auf dem angestrebten Filtrationsregime der herzustellenden Membran. Die für das UF/MF-Regime am häufigsten verwendeten Methoden sind das Elektrosponnen und die Phaseninversionsprozesse.^[13] In Abbildung 5 sind zum Vergleich der Herstellungsmethoden verschiedene Membran-Morphologien gezeigt.

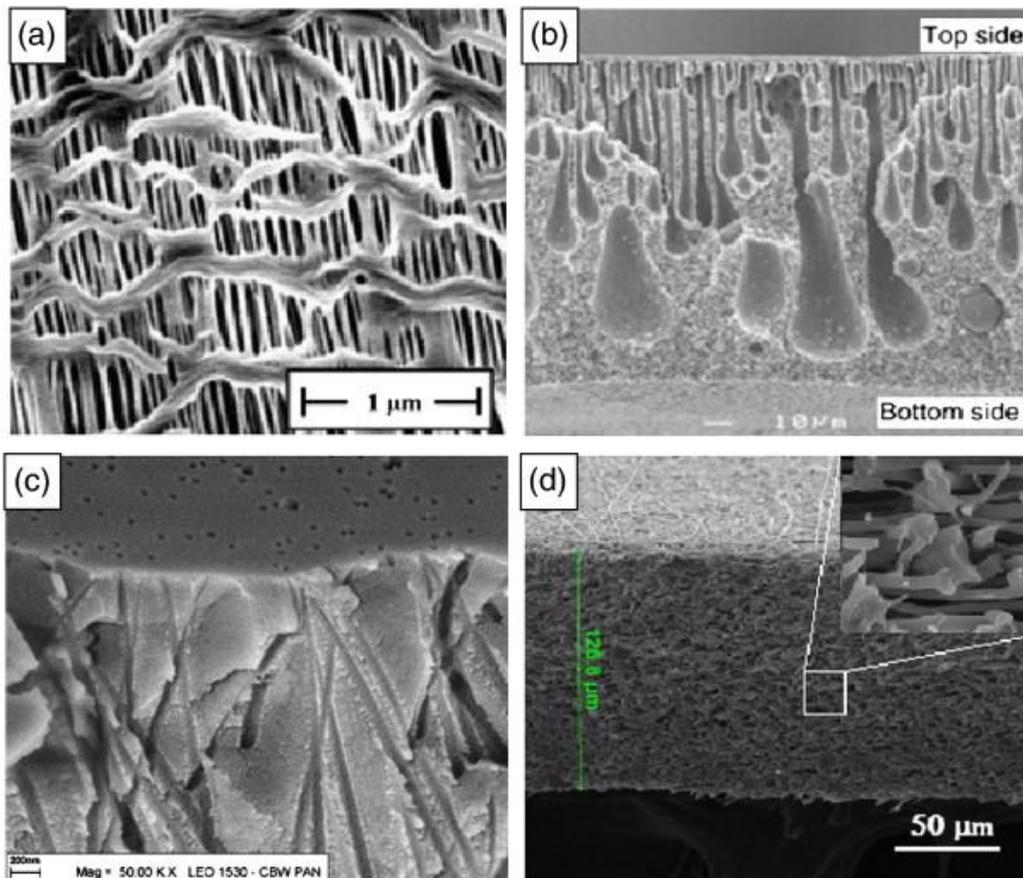


Abbildung 5: Vergleich der Membranstrukturen von verschiedenen Herstellungsmethoden, übernommen mit der Erlaubnis von Elsevier von LALIA et al.^[32] Gezeigt sind REM-Aufnahmen von a) mikroporöse PE Membran, hergestellt durch *stretching* b) Oberflächenmodifizierte PES Phaseninversionsmembran c) Poly(carbonat) Membran hergestellt durch Ionenspurtechnologie d) Elektrosponnene PVDF-co-hexafluoropropylen Membran

Beim Elektrosponnen werden Nanofasern unter Verwendung eines elektrischen Feldes aus einer geladenen Polymerlösung oder -schmelze gewonnen.^[33] Die Verwendung dieser Methode erlaubt Kontrolle über den Nanofaserdurchmesser, die Mikrostruktur sowie deren Anordnung und führt so zu einer hohen Vielseitigkeit der erhaltenen porösen Materialien. Außerdem können die Membranen in einem Schritt hergestellt werden. Allerdings ist der Faser- und Porendurchmesser auf ein Minimum von etwa 100 nm limitiert.^[34] Unter den Phaseninversionsprozessen wird das Erstellen einer festen Matrix aus einer Lösung verstanden. Dieser Phasenübergang wird dabei durch externe Reize herbeigeführt. So wird zwischen Nichtlösungsmitteln, der Lösungsmittelverdampfung, Temperatur und Gasen unterschieden. Daneben finden auch das Sintern, das *Stretching*, die Ionenspurtechnologie, die Grenzflächenpolymerisation und die Templat-Auslaugung Anwendung. Wie in Tabelle 1 dargestellt, ist das Sintern und die Templat-Auslaugung eher für die Herstellung von MF-Membranen geeignet. Die Grenzflächenpolymerisation findet meist bei der Herstellung von Komposit-Membranen Einsatz.^[35] Beim *Stretching* wird die Membran durch die Extrusion eines Polymers, gefolgt von einem Anlegen einer Zugspannung, gefertigt. Geeignet ist diese Methode für teilkristalline Polymere, da deren kristallinen Domänen Stabilität vermitteln, während die amorphen Domänen die poröse Struktur durch Bildung von Rissen und Kavitäten während des Ziehens ermöglichen. Diese Methode wird vor allem für Poly(ethylen) (PE), Poly(propylen) und PVDF eingesetzt.^[32] Ein Nachteil der Methode ist die hohe Temperatur, die für den Prozess benötigt wird.^[34] Durch Nutzung der Ionenspurtechnologie können Membranen durch Beschuss von Polymerfilmen aus PE, Poly(ethylenterephthalat) oder Poly(carbonat) mit Schwerionen hergestellt werden. Dabei können Porenlänge, -winkel und -form präzise eingestellt werden.^[36] Da jede Pore jedoch einzeln hergestellt werden muss, ist die Porosität sehr begrenzt und die Herstellung auf diese Weise sehr teuer.^[34] In Tabelle 1 ist eine Zusammenstellung von einigen wichtigen Eckdaten der verschiedenen Methoden aufgelistet.

Tabelle 1: Diese Auflistung zeigt Vor- und Nachteile von verschiedenen Membranherstellungsmethoden.^[33, 37]

Herstellungsmethode	Symmetrie	Porengrößen	Porosität	geeignet für
Elektrospinnen	symmetrisch	>0,1 µm	>90%	Polymer
Sintern	symmetrisch	0,1 – 10 µm	10 – 20 %	Polymer, Metall und Keramik
<i>stretching</i>	symmetrisch	0,1 – 3 µm	60 – 80%	Polymer und Keramik
Ionenspurtechnologie	symmetrisch	0,02 – 10 µm	10%	Polymer
Templat Auslaugung	symmetrisch	0,5 – 10 µm		
Phaseninversionsprozess	asymmetrisch	0,02 – 0,07 µm ^{a)}	80%	Polymer

a) Phaseninversionsprozess ist ein Überbegriff für verschiedene Methoden, stellvertretend hier *self-assembly and non-solvent induced phase separation*.^[38]

2.1.2 Phaseninversionsprozesse: *non-solvent induced phase separation* und *self-assembly and non-solvent induced phase separation*

Wie bereits erwähnt sind Phaseninversionsprozesse eine der häufigsten Herstellungsmethoden für polymere UF Membranen. Im Folgenden wird speziell die Nichtlösungsmittel-induzierte Phasenseparation, der *non-solvent induced phase separation* (NIPS)-Prozess genauer beleuchtet. Bei diesem Prozess wird eine semi-konzentrierte Polymerlösung entweder freistehend oder auf einen Träger aufgetragen. Anschließend wird durch ein Nichtlösungsmittel, meist Wasser, das Polymer gefällt, und eine poröse asymmetrische Membranstruktur entsteht. Zuerst wurde diese Methode von LOEB UND SOURIRAJAN für die Herstellung einer CA-Umkehrosomosemembran für die Wasserentsalzung 1963 beschrieben.^[39] Später wurde die Methode auch auf UF-Membranen aus CA und schließlich allgemein auf andere Polymere ausgeweitet.^[40] Hinter einer so einfachen Beschreibung wie der des NIPS-Prozesses steckt eine höchst komplizierte und interessante Theorie. Erstmals wurde der Mechanismus schon in den 1970er Jahren von STRATHMANN und KOCK beschrieben. Zunächst kann der Phasenseparationsprozess in einen thermodynamischen und kinetischen Vorgang unterteilt werden. Auf der thermodynamischen Seite wird ein Drei-Phasen-Diagramm, wie in Abbildung 6 gezeigt, aus Polymer, Lösungsmittel (LM) und Nichtlösungsmittel (F) erstellt.

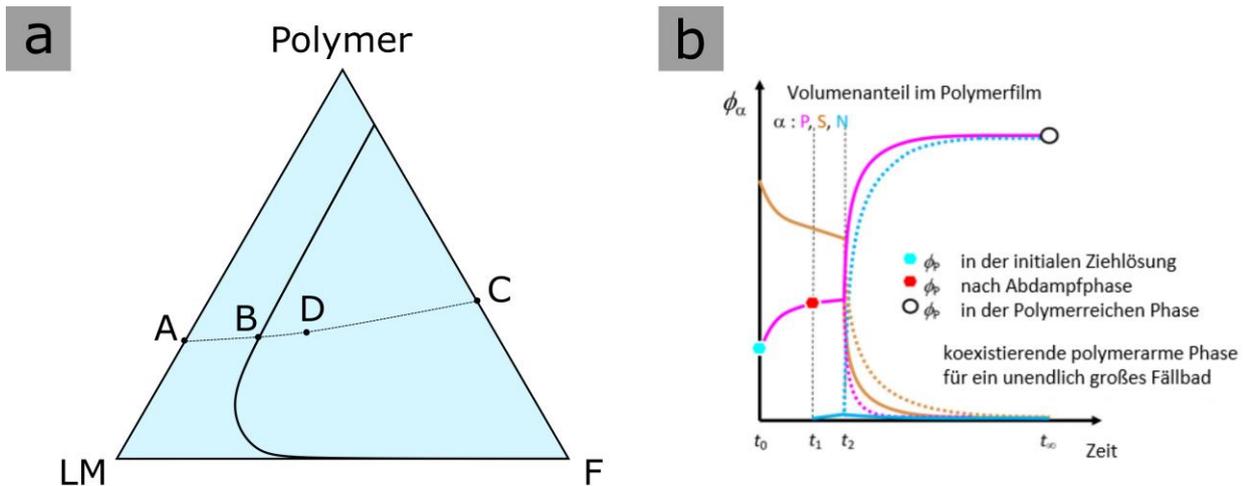


Abbildung 6: a) Schematisches Phasendiagramm für ein Polymer, Lösungsmittel (LM) und Nichtlösungsmittel (F) System, gezeichnet in Anlehnung an STRATHMANN und KOCK.^[41] b) Schematische Zeichnung des zeitlichen Verlaufs der Konzentrationen von Polymer (P), Lösungsmittel (S) und Nichtlösungsmittel (N), adaptiert und Übersetzt mit Erlaubnis von M. Müller, V. Abetz, Chemical Reviews 2021, 121, 14189. Copyright 2021 American Chemical Society.^[42]

Zu Beginn des Prozesses liegt eine Lösung aus Polymer im Lösungsmittel an Punkt A der Abbildung 6a vor. Durch das Eintauchen des Polymerfilms in das Nichtlösungsmittel wird das Mischungsverhältnis der Polymerlösung weiter auf die rechte Seite in Richtung Nichtlösungsmittel F verschoben. Zunächst wird durch Austausch des Lösungs- bzw. Nichtlösungsmittels Punkt B erreicht, an dem die Binodale geschnitten wird und der den Anfang der Fällung und Punkt D den Beginn der Erstarrung bezeichnet. Die Binodale trennt im Phasendiagramm den Bereich einer homogenen Mischung von einem Zweiphasensystem. Wenn das gesamte Lösungsmittel durch Nichtlösungsmittel ausgetauscht ist, wird am Punkt C die fertige Membran erreicht. Grundvoraussetzung für diesen Ablauf ist die uneingeschränkte Mischbarkeit von Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel. Dieses Diagramm beschreibt die Gleichgewichtszustände während des Fällungsprozesses, welche aber aufgrund der eingeschränkten Beweglichkeit des Polymers möglicherweise nicht erreicht werden. Daher wird die Phasenseparation zum größten Teil von kinetischen Parametern bestimmt.^[41] Eine weitere Folge davon ist das Auftreten eines metastabilen Bereichs nach der Binodalen, in dem sowohl eine homogene Mischung als auch ein Zweiphasensystem stabil sein kann, welches von der sog. Spinodalen begrenzt wird. In Abbildung 6b ist ein zeitlicher Verlauf des zuvor beschriebenen Prozesses schematisch gezeigt. Im ersten Schritt, von t_0 bis t_1 , befindet sich das System im Zustand eines gequollenen Polymerfilms aus dem Lösungsmittel (S) und dem Polymer (P), und der Polymeranteil steigt durch Verdampfen des Lösungsmittels leicht an. Am Punkt t_1 wird der Polymerfilm schließlich in das Fällbad, welches im Beispiel unendlich groß angenommen wird, eingebracht. In der Zeit bis t_2 diffundiert nun das Lösungsmittel in das Nichtlösungsmittel und ein kleiner Teil des Nichtlösungsmittels in den

Polymerfilm, bis an Punkt t_2 genügend Nichtlösungsmittel vorliegt, um eine Ausfällung des Polymers auszulösen und das System sich in eine polymerreiche (durchgezogene Linie) und polymerarme Phase (gepunktete Linie) teilt.^[42] Diese Phasenseparation beginnt an der Oberfläche der Membran und dringt mit der Zeit zur Substratseite vor. Dieses Verhalten kann in der Abbildung nicht aufgelöst werden. Die polymerreiche Phase bildet die Matrix der Membran, während die polymerarme Phase die Poren darstellt. Abhängig von der Zusammensetzung des Polymerfilms am Beginn der Erstarrung, Punkt D in Abbildung 6a, kann der Prozess entweder über die spinodale Entmischung oder den Nukleations- und Wachstumsmechanismus beschrieben werden.^[43, 44] Spinodale Entmischung findet dann statt, wenn die Zusammensetzung in der instabilen Region des Phasendiagramms liegt (weit in Richtung des Nichtlösungsmittels entfernt von der eingezeichneten Binodalen in Abbildung 6). Der Nukleations und Wachstumsmechanismus trifft auf Systeme in meta-stabilen Regionen in der Nähe der Binodalen zu.^[43] Eine wichtige Charakteristik von NIPS-Membranen ist die Morphologie der Stützsicht. Allgemein wird eine schnelle Entmischung mit einer hochporösen Schicht, welche fingerähnliche Kavitäten aufweist, in Verbindung gebracht, während eine langsame Entmischung in einer schwammartigen Struktur resultiert.^[44] Weiterhin kann der langsameren Entmischung eine dichtere Oberfläche als der schnellen zugeordnet werden.^[45] Daraus resultiert ein Selektivitäts-Permeanz-Kompromiss dieser Membranen. Die Herstellung kleinerer Poren mit einer erhöhten Selektivität im Größenausschlussmechanismus erzwingt eine Operation des NIPS unter dem Nukleations- und Wachstumsmechanismus. Aufgrund der bei dieser Herstellung resultierenden dichteren Membranen kann der Durchfluss jedoch nur einen bestimmten Grenzwert erreichen. Der genaue Mechanismus der Formation der fingerähnlichen Kavitäten, welche für einen stark erhöhten Wasserfluss verantwortlich sind, wird in der Literatur jedoch noch diskutiert. So werden verschiedene Einflüsse wie Oberflächenspannungsgradienten,^[46] Schrumpfung der polymerreichen Phase,^[47] Kapillareffekte^[48] oder Polymerkettenverschlaufung diskutiert.^[43] Für die Membran hat die Präsenz dieser Kavitäten Vor- bzw. Nachteile, abhängig von den gewünschten Eigenschaften. So führen diese auf der einen Seite zu einer höheren Porosität, auf der anderen Seite wird die mechanische Stabilität beeinträchtigt. Auf dem NIPS-Prozess aufbauend wurde von PEINEMANN et al. 2007 der *self-assembly and non-solvent induced phase separation* (SNIPS) Prozess beschrieben.^[49] Hier wird zusätzlich zu den bereits beschriebenen Phänomenen die Selbstanordnung von amphiphilen BCP, wie z. B. PS-*b*-P4VP ausgenutzt, um den Selektivitäts-Permeanz-Kompromiss der NIPS-Membranen zu überwinden. Die Autoren gehen in ihrer wegweisenden Arbeit davon aus, dass in der polymerreichen Phase an der Oberfläche der Membran die Selbstanordnung stattfindet und so zu hochgeordneten Porenstrukturen führt. In der Folge wurde der SNIPS-Prozess von vielen weiteren Forschenden weiter untersucht und verwendet. In einer späteren Arbeit von MARQUES et al. wurde die Selbstanordnung des BCP, welche später die Porenstruktur der Membran bestimmt, bereits in der Membranlösung nachgewiesen und sogar deren zeitliche Entwicklung beobachtet.^[50, 51] Allgemein wird eine SNIPS-

Membran in drei getrennte Bereiche eingeteilt. Diese besteht nach NUNES aus einer Oberflächenschicht, einer geordneten, selbst angeordneten und schließlich einer ungeordneten Unterschicht.^[52] Die ungeordnete Unterschicht entsteht dabei nach den Mechanismen, welche bereits für die Homopolymere beim NIPS-Prozess beschrieben wurden, während bei den oberen Schichten die Selbstanordnung zum Tragen kommt. Die Selbstanordnung der BCP in Lösung wird in einem allgemeinen Rahmen in Kapitel 2.2.3 genauer beschrieben. An dieser Stelle werden die wichtigen Einflussfaktoren auf den Membranbildungsprozess in den Vordergrund gestellt. So spielen neben den intrinsischen Eigenschaften des Polymers und dessen Interaktionen mit den (Nicht-) Lösungsmitteln eine Reihe weiterer Faktoren eine große Rolle. Zunächst muss die Abdampfzeit nach dem Ziehen des Polymerfilms beachtet werden. Die in der Lösung vorliegende Mizell-Anordnung wird im Ziehprozess abhängig von der Ziehrate und Viskosität gestört. Während der Abdampfzeit wird diese Ordnung durch die Bildung eines viskoelastischen Films wieder hergestellt.^[53] Gleichzeitig wird diese schwache oder teilweise Ordnung durch die Erhöhung der Polymerkonzentration an der Luft-Polymer Grenzfläche verbessert und hochgeordnete Strukturen entstehen. Wichtig ist an dieser Stelle, dass bei zu langen Abdampfzeiten die Struktur wieder verloren geht.^[54] Weiterhin ist die Luftfeuchtigkeit in der Umgebung des Polymerfilms zu beachten. Abhängig vom verwendeten BCP, wie z. B. bei Poly((2-Hydroxyethyl)methacrylat) (PHEMA) als hydrophilem Block können Interaktionen des Polymers mit der Luftfeuchte auftreten.^[53, 55] Die Verdunstungsgeschwindigkeiten sind ebenso auch von der Umgebungstemperatur abhängig, der genaue Einfluss dieses Parameters auf den SNIPS Prozess ist jedoch bisher wenig untersucht.^[53] Die Anfangskonzentration des BCP in der Ziehlösung kann darüber hinaus drastische Auswirkungen auf die resultierende Membranstruktur haben. So kontrolliert dieser Parameter neben der Viskosität der Lösung auch die benötigte Abdampfzeit des Systems.^[56] Weiterhin kann die Molmasse des BCP mit dem Porendurchmesser in Verbindung gebracht werden. So konnten GALLEI et al. anhand eines PS-*b*-P4VP Systems einen linearen Zusammenhang der Gesamtlänge der Polymere mit der zugrunde liegenden Porengröße im Bereich von 35 – 70 nm aufzeigen.^[57] Schließlich finden auch eine breite Auswahl an Additiven im Membranherstellungsprozess Anwendung.^[58] In einer Arbeit, die computergestützte Simulationen einsetzte, konnten BLAGOJEVIC et al. kleine Unverträglichkeiten zwischen dem Matrix-formenden Polymerblock und dem Nichtlösungsmittel, dessen schnellere Erstarrung (bei kleineren Polymerkonzentrationen) und einen größeren Unterschied der beiden BCP-Blöcke als Indikatoren für eine feine Porenstruktur ausmachen, während bei gegenteiligen Verhalten eine grobporige Formation bevorzugt wurde.^[59] Für weiterführende Informationen, welche den Rahmen dieser Arbeit übersteigen, sei der Lesende an einige zusammenfassende Arbeiten auf diesem Gebiet verwiesen.^{[58,}

60-63]

2.1.3 Charakterisierung der Membranmorphologie

Die Trennleistung von speziell UF-Membranen wird häufig mit dem „*molecular weight cut off*“ (MWCO) beschrieben. Dieser Wert spezifiziert dabei, ab welcher Größe ein Analyt zu 90 % zurückgehalten wird.^[64] Zur Bestimmung des MWCO können zum Beispiel (Nano-)Partikel definierter Größe oder Polymerlösungen von Dextran oder Poly(ethylenglykol) filtriert werden.^[65-67] Dieser experimentelle Wert beinhaltet dabei sowohl die Rückhaltung über den Siebeffekt als auch auftretende Interaktionen zwischen den gelösten Stoffen bzw. gegebenenfalls auch zu dem Membranmaterial selbst.^[67] Die Interaktionen der gelösten Stoffe untereinander sind dabei besonders ausgeprägt, wenn in der Filtrationslösung eine breite Größenverteilung vorhanden ist. So können größere Moleküle die kleineren an einem Durchtritt durch die Membran hindern und so den Wert im Vergleich zur Messung von Proben mit niedriger Dispersität künstlich verringern.^[68] Weiterhin tritt während der Filtration eine Konzentrationspolarisation des Analyten auf. Dabei erhöht sich dessen Konzentration in der Lösung direkt über der Membran auf den bis zu 20 – 50-fachen Wert, und der entstehende osmotische Druck wirkt dann der Filtrationsrichtung entgegen.^[69-71] Zusammen werden diese beiden Effekte auch Fouling genannt. Eine wichtige Unterscheidung ist, dass die Konzentrationspolarisation leicht reversibel ist, während die Ablagerung von partikulären oder gelösten Stoffen zum Teil eine aufwändige Reinigung der Membran erfordern.^[69] Eine weitere wichtige Kenngröße von Membranen ist die Permeanz, welche als Wasserfluss pro Druckeinheit definiert ist. Abhängig von dem der Filtration zugrunde liegenden Mechanismus wird dieser entweder nach dem Diffusionsmodell für dichte oder dem Gesetz von HAGEN-POISEUILLE für poröse Membranen beschrieben.^[72-74] In Abbildung 7 ist eine schematische, idealisierte Darstellung einer porösen Membran gezeigt.

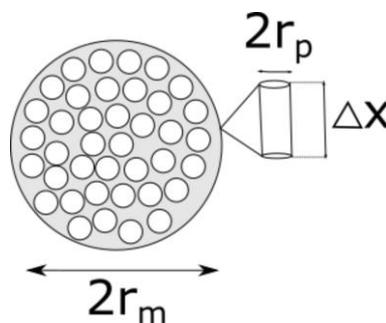


Abbildung 7: Idealisierte Darstellung einer porösen Membran als eine Anordnung paralleler Zylinder. Gezeichnet in Anlehnung an VISAKH et al.^[75]

Wie hier zu sehen ist, besteht die Membran aus einer Aneinanderreihung von senkrecht stehenden Zylindern, durch die die Flüssigkeit während des Filtrationsprozesses treten kann. Der resultierende

Wasserfluss J kann entsprechend Gleichung 2.1 beschrieben werden.^[75] Diese Beschreibung beruht auf der Annahme, dass während der Messung die zuvor beschriebenen Effekte der Konzentrationspolarisation und dem Fouling der Membran ausgeschlossen sind sowie die Flüssigkeit sich perfekt newtonsch verhält und laminar durch die Poren fließt.

$$J = \frac{\varepsilon r_p^2 \Delta p}{8 \eta \Delta x} \cdot A_M \quad 2.1$$

Hier steht ε für die Porosität, r_p für den Porenradius, Δp für den Transmembrandruck, η die Viskosität des Filtrationsmediums, Δx für die Membrandicke, bzw. die Dicke der Trennschicht und A_M für die Fläche der Membran. Die Porosität ist ein Maß für die Dichte der zylindrischen Poren auf der Oberfläche der Membran und kann über Gleichung 2.2 beschrieben werden.^[75]

$$\varepsilon = \frac{n_p \pi r^2}{A_M} \quad 2.2$$

Bei bekannter Porosität und Membrandicke kann also der apparente Porenradius einer Membran über den Wasserfluss berechnet werden. Weiterhin kann aus dem MWCO über verschiedene mathematische Modelle ein Porenradius berechnet werden.^[76, 77] Die beiden Methoden haben dabei den Nachteil, dass die Berechnung auf getroffenen Annahmen beruht und so mitunter von den realen Werten stark abweichen kann.^[76] Der Begriff des tatsächlichen Porenradius ist mitunter jedoch schwierig zu definieren, da abhängig vom Material der Membran der Radius in verschiedenen Medien und trockenem Zustand stark voneinander abweichen kann. Für die Bestimmung des Porenradius werden so verschiedene Methoden angewandt. Neben bildgebenden Verfahren wie der Rasterelektronenmikroskopie (REM) oder der Rasterkraftmikroskopie (AFM) finden auch physikalische Verfahren wie Blasendruck und Gastransport, Quecksilberporosimetrie und verschiedene Aggregatzustandsgleichgewichtsmethoden Anwendung.^[67, 78, 79] Die direkteste Methode, eine Porengröße zu bestimmen, ist eine mikroskopische Aufnahme der Oberfläche. Mit einer Auflösung von gewöhnlich bis zu 1 nm^[80] eignet sich die REM dabei sehr gut, um die Oberflächen und Querschnitte der Membranen bis zum Nanofiltrations-Regime abzubilden. Nachteilig bei dieser Methode ist die beschränkte Aussage über die gesamte Oberfläche und die Messung der Membranen im trockenen Zustand. Auch muss die Membranoberfläche mit einem leitfähigen Material wie Gold oder Platin besputtert werden, was die Porengröße und -struktur verändern kann. Weiterhin ist mit einem Standardaufbau keine Aussage über eine Porenlänge oder Tortuosität möglich.^[75, 81] Durch die Erstellung einer dreidimensionalen Oberflächenstruktur kann bei der AFM durch die Verwendung von z-Achsen-Profilen die Porengröße und -struktur sehr einfach ausgewertet werden, auch eine Aussage über die Porentiefe ist unter Umständen abhängig von der Cantilever- und Porengeometrie möglich. Wie bei der REM eignet sich die hohe Auflösung sehr gut,

um die Strukturen der Membranen darzustellen.^[82] Weiterhin erlaubt die AFM eine Messung der Proben in verschiedenen Medien ohne vorherige Behandlung mit leitfähigen Materialien. Daher kann ein Bild sehr nahe am tatsächlichen Verwendungszustand aufgenommen werden. Die hohe Auflösung wiederum bedingt auch hier eine eingeschränkte Aussage über die gesamte Membran. Ein Vergleich der Porenradien bestimmt durch AFM und berechnet aus dem MWCO zeigt in der Literatur eine starke Abweichung von einem Faktor von 2 bis 9.^[76, 83] Diese Abweichung ist darauf zurückzuführen, dass bei der AFM nur der Porendurchmesser der Oberfläche berücksichtigt wird, während der MWCO, wie zuvor beschrieben, auch Phänomene während der Filtration beinhaltet. Neben den bildgebenden Methoden finden auch physikalische Bestimmungen Anwendung in der Porengrößenbestimmung. Bei der Blasendruck- und Gastransport-Methode wird der Druck p gemessen, welcher benötigt wird, um eine Flüssigkeit gegen Kapillarkräfte aus einer Pore zu verdrängen. Über die Gleichung 2.3 nach WASHBURN kann dann der Durchmesser D der größten Pore unter Berücksichtigung der Grenzflächenspannung γ bestimmt werden.^[75]

$$p = \frac{4\gamma\cos\Theta}{D} \quad 2.3$$

Bei der geeigneten Wahl einer vollständig benetzenden Flüssigkeit kann ein Kontaktwinkel Θ von 0° angenommen werden und die Gleichung 2.4 zur sogenannten CANTOR-Gleichung 2.6 vereinfacht werden.^[75]

$$D = \frac{4\gamma}{p} \quad 2.4$$

Abhängig von der Wahl der beiden Fluide, welche die Membran benetzen und erstere verdrängen, können so Poren ab ca. 1 nm gemessen werden.^[78] Als Fluide finden hier unter anderem Luft, Wasser, Alkohole, Quecksilber und perfluorierte Ether Anwendung.^[75, 84] Weiterhin erlauben verschiedene Messabläufe und -aufbauten die Bestimmung der mittleren Porengröße, der Porengrößenverteilung und der größten Pore. Der größte Vorteil dieser Methode ist, dass auch nur tatsächlich durchgängige Poren der Membran gemessen werden und die Messung in einem nassen Zustand durchgeführt wird, was als nahe dem tatsächlichen Filtrationsvorgang angesehen werden kann.^[75, 78] Ein weiteres Verfahren ist die sogenannte Permporometrie, welche auf der Kondensation von Flüssigkeiten in Mikroporen basiert. Der Dampfdruck einer Flüssigkeit ist abhängig vom Radius der Oberflächenkrümmung, wobei diese Abhängigkeit in einer Kapillare durch die Gleichung 2.5 nach KELVIN definiert ist.^[78]

$$RT\ln\frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma\bar{V}\cos\Theta}{r_K} \quad 2.5$$

Hier steht p und p_0 für den Dampfdruck in der Kapillare und bei Standardbedingungen, γ für die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, Θ für den Kontaktwinkel, \bar{V} für das Molvolumen der Flüssigkeit

und r_K für den Kelvinradius, welcher ein wenig kleiner als der Porenradius ist.^[78] Wenn ein Gasstrom aus einer kondensierbaren und nicht kondensierbaren Komponente durch die Membran geleitet wird, werden abhängig vom angelegten Druck die Poren mit Flüssigkeit gefüllt und die Veränderung im Volumenstrom gemessen. Prinzipiell ist es dabei möglich, sowohl den Adsorptions- als auch den Desorptionsprozess zu messen, wobei das Gleichgewicht bei der Desorption einfach einzustellen ist und daher für die Messung der Porengrößenverteilung herangezogen wird.^[75, 78] Auch bei diesem Verfahren werden nur die Porengrößen der tatsächlich durchgängigen Poren bestimmt. Auf dem gleichen Prinzip beruht auch die Adsorptions-Desorptionsmethode, welche auch BARETT-JOYNER-HALENDA Methode heißt. Im Gegensatz zur Permporometrie wird jedoch nicht der Gasstrom, sondern die Sorptionsisotherme direkt gemessen.^[85] Aus dieser können dann Informationen zum Porenradius, -volumen und deren Oberfläche gewonnen werden.^[75] Eine Veränderung des Phasenübergangs macht sich auch die Methode der Thermoporometrie zunutze. Hier wird die Gefrierpunktniedrigung ΔT einer Flüssigkeit, welche in einer Pore mit dem Radius r eingeschlossen ist, gemessen und über Gleichung 2.6 von BRUN et al. hergeleitet beschrieben.^[75, 78, 86]

$$r(\text{nm}) = 0,68 - \frac{32,33}{\Delta T} \quad 2.6$$

Die Gefrierpunktniedrigung kann mit der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) gemessen werden, wodurch Aussagen über die Porengrößenverteilung und deren Volumen getroffen werden. Allen physikalischen Methoden gemeinsam ist eine nur bedingte Anwendbarkeit bei integral asymmetrischen Membranen, da nicht zwischen Poren der Trenn- und Stüttschicht unterschieden werden kann.^[67, 78] So muss bei der Angabe des Porenradius und der Porengeometrie, vor allem auch bei einem Vergleich verschiedener Membranen, immer auch die Methode, wie diese bestimmt wurden, berücksichtigt werden. Eine vollständige Charakterisierung einer Membran sollte daher aus der Kombination verschiedener Methoden bestehen.

2.1.4 Aktuelle Forschungsschwerpunkte im Bereich der druckgetriebenen Polymere Membranen

Die aktuelle Forschung im Bereich der druckgetriebenen Polymere Membranen konzentriert sich auf einige wichtige Themen in den Bereichen der mechanisch-physikalischen Eigenschaften, grünen Chemie und Ausstattung der Membranen mit *Stimuli*-responsiven Eigenschaften. Zunächst werden

vor allem bei den NIPS- und SNIPS-Membranen in der Literatur immer die gleichen großen Themen, welche Verbesserung bedürfen, angeführt. Zu diesen gehören eine gesteigerte mechanische, chemische und thermische Stabilität sowie Verhinderung von Fouling.^[8-10] Ansätze zur Adressierung dieser Probleme sind mannigfaltig, aber lassen sich unter den folgenden Schlagwörtern zusammenfassen: i) Neue Materialien,^[3, 87] ii) Modifikation von existierenden Materialien durch z. B. Vernetzung, Komposit-Bildung, Oberflächenpolymerisation,^[8] iii) Design von neuen Prozessen oder Modifikation von existierenden.^[9] Tiefere Einblicke in das Feld der mechanischen Stabilisierung von Polymermembranen werden in Kapitel 2.5 gegeben. Im Bereich der grünen Chemie konzentrieren sich die Bemühungen hauptsächlich auf den Einsatz von nicht-toxischen und umweltfreundlichen Lösungsmitteln zur Herstellung der Membranen.^[88] Aber auch die Rohmaterialien der Membranen selbst, welche häufig aus nicht nachwachsenden Rohstoffen bestehen, stehen im Fokus der Forschung.^[89] Auch die Implementierung von *Stimuli*-responsiven Eigenschaften in einer Membran könnte zu einer erhöhten Nachhaltigkeit führen und weitere Anwendungsfelder für Polymermembranen erschließen.^[90] Genauer zu diesem Thema wird in Kapitel 2.4 ausgeführt. Zu einem besseren Verständnis der in den Kapiteln 2.4 und 2.5 behandelten Beispiele und Grundlagen werden im Folgenden zunächst die BCPs als entscheidende Komponente des SNIPS-Prozesses vorgestellt.

2.2 Blockcopolymere

Wie im vorangegangenen Kapitel erörtert, können BCPs eingesetzt werden, um neuartige und leistungsfähige Filtrationsmembranen herzustellen. Weiterhin finden diese in fast allen Bereichen der Polymerchemie Anwendung. Im Folgenden werden zunächst die allgemeine Struktur und Eigenschaften der BCPs erläutert, bevor eine Übersicht zu den Anwendungen gegeben wird. Abschließend wird die Mikrophasenseparation von BCPs als ausschlaggebende Eigenschaft für den Einsatz in Filtrationsmembranen genauer beleuchtet.

2.2.1 Struktur und Eigenschaften von Blockcopolymeren

Ganz allgemein besteht ein BCPs aus Abschnitten verschiedener Makromoleküle, welche kovalent verbunden sind. Die Unterschiede können dabei auf unterschiedlichen Wiederholungseinheiten oder Zusammensetzungen bis hin zu verschiedenen Konstitutionen beruhen.^[91] Weithin ist die Anzahl der Abschnitte bzw. Blöcke nicht definiert, so können zwei Blöcke ein Diblock- oder drei Blöcke ein Triblockcopolymer bilden. Diese Reihe kann theoretisch beliebig weit fortgeführt werden, wobei einzelne Blöcke häufig durch Großbuchstaben (A, B, ...) allgemein gekennzeichnet werden. Weiterhin können die Blöcke wiederholend angeordnet sein oder gänzlich unterschiedlich, die Verbindung kann linear erfolgen oder verzweigt. In Abbildung 8 sind einige Möglichkeiten der Anordnungen gezeigt.

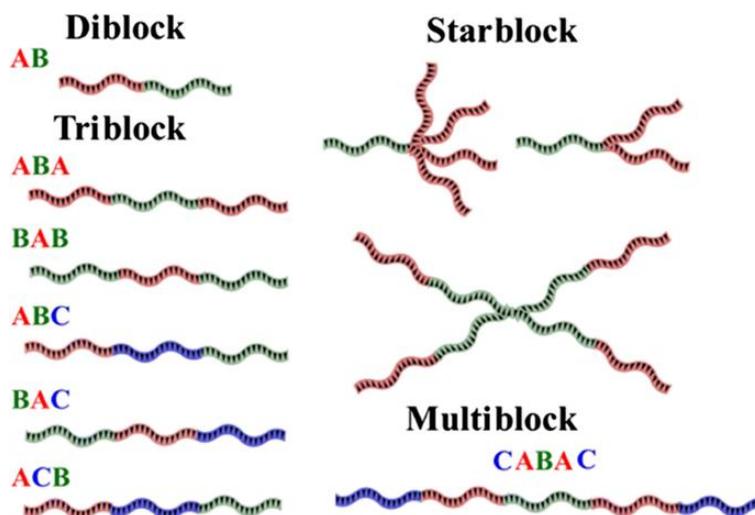


Abbildung 8: Übersicht zu verschiedenen Typen von Blockcopolymeren, übernommen mit der Erlaubnis von Springer Nature von KHIMANI et al.^[92]

Da die einzelnen Segmente des BCPs aus einheitlichen Wiederholungseinheiten bestehen, bleiben einige Eigenschaften der Homopolymere bestehen. Als Paradebeispiel wird häufig die Messung von zwei distinkten Glastemperaturen, unabhängig von den tatsächlichen Blockanteilen, genannt. Im Gegensatz dazu besitzt ein statistisches Copolymer eine einzige Glastemperatur, welche von den Anteilen der einzelnen Bausteine abhängt.^[93] Im gleichen Sinne wird bei der Diskussion von BCPs immer deren Phasenseparationseigenschaften angeführt. Eine Mischung aus zwei (oder mehr) homopolymeren Schmelzen ist in den meisten Fällen nicht thermodynamisch stabil und führt zu einer Entmischung der Systeme. In BCPs, in denen die homopolymeren Anteile kovalent miteinander verbunden sind, kann diese Entmischung nicht makroskopisch erfolgen. Daher kommt es zu der sogenannten Mikrophasenseparation. Tatsächlich basieren die meisten Anwendungen von BCP auf den aus dieser Tatsache folgenden Eigenschaften. So werden BCPs als Mizellen in Lösung für den Wirkstofftransport in der Medizin verwendet.^[94] Weiterhin können amphiphile Polymere als Verträglichkeitsvermittler oder Tenside eingesetzt werden.^[95] Außerdem wird die Kombination von Blöcken mit hohen und niedrigen Glastemperaturen ausgenutzt, um thermoplastische Elastomere herzustellen.^[96] Die von BCPs ausgehenden selbstangeordneten Strukturen werden auch in der (Nano-)Lithographie und Elektrotechnik in der Forschung diskutiert.^[97-99] Natürlich können aus BCPs auch wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben Membranen hergestellt werden. Die wichtigste Eigenschaft bei all diesen Anwendungen ist ihre Fähigkeit zur Mikrophasenseparation. Daher werden im folgenden Kapitel zunächst die zugrunde liegenden thermodynamischen Zusammenhänge beleuchtet.

2.2.2 Mikrophasenseparation

Ein System aus zwei Polymeren kann über die FLORY-HUGGINS, auch Gittertheorie genannt, in Bezug auf ihre Mischbarkeit thermodynamisch beschrieben werden. Dazu wird ein Gitter gezeichnet, in welchem jedes Polymer N miteinander verbundene Plätze einnimmt. Wie bereits eingangs thematisiert, besteht zwischen zwei verschiedenen amorphen Polymeren meist eine thermodynamische Unverträglichkeit, da jede Kette von Polymer A die möglichen Konformationen von Polymer B einschränkt. Das führt zu einer Einschränkung der Freiheiten des Systems während des Mischens und daher zu einem Entropieverlust. Dieser kann über eine ggf. positive Mischungsenthalpie nur sehr selten ausgeglichen werden. Die Mischungsenthalpie ΔH_{mix} kann in dieser Gittertheorie über den FLORY-HUGGINS Wechselwirkungsparameter χ entsprechend Gleichung 2.6 ausgedrückt werden.^[100]

$$\chi = \frac{z\Delta\epsilon}{k_{\text{B}}T} = \frac{\Delta H_{\text{mix}}}{N_{\text{g}}\Phi_1\Phi_2k_{\text{B}}T} \quad 2.7$$

Hier steht N_g für die Gesamtzahl der verfügbaren Gitterplätze, Φ für den jeweiligen Volumenanteil und k_B die BOLTZMANN-Konstante und T die Temperatur. Bei einem sehr hohen positiven Wert von χ sind die einzelnen polymeren Bestandteile sehr unverträglich und bei negativen Werten wird die Interaktion von ungleichen Segmenten bevorzugt. Experimentell besteht ein Zugang zu diesem Parameter über DSC- oder *Small-angle neutron scattering* (SANS)-Messungen, außerdem kann er durch Löslichkeitsversuche abgeschätzt werden. Diese Schätzung ist jedoch bereits für polare Polymermischungen stark fehlerbehaftet.^[101] Die Beschreibung der Interaktion von zwei Polymeren kann auch auf ein AB-Diblockcopolymer übertragen werden, wobei die Möglichkeit der makroskopischen Entmischung durch die kovalente Bindung entfällt. Durch diese Einschränkung kommt es zu miteinander in Konkurrenz stehenden Bestreben. Auf der einen Seite führt die Unverträglichkeit der Segmente zu einer Entmischungsbestrebung, während auf der anderen Seite eine Streckung der Polymerketten zu einer verringerten Entropie führen.^[102] Bei zunehmender Kettenlänge N der Polymere steigt der entropische Anteil weiter an, weshalb bei der Diskussion von Mikrophasenseparation häufig das Produkt von χ und N als Maß für das Separationsbestreben verwendet wird. Weiterhin wird die vom System eingenommene Struktur von den Anteilen der beiden Blöcke am Gesamtpolymer bestimmt. In diesem Zusammenhang wird der Volumenanteil Φ oder auch f verwendet. Zusätzlich müssen für eine genaue theoretische Beschreibung noch nicht lokale Phänomene betrachtet werden. In der FLORY-HUGGINS-Beschreibung wird von einer zufälligen Mischung ausgegangen, was im Falle von Polymeren nicht erfüllt werden kann. Daher muss ggf. die sog. Asymmetrie in Betracht gezogen werden, um theoretisch berechnete Phasendiagramme mit den realen Verhältnissen in Einklang zu bringen. Weiterhin kann das Diagramm durch die Dispersität des Polymers verändert werden.^[103] So kann eine Verbreiterung der Dispersität die Domänen vergrößern, ganze Phasen verschieben und die Ordnungsübergänge verändern. Daneben kann auch eine Veränderung in der Entmischungsstärke folgen.^[104] In Abhängigkeit vom Volumenanteil und χN kann wie in Abbildung 9 gezeigt ein Phasendiagramm für die Morphologie eines symmetrischen BCP berechnet werden.

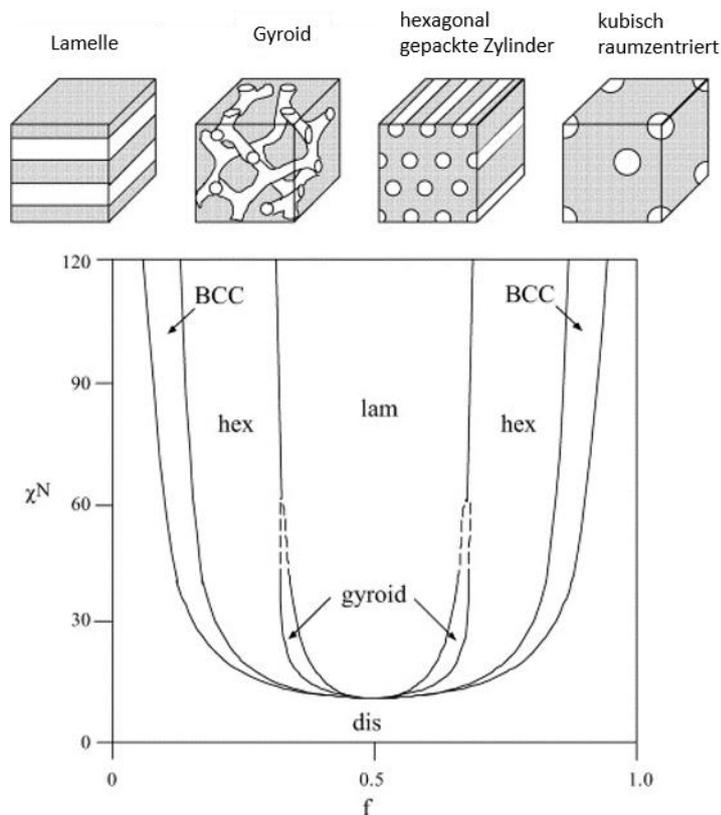


Abbildung 9: Phasendiagramm eines symmetrischen Diblockcopolymers, berechnet über Self-Consistent-Field-Methode, zusammen mit schematischer Darstellung der Gleichgewichtsmorphologie, übernommen mit der Erlaubnis von Elsevier von CASTELLETTO et al.^[103]

Dieses Phasendiagramm wird zunächst in einen ungeordneten (einphasigen) Bereich und einen geordneten (phasenseparierten) Bereich eingeteilt. Der ungeordnete Bereich, mit „dis“ in Abbildung 9 markiert, tritt dann auf, wenn entweder nicht genügend Abstoßung zwischen den Segmenten oder zu wenig Anteile der Segmente auftreten. Allgemein wird die Energiedifferenz ΔG_m zwischen dem geordneten und ungeordneten Zustand wie in Gleichung 2.6 gezeigt aus einem enthalpischen Teil ΔH_m und einem entropischen Teil $T\Delta S_m$ zusammengesetzt.^[105]

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad 2.8$$

Wie bereits beschrieben sind der enthalpische und entropische Term immer negativ. Daher kann ein thermischer Verlauf des Ordnungszustandes beschrieben werden. Bei kleinen T überwiegt der enthalpische Teil und ΔG_m ist negativ. Der mikrophasenseparierte Zustand ist also bevorzugt, während bei hohen T die Gleichung positiv wird und die Mischung als eine homogene Phase vorliegt. Die Temperatur, an der ΔG_m genau null ist, wird als T_{ODT} bezeichnet.^[105] Je nach Position auf der y-Achse wird allgemein zwischen einem starken Segregationslimit (SSL) ($\chi N \rightarrow \infty$), einem schwachen Segregationslimit (WSL) ($\chi N \leq 10$) und einer intermediären Region ($10 < \chi N \leq 50$) unterschieden.^[106]

Für die genauen Grenzen dieser Segregationsgrenzen werden unterschiedliche Werte in der Literatur angegeben. In anderen Quellen wird das SSL mit $\chi N \gg 10$ oder $\chi N > 100$ genannt.^[103, 105, 107] Die auftretenden Phasen gehen dabei von nahezu perfekter Trennung im SSL zu einer sinusoidalen Verteilung, das heißt einer Verunreinigung der Phase A mit B und umgekehrt im WSL über.^[103] Die Phasen gehen dabei mit steigendem Volumenanteil von innenzentrierten Kugelpackungen über hexagonal angeordnete Zylinder, kokontinuierliche gyroidale zu lamellaren Strukturen über. Diese sind schematisch über dem Phasendiagramm gezeigt. Im Allgemeinen sind die Größen der Mikrophasen, die von AB-Diblockcopolymeren gebildet werden, in der Größenordnung von 10 – 100 nm.^[108] Gängigerweise werden diese durch Kleinwinkelstreuung von Röntgen oder Neutronenstrahlen (SAXS bzw. SANS) oder über Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Bilder charakterisiert. In Abbildung 10 sind reale TEM-Bilder der Strukturen von PE-*b*-Polyethylethylen zum Vergleich abgebildet.

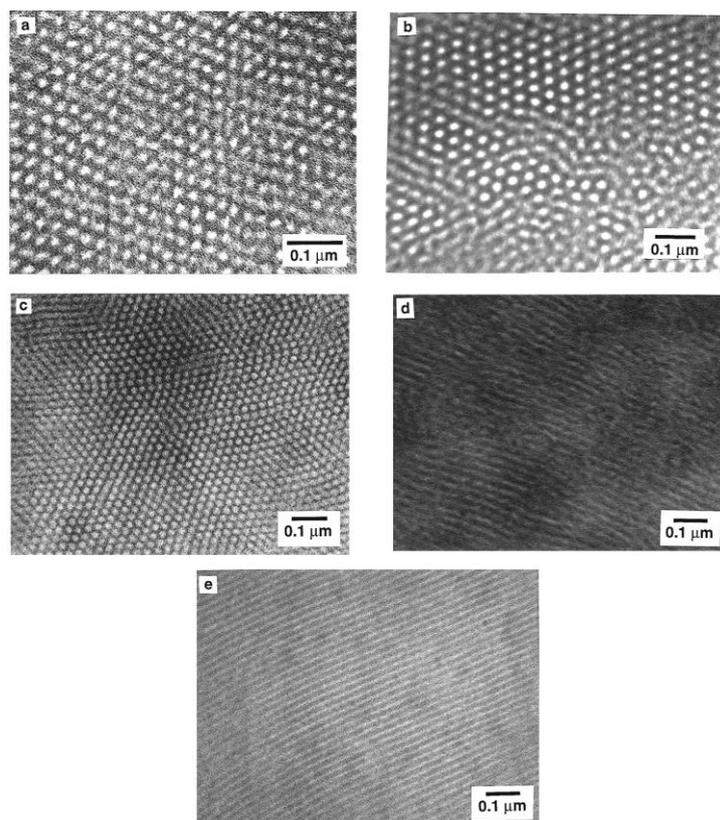


Abbildung 10: TEM Aufnahmen von PE-*b*-Polyethylethylen Diblockcopolymeren kontrastiert mit Rutheniumtetroxid. Die hellen Regionen stellen PE und die dunklen Polyethylethylen dar. a) sphärische Morphologie ($f(\text{PE}) = 0,25$; Hochtemperatur) b) Zylinder ($f(\text{PE}) = 0,25$; Tieftemperatur) c) Zylinder (Phasengerichtet) ($f(\text{PE}) = 0,4$; Tieftemperatur) d) hexagonal perforierte Lamelle (angenommen, $f = 0,43$; Tieftemperatur) e) Lamelle ($f = 0,46$). Adaptiert mit der Erlaubnis von J. Zhao, B. Majumdar, M. F. Schulz, F. S. Bates, K. Almdal, K. Mortensen, D. A. Hajduk, S. M. Gruner, *Macromolecules* **1996**, 29, 1204.^[109] Copyright 1996 American Chemical Society.

Wie in Abbildung 10d zu sehen ist, sind auch besondere Strukturen wie perforierte Lamellen möglich, diese sind jedoch keine thermodynamische Gleichgewichtsmorphologie, sondern langlebige metastabile Phasen, die mit der Zeit in andere Morphologien relaxieren.^[110] Bei der Mischung mit einem Lösungsmittel oder gar einem Lösungsmittelgemisch können andere Phänomene beobachtet werden, welche im nächsten Abschnitt vorgestellt werden.

2.2.3 Selbstanordnung in organischen Lösungsmitteln

Beim Lösen eines BCPs tritt neben den bisher betrachteten Interaktionen noch zusätzlich eine Polymer-Lösungsmittel-Interaktion auf. Diese muss getrennt für jeden Block betrachtet werden, da die Interaktionen sehr unterschiedlich sein können. Es können drei Fälle für eine Mischung des BCPs A-*b*-B und eines Lösungsmittels unterschieden werden. Das Lösungsmittel ist i) ein gutes Lösungsmittel für entweder Block A oder Block B, ii) ein gutes Lösungsmittel für beide Blöcke A und B oder schließlich iii) ein schlechtes Lösungsmittel für Block A und B. Für den Fall ii) wird die Separation von den abstoßenden Kräften zwischen den Polymersegmenten bestimmt, ähnlich wie in der Schmelze iii) das BCP schlicht als Feststoff vorliegt. Der Fall i) schließlich stellt einen interessanten Sonderfall dar.^[111] Durch die unterschiedlichen Interaktionen zwischen den beiden Blöcken und dem Lösungsmittel bilden sich Mizellen des Polymers, um eine Interaktion des unverträglichen Blocks mit dem Lösungsmittel zu minimieren.^[112-118] Diese Mizellen bilden sich dabei ab einer gewissen Konzentration, der kritischen Mizellkonzentration (CMC), und bei einer gewissen Temperatur, der kritischen Mizelltemperatur (CMT). Diese beiden Größen können dabei nicht getrennt voneinander betrachtet werden, da eine höhere Temperatur gewöhnlich zu einer Verbesserung des Lösungsverhaltens führt und so die CMC verändert wird.^[119] Die CMC und Form der Mizellen ist dabei neben den Interaktionsparametern χ auch von den relativen Volumenfraktionen f (oder Φ) und dem Polymerisationsgrad abhängig.^[52, 111] Die CMC sinkt für sehr unvorteilhafte Interaktionsparameter, hohen Anteilen des unlöslichen Blocks und hohen Polymerisationsgraden. Für ein AB-Diblockcopolymer in einem selektiven Lösungsmittel werden dabei immer Kern-Schale-Mizellen gebildet.^[111] Weiterhin kann die Form der Mizelle für relativ verdünnte Lösungen über einen von ISRAELACHVILI beschriebenen Ansatz, wie in Gleichung 2.9 gezeigt, für niedermolekulare Tenside angenähert werden.^[52]

$$p_c = \frac{v}{a_0 l_c} \quad 2.9$$

Hier steht p_c für den Packungsparameter, v das Volumen der hydrophoben Ketten, a_0 die optimale Fläche der Kopfgruppe und l_c die Länge des hydrophoben Anteils. Wie in der Skizze in Abbildung 11 gezeigt, nehmen die Mizellen abhängig von diesem Packungsparameter eine sphärische, zylindrische

oder sog. polymersome Form an. Je nach Polymerkonzentration können diese Mizellen in der Lösung eine Anordnung bilden, und z. B. wie von NUNES et al. beschrieben zwischen 10-20% sphärische Mizellen in kubisch flächen- oder innenzentrierter Anordnung vorliegen,^[52] während MARQUES et al. von 2D geordneten Zylindern und lamellaren Strukturen bei höheren Konzentrationen berichten.^[50]

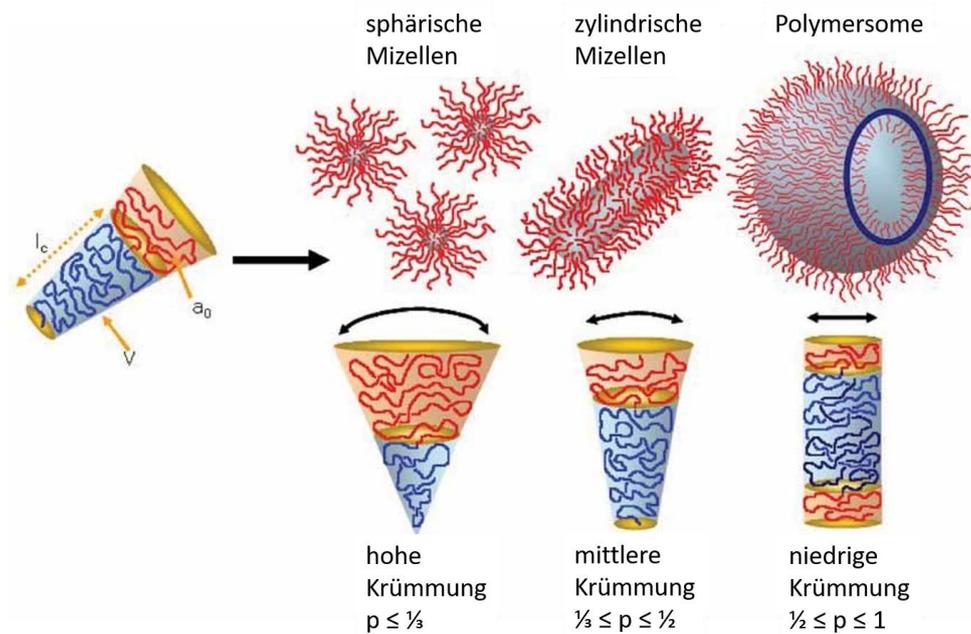


Abbildung 11: Skizze von BCP-Strukturen in einem selektiven Lösungsmittel, übernommen mit der Erlaubnis von John Wiley and Sons von BLANAZAS et al.^[116]

Für den im vorangegangenen Kapitel vorgestellten SNIPS-Prozess ist hier zu beachten, dass in der Literatur diese Selbstanordnung für die finale Struktur der Oberflächenschichten zugrunde liegt.^[50-52]

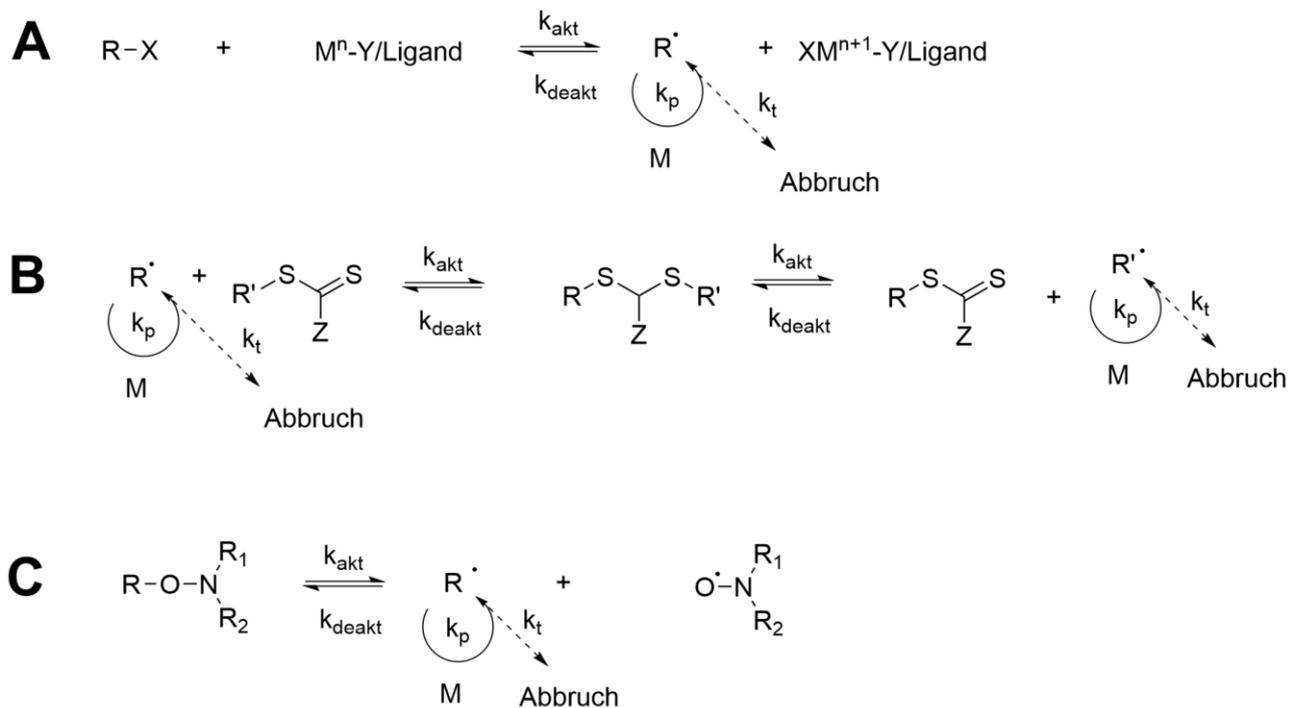
2.3 Synthesemethoden

Wie in den vorangegangenen Kapiteln anschaulich illustriert, werden die komplexen Strukturen der BCPs für verschiedene Anwendungen ausgenutzt. Die hohe synthetische Präzision, welche für die Bildung dieser Polymere benötigt wird, kann durch die Anwendung von lebenden und kontrollierten Polymerisationen erreicht werden.

2.3.1 Kontrollierte Polymerisationen

Eine Polymerisation wird als lebend bezeichnet, wenn das gesamte Monomer verbraucht und die Zugabe von weiterem eine fortlaufende Polymerisation ermöglicht. Weiterhin muss die zahlenmittlere Molmasse linear mit dem Umsatz steigen und durch die Stöchiometrie der Reaktion bestimmt werden. Die Anzahl der wachsenden Ketten muss unabhängig vom Umsatz konstant sein und ein BCP durch die sequenzielle Zugabe von Monomer herzustellen sein. Endgruppenfunktionalisierte Polymere werden in quantitativer Ausbeute erhalten.^[120] All diese Voraussetzungen werden erfüllt, da durch eine COULOMB-Abstoßung der aktiven Kettenenden Terminierungsreaktionen ausgeschlossen sind. Die wohl bekanntesten Methoden, die diese Kriterien erfüllen, sind die ionische Polymerisationen.^[121-123] Beide dieser Methoden, sowohl die anionische als auch die kationische Polymerisation, stellen jedoch eine enorm hohe Anforderung an die Reinheit der Monomere, Lösungsmittel und Reaktionsumgebungen. Schon die geringsten Mengen an protischen Substanzen wie z. B. Wasser kann eine anionische Polymerisation terminieren. Monomere mit aziden Protonen oder funktionellen Gruppen können ebenso nur durch Verwendung von Schutzgruppen polymerisiert werden. Eine weitere Klasse an Polymerisationsarten, die kontrolliert radikalischen Polymerisationen (CRP), erfüllen zwar die eingangs erläuterten Kriterien der lebenden Polymerisation nicht streng, erlauben aber dennoch die Synthese von definierten (Blockco)Polymeren mit enger Molmassenverteilung. Obwohl es noch andere Stimmen Anfang der 2000er-Jahre gab, so hat sich heute eine klare Unterscheidung zwischen der lebenden (anionischen) Polymerisation und der Klasse der CRP durchgesetzt.^[124] In den CRP werden die Abbruchreaktionen einer freien radikalischen Polymerisation durch die Reduktion der Radikalkonzentration auf ppb bis ppm weitgehend unterbunden.^[125] Dazu können verschiedene Methoden wie die radikalische Polymerisation unter Atomtransfer (ATRP), Nitroxid-vermittelte Polymerisation (NMP) oder Reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungspolymerisation (RAFT) eingesetzt werden, bei denen ein Reaktionsgleichgewicht eingesetzt wird, um die Polymerketten zwischen einem aktiven und deaktivierten, sog. schlafenden Zustand zu wechseln. Bei den ersten beiden

Methoden, der ATRP und NMP, wird dies durch den persistenten Radikaleffekt erreicht, während bei der RAFT die Radikalkonzentration durch einen Initiations- und Abbruchprozess konstant gehalten wird.^[126] In Schema 1 sind die allgemeinen Reaktionsschemata der drei Polymerisationsarten gezeigt.



Schema 1: Übersicht kontrollierter Polymerisationsmethoden: **A**: radikalische Polymerisation unter Atomtransfer **B**: Reversible Additions-Fragmentierungs Kettenübertragungspolymerisation, **C**: Nitroxid-vermittelte Polymerisation. Gezeichnet in Anlehnung an die Literatur.^[127-129]

In der ATRP (Reaktion A in Schema 1) wird dabei von einem halogen-terminierten Initiator (oder später Kettenende) das Halogen auf ein Übergangsmetallkomplex übertragen. Bei dieser Bindungsspaltung entstehen ein reaktives Radikal und ein oxidiertes Metallkomplex. Bei der NMP (Reaktion C in Schema 1) wird dieses Gleichgewicht durch die Verwendung eines Nitroxid-Radikals erreicht. Bei der RAFT (Reaktion B in Schema 1) reagiert die aktive Kette mit einem Kettentransferagenz. Die Wahl der passenden Polymerisationsmethode für ein gewünschtes Polymer ist dabei von entscheidender Bedeutung. Daher sind in Tabelle 2 die Vor- und Nachteile der drei CRP gegeneinander aufgelistet. Ein „-“ steht hier für die schlechteste Eignung, die „0“ für eine mittlere und das „+“ für die beste.

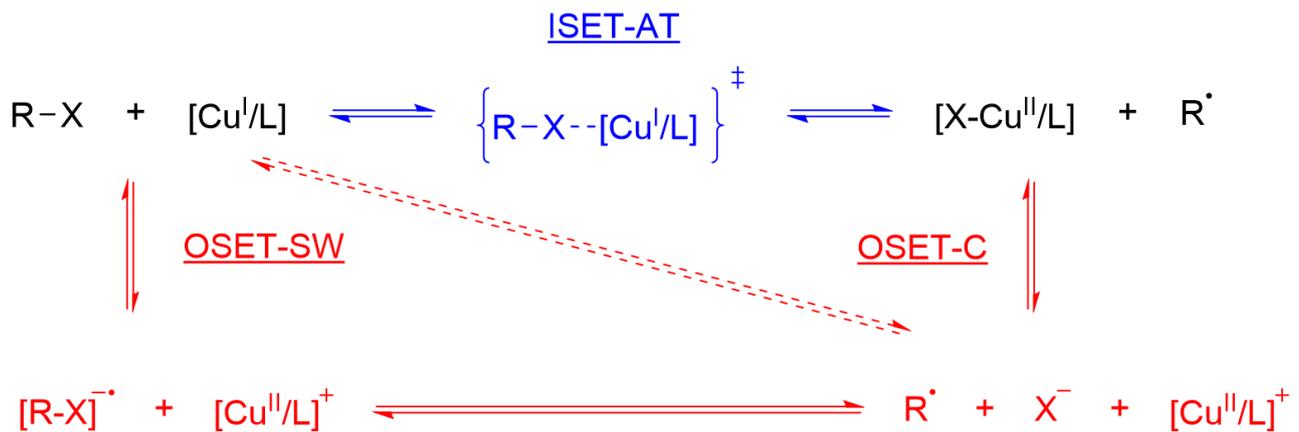
Tabelle 2: Zusammenstellung der Vor- und Nachteile der verschiedenen CRP Reaktionen im Vergleich zueinander, erstellt in Anlehnung an BRAUNECKER et al..^[126]

	ATRP	NMP	RAFT
hohe Molmassen	-	0	+
niedrige Molmassen	+	0	-
Monomerauswahl	0	-	+
BCP	+	-	0
Endfunktionalität	+	0	0
Wasserverträglichkeit	-	0	+
Hybridmaterialien	+	0	-
Umwelteinfluss	0	+	0

Während alle drei Reaktionen ihre eigenen Stärken und Schwächen besitzen, wird im Folgenden wegen der Wichtigkeit für die vorliegende Arbeit speziell die ATRP herausgestellt. Für einen Überblick über RAFT^[130, 131] und NMP^[132] wird an dieser Stelle auf weiterführende Literatur verwiesen.

2.3.2 Radikalische Polymerisation unter Atomtransfer

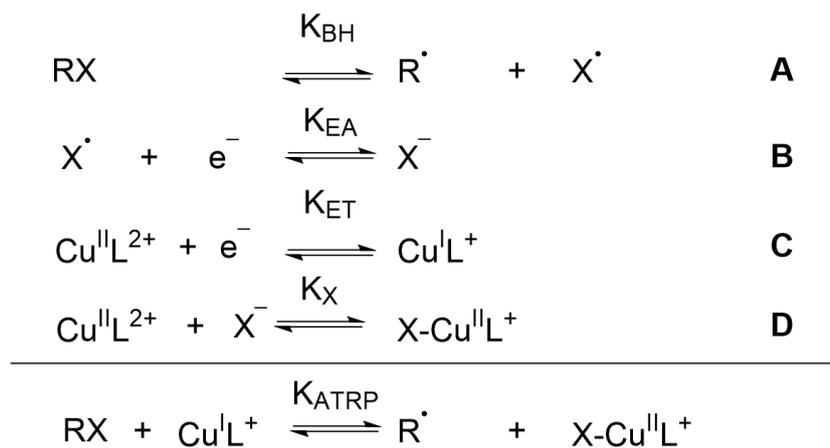
Wie bereits zuvor in Schema 1 dargestellt, wird im Aktivierungsschritt der ATRP ein (pseudo-)Halogen vom Initiator, hier R-X, auf den Metallkomplex $M^n\text{-Y/Ligand}$ übertragen. Bei dieser Übertragungsreaktion kommt es zu einer reduktiven Spaltung der R-X Bindung und es entsteht das R• Radikal sowie ein X⁻-Anion. Zur gleichen Zeit wird das Metallzentrum oxidiert und der oxidierte Metallkomplex $XM^{n+1}\text{-Y/Ligand}$ entsteht.^[133] Dieser Prozess, welcher im Deaktivierungsschritt in die entgegengesetzte Richtung abläuft, ist in Schema 2 dargestellt.



Schema 2: Aktivierungs-Deaktivierungs Gleichgewicht der ATRP mit möglichen Reaktionswegen, gezeichnet in Anlehnung an LIN et al.^[134]

Für den Elektronentransfer in der kupferkatalysierten ATRP werden dabei zwei Hauptrouten diskutiert. Zum einen der „*inner-sphere electron transfer*“ (ISET), bei dem die Reaktion konzertiert abläuft und zum anderen der „*outer-sphere electron transfer*“, bei dem die Reaktion in einem (OSET-C) oder zwei Schritten abläuft (OSET-SW). Die Begriffe „*inner-sphere*“ und „*outer-sphere*“ beziehen sich hier auf die Koordinationssphäre des Übergangsmetallkomplexes. Bei der Reaktion nach ISET findet der Elektronenübergang innerhalb des Übergangsmetallkomplexes statt (vgl. blauer Reaktionsweg in Schema 2), während bei der Reaktion nach OSET dieser Übergang außerhalb der Koordinationssphäre stattfindet (vgl. rote Reaktionswege in Schema 2). Dabei sind sowohl der ISET als auch der OSET-C Mechanismus gegenüber dem OSET-SW thermodynamisch bevorzugt. Kinetische Betrachtungen favorisieren den ISET gegenüber dem OSET-C Mechanismus.^[134] Eine letzte wichtige RedOx-Reaktion in der ATRP ist eine unerwünschte Reaktion des Metallkomplexes mit dem reaktiven Kettenende des Polymers. Je nach RedOx-Potential kann es hier zu einer Oxidation oder Reduktion kommen und die wachsende Kette kann zu einem Carbokation/-anion reagieren. Diese Reaktion führt zu einer Terminierung der Reaktion.^[135] Die weiteren Terminierungsreaktionen sind die, die auch bei einer freien radikalischen Polymerisation auftreten, dazu zählen Radikalrekombination, Übertragungsreaktionen und Disproportionierung.^[126] Während die RedOx-Terminierung der Polymerkette durch eine geeignete Wahl an Metall und Ligand minimiert werden kann, werden die klassischen Terminierungsreaktionen durch den persistenten Radikaleffekt verhindert. Hier entsteht bei der Reaktion ein stabileres, persistentes Radikal (hier der oxidierte Übergangsmetallkomplex) und ein reaktiveres Radikal (z. B. Monomerradikal/Polymerradikal). Beide Radikale entstehen gemäß der Stöchiometrie zu gleichen Anteilen und in gleicher Geschwindigkeit und reagieren dabei gemäß dem Gleichgewicht auch in gleicher Weise wieder zurück. Bei auftretenden Abbruchreaktionen in der wachsenden Polymerkette (vgl. Monomerradikal) steigt somit die Konzentration der persistenten Radikale (oxidierten Metallkomplexe) an. Daher steigt mit zunehmender Reaktionsdauer die Wahrscheinlichkeit der Rückreaktion gegenüber der von

Terminierungsreaktionen. Das Auftreten von Abbruchreaktionen inhibiert folglich deren weiteres Auftreten im Verlauf der Reaktion.^[136] Thermodynamisch kann das ATRP-Gleichgewicht K_{ATRP} in vier Elementarreaktionen, wie in Schema 3 gezeigt, aufgeteilt werden. Zunächst zu nennen ist die mechanistisch bereits diskutierte Bindungsspaltung von RX in die Teilschritte A und B. Die Oxidation bzw. Reduktion des Kupfers wird in Teilschritt C und zuletzt die Aufnahme des Halogens in Teilschritt D zugeordnet.



Schema 3: Thermodynamische Darstellung der Elementarreaktionen des ATRP Gleichgewichts, gezeichnet in Anlehnung an RIBELLI et al.^[137] Elementarschritt A: Bindungshomolyse (K_{BH}); B: Elektronenaffinität (K_{EA}); C: Elektronentransfer (K_{ET}) und D: Halogenaffinität (K_{X}). Mit $K_{\text{ATRP}} = K_{\text{BH}}K_{\text{EA}}K_{\text{X}}/K_{\text{ET}}$

Alle Einflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit einer ATRP kann an dieser Gleichgewichtskonstanten K_{ATRP} oder den Teilgleichgewichten diskutiert werden.^[138, 139] Dabei ist eine schnellere Reaktionsgeschwindigkeit durch einen höheren Wert von K_{ATRP} gekennzeichnet. Wie schon zuvor angedeutet, kann eine ATRP durch verschiedene Metallkomplexe katalysiert werden. Am häufigsten findet dabei Kupfer wegen seiner exzellenten Kontrolle und fein einstellbaren katalytischen Aktivität Anwendung.^[140] Für eine ausführlichere Übersicht der verwendeten Metalle sei hier auf die Literatur verwiesen.^[141-143] Allgemein muss das Metallzentrum mindestens zwei zugängliche Oxidationsstufen aufweisen, die durch den Übergang eines Elektrons erzeugt werden können.^[129] Weiterhin sollte das Metall eine gewisse Affinität für (pseudo)Halogenide aufweisen und der Komplex sollte eine erweiterbare Koordinationssphäre besitzen.^[141] In verschiedenen Arbeiten wurde das RedOx-Potential von verschiedenen Metallkomplexen mit ihrer Aktivität als ATRP-Katalysator verglichen. Dabei konnte trotz grundlegend verschiedener Mechanismen eine Korrelation des RedOx-Potentials mit K_{ATRP} festgestellt werden. Bei der Messung des RedOx-Potentials über Cyclovoltammetrie wurden hier andere Bedingungen (Temperatur und Lösungsmittel) als bei der ATRP verwendet. Weiterhin werden bei Cyclovoltammetrie hauptsächlich Informationen über den OSET des Metallkomplexes mit der Elektrode gesammelt, während die ATRP wie bereits ausgeführt über einen ISET verläuft.^[144] Der Vergleich ist dabei besser für Komplexe eines Metalls mit ähnlicher Struktur als für voneinander

verschiedene Metalle.^[144, 145] Speziell für Kupferkomplexe ist der Einfluss dieses RedOx-Potentials höher als die Halogenaffinität und stellt daher eine adäquate Größe dar, um die ATRP-Aktivität abzuschätzen.^[141, 144] Einen großen Einfluss auf die Reaktivität des ATRP-Katalysators besitzen darüber hinaus die Liganden des Katalysatorkomplexes. Für die bereits herausgestellten Kupferkatalysatoren werden dabei meistens stickstoff-basierte Systeme eingesetzt. Liganden mit Schwefel, Sauerstoff oder Phosphor sind wegen unpassender elektronischer Effekte oder ungünstiger Bindungskonstanten eher ungeeignet.^[129] Ein allgemeiner Zusammenhang zwischen der Ligandenstruktur und K_{ATRP} konnte von TANG et al. in einer langen Reihe von Modellpolymerisationen nachgewiesen werden. In Abbildung 12 sind die Werte von K_{ATRP} für einige Liganden, die diese Trends aufzeigen, aufgetragen. Allgemein sinkt die Aktivität des Metallkomplexes von vierzähligen Liganden (blau), über dreizählige (schwarz) und zweizählige (rot). Weiterhin erhöht sich die Aktivität durch eine Verbrückung im Vergleich zu den korrespondierenden unverbrückten Liganden (vgl. Me₄Cyclam und Cyclam B).^[146]

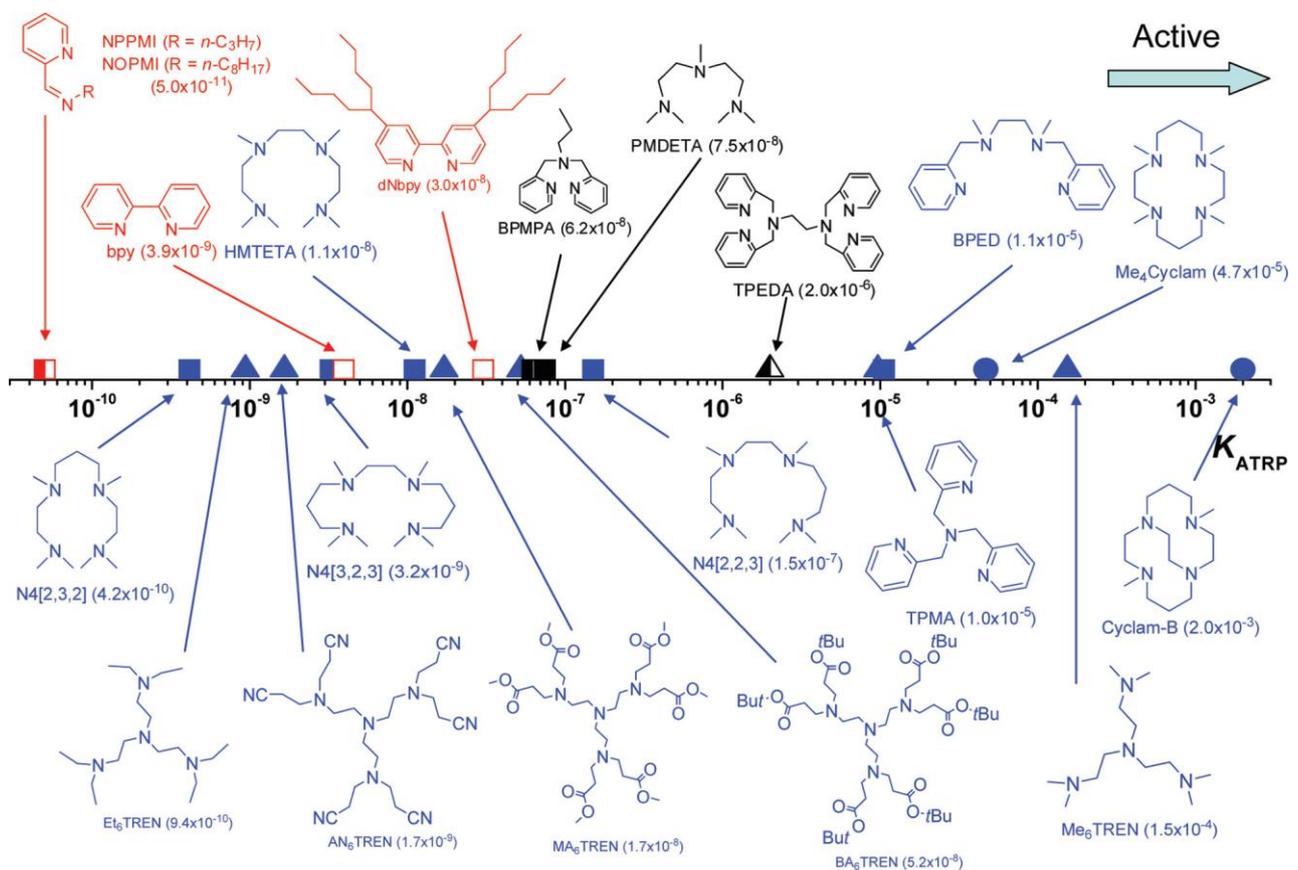


Abbildung 12: ATRP Gleichgewichtskonstanten für ausgewählte stickstoffbasierte Liganden, bestimmt in Acetonitril mit dem Initiator EtBrI und Cu^IBr bei 22 °C. Adaptiert mit Erlaubnis von W. Tang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4953.^[146] Copyright 2006 American Chemical Society. Farbkodierung: rot = bidentat; schwarz = tridentat; blau = tetradentat

In einer weiteren Arbeit bestimmten TANG et al. die Deaktivierungsraten der hier gezeigten Liganden, die in Kombination mit K_{ATRP} einen weiteren wichtigen Zusammenhang offenlegten.^[147] Wie bereits ausgeführt, führt ein hoher Wert von K_{ATRP} zu einer schnellen Reaktion durch eine erhöhte Radikalkonzentration. Bei hoher Deaktivierungsrate wird jedoch die durchschnittliche gleichzeitige Lebenszeit dieser Radikale minimiert und so eine Kontrolle der Reaktion beibehalten.^[146] Die Deaktivierungsrate der Kupferkomplexe hängt dabei von der Komplexgeometrie und deren Änderung in Teilschritt D in Schema 3 sowie der Bindungsstärke der $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-X}$ Bindung ab.^[148] Auch die Struktur der Initiatoren kann in ähnlicher Weise diskutiert werden. Bei den Initiatoren sind vor allem zwei strukturelle Merkmale zu beachten. Zum einen das (pseudo)Halogen, welches von Initiator auf den Kupferkomplex übertragen wird und zum anderen die Stabilisierung des entstehenden Radikals. Für die Aktivität der (pseudo)Halogene wird ein Abfall in der Reaktivität von Brom über Chlor hin zu Iod und den Pseudohalogenen beobachtet. Dies kann zum einen mit der Bindungshomolyse (Teilschritt A in Schema 3) und zum anderen der Halogenaffinität (Teilschritt D in Schema 3) von Kupfer begründet werden. Fluor schließlich findet aufgrund der zu stabilen C-F-Bindung keine Verwendung in der ATRP.^[146, 149] Weiterhin steigt die Aktivität der Initiatoren mit steigender Stabilisierung des Radikals beim Vergleich von primären, sekundären und tertiären (pseudo)Halogenen. Auch eine Stabilisierung durch benachbarte Elektronendonatoren wirkt sich positiv auf K_{ATRP} aus.^[149] Wie bereits bei den Liganden, so muss auch bei den Initiatoren neben K_{ATRP} die Aktivierungsrate beachtet werden. Eine hohe Aktivierungsrate führt folglich zu einer schnellen Initiierung der Reaktion und daher zu enger verteilten Polymeren. Einfacherweise folgt die Aktivierungsrate der Initiatoren im großen Teil den gleichen Trends wie K_{ATRP} .^[146, 149] Eine Übersicht über einige ATRP-Initiatoren mit ihrer Gleichgewichtskonstanten ist in Abbildung 13 gezeigt.

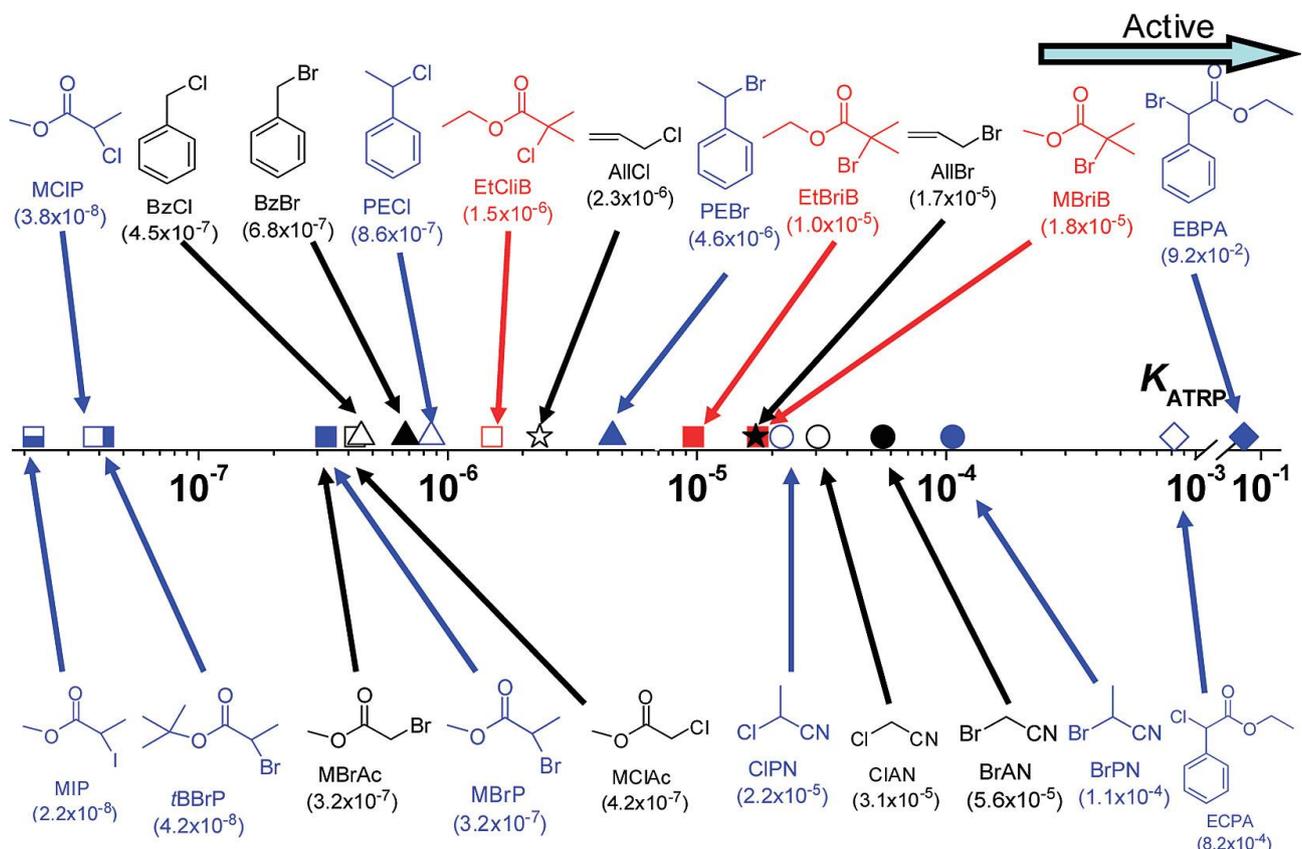


Abbildung 13: ATRP-Gleichgewichtskonstanten für ausgewählte Initiatoren, bestimmt in Acetonitril bei 22 °C und mit Cu^X/TPMA Katalysator (X = Cl, Br entsprechend des Initiators). Adaptiert mit Erlaubnis von W. Tang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2007**, *40*, 1858.^[146] Copyright 2007 American Chemical Society. Farbkodierung: schwarz = primär; blau = sekundär; rot = tertiär.

Für die passende Wahl eines Initiators zu einem gewünschten Monomer sind einige Punkte zu beachten. Zunächst sollten aus dem Initiator quantitativ wachsende Polymerketten entstehen, weshalb es vorteilhaft sein kann, dem Monomer strukturell ähnliche Initiatoren zu verwenden. Weiterhin sollte die Geschwindigkeit der Initiierung größer sein als die der Propagation.^[138] Der Einfluss der Temperatur auf die ATRP kann zunächst aus einer Erhöhung von K_{ATRP} abgeleitet werden. Weiterhin wird bei erhöhter Temperatur auch eine erhöhte Propagationsgeschwindigkeit der Polymerkette beobachtet. Zusammen mit einer energetischen Bevorzugung der Rückreaktion von Teilschritt A in Schema 3 gegenüber von Abbruchreaktionen, kann es bei erhöhter Temperatur tatsächlich zu einer besseren Kontrolle der ATRP kommen.^[129] Folglich kann sich die bessere Löslichkeit des Katalysators positiv auf die Reaktion auswirken, wobei eine zu hohe Temperatur zum Zersetzen des Katalysators führen kann.^[150] Die Polymerisation kann sowohl in Masse als auch in Lösung oder heterogen katalysiert ablaufen, und die Wahl der Methode ist hauptsächlich von dem verwendeten System abhängig.^[129] Im Gegensatz zu traditionellen radikalischen Reaktionen kann die Wahl des Lösungsmittels einen erheblichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben. Dies ist

vor allem durch die präferierte Stabilisierung des polarerer Cu^{II} -Komplexes in polaren, organischen Lösungsmitteln zu erklären.^[151] Hinsichtlich der Monomere bietet die ATRP einen erheblichen Vorteil gegenüber der anderen CRP. Neben Styrol und seinen Derivaten werden auch Methacrylate, 4-Vinylpyridin und viele andere in der Literatur als Beispiel genannt.^[129, 151-155] Dem stehen nur wenige Monomerklassen gegenüber, die nicht in der ATRP polymerisiert werden können. Zunächst ist bei einigen Monomeren die Reaktivierung der schlafenden Spezies stark gehindert, zu diesen gehören z. B. Vinylacetat, *N*-Vinylformamid und *N*-Vinylpyrrolidon. Bei diesen Monomeren ist die Bindungshomolyse der R-X Bindung stark eingeschränkt.^[155] Weiterhin ist die Polymerisation von stark koordinierenden Monomeren erschwert, da diese mit dem Katalysatorkomplex interagieren und so eine niedrigere Halogenaffinität hervorrufen. Außerdem können die Liganden des Katalysatorkomplexes durch saure Monomere protoniert werden, die Anionen dieser können unter Umständen die Liganden oder das Halogenid-Anion aus dem Komplex verdrängen.^[151] Ein Nachteil der ATRP ist der hohe Anteil an Übergangsmetallen, welche die Reaktion katalysieren. Diese sind nur schwierig vom synthetisierten Polymer zu trennen, und neben optischen Beeinträchtigungen wie tiefgrüne oder gar braune Farbe sind auch toxikologische Grenzwerte in Betracht zu ziehen.^[156] Am praktikabelsten hat sich eine Filtration durch eine Silica-Gel- oder Aluminiumoxid-Fritte erwiesen, wodurch die polaren Kupferkomplexe von der Polymerlösung separiert werden können. Diese Methode ist vor allem für hydrophobe Polymere effektiv, während bei hydrophileren Polymeren mit einer Ethylendiamintetraessigsäure-Lösung gewaschen werden oder durch Ionenaustauschgele das Kupfer gebunden werden kann.^[156] Ein weiterer Ansatz zur Reduzierung der Kupferlast in den Polymeren der ATRP ist der Einsatz von sehr niedrigen Konzentrationen an Kupfer in der Reaktion. Bei diesen Ansätzen wird die Aktivatorspezies auf verschiedene Weisen direkt von den Cu^{II} -Komplexen regeneriert. Eingesetzt werden z. B. Reduktionsreagenzien wie Glucose oder Ascorbinsäure in der „**Activator ReGenerated by Electron Transfer**“ (ARGET) ATRP, eine Quelle organischer Radikale in der „**Initiators for Continuous Activation Regeneration**“ (ICAR) ATRP und der Zugabe von Cu^0 -Metall in der „**Supplemental Activator and Reducing Agent**“ (SARA) ATRP.^[157] Weiterhin kann die Cu^{I} -Spezies durch den Einsatz von elektrischer Spannung, Licht oder mechanischen Reizen regeneriert werden.^[140, 158] Auch Methoden, welche komplett ohne einen Metallkatalysator ablaufen, werden eingesetzt.^[157, 159-161] Ein weiterer Vorteil bei diesen regenerativen ATRP-Methoden ist die Toleranz gegenüber Sauerstoff, da die Aktivatorspezies ständig neu gebildet wird.^[162]

2.3.3 Gemischte Synthesen & Kopplungsreaktionen

BCPs können in der ATRP und CRP im Allgemeinen, im Gegensatz zur anionischen Polymerisation, nicht durch sequenzielle Zugabe von Monomer in einem Reaktionsgefäß hergestellt werden, da kein vollständiger Umsatz erreicht wird. Bei hohen Umsätzen sinkt die Propagationsgeschwindigkeit in der ATRP aufgrund von Monomerverarmung, während die Reaktionsgeschwindigkeit der Nebenreaktionen nicht oder nur wenig beeinflusst wird.^[129] Stattdessen werden sogenannte Makroinitiatoren hergestellt, welche in einer folgenden Reaktion zum BCP umgesetzt werden. Die Reihenfolge der Monomere sollte hier von hoher ATRP-Aktivität zu niedrigerer ATRP-Aktivität gewählt werden, um eine kontrollierte zweite Reaktion zu garantieren.^[157] Diese Limitierung kann durch den Halogenaustausch umgangen werden. Hier werden im Makroinitiator und Katalysatorkomplex unterschiedliche Halogene eingesetzt: das reaktivere Halogen (Brom) am Kettenende und weniger reaktive Halogen (Chlor) im Katalysator. Durch die stark verlangsamte Kettenpropagation der Chlorid-terminierten Polymerkette wird eine gleichzeitige Initiierung garantiert.^[163] Außerdem kann die ATRP mit anderen Polymerisationstechniken kombiniert werden. So können durch die ATRP Polymere mit einer Halogenendgruppe umgesetzt werden, auch wenn diese durch andere Polymerisationsarten hergestellt wurden.^[152] COCA et al. konnten so z. B. durch eine WITTIG-artige Reaktion im Anschluss an eine ringöffnende Metathese-Reaktion ein Halogen einführen und eine ATRP durchführen.^[164] Weiterhin können multifunktionale Initiatoren eingesetzt werden, welche zum Beispiel auch als Kettentransferreagenz in einer RAFT eingesetzt werden können.^[165] Das Halogen kann unter Verwendung von Natriumazid nucleophil angegriffen und so zu einem Azid umgesetzt werden. Dieses kann zusammen mit einem korrespondierenden Alkin in der sogenannten Azid-Alkin-Click-Chemie umgesetzt werden und so eine Vielzahl von Kettenenden zugänglich machen oder gar mit einem weiteren Polymer umgesetzt werden, um ein BCP herzustellen.^[166] Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln der Arbeit vor allem BCPs, deren Synthese und Anwendung in Membranen diskutiert wurde, soll im Folgenden eine Übersicht über *Stimuli-responsive* Polymere gegeben werden.

2.4 Stimuli-responsive Polymere

Wie bereits in verschiedenen Zusammenhängen ausgeführt, finden Polymere in unterschiedlichsten Anwendungen Einsatz. Dabei wurden vor allem BCPs und ihre Anwendung in Membranen betont. Eine Möglichkeit, diese Membranen weiter zu optimieren, ist wie bereits erwähnt die Inkorporation von *Stimuli*-responsiven Motiven. In diesem Kapitel werden zunächst die verschiedenen *Stimuli* und einige der wichtigsten Polymere vorgestellt, bevor ein besonderes Augenmerk auf die thermoresponsiven Materialien gelegt und die Anwendung in der Membrantechnologie vorgestellt wird.

2.4.1 Smart polymers

Der Ausdruck *Stimuli*-responsiv oder auch „*smart*“ steht dabei für ein Material, welches mit einer Veränderung seiner Struktur, Eigenschaften oder Stabilität auf einen externen Reiz reagiert.^[167] Das einfachste Beispiel ist die Veränderung der Löslichkeit von Carbonsäuren bei einer Änderung des pH-Wertes. In Abbildung 14 ist eine Übersicht verschiedener gängiger Reize gezeigt.

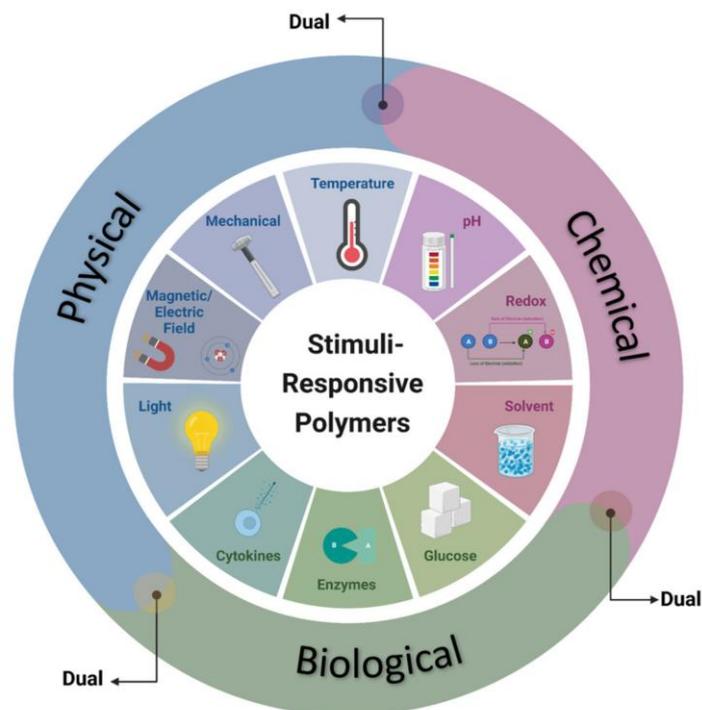


Abbildung 14: Übersicht verschiedener *Stimuli*, übernommen von FUGOLIN et al. unter der Creative Common CC BY Lizenz.^[168]

Wie in dieser Übersicht zu sehen, können die externen *Stimuli* in drei Überkategorien der physikalischen, chemischen und biologischen Reize eingeteilt werden. Der erste chemische Reiz ist die wie bereits eingangs als Beispiel verwendete pH-Responsivität. Polymere dieser Art besitzen ionisierbare saure oder basische funktionelle Gruppen in der Seitenkette, bei denen die Art und Menge der Ladung vom pH-Wert abhängen.^[169] Bei den sauren pH-responsiven Polymeren werden neben den Carbonsäuren auch Varianten mit Sulfonsäure-, Phosphorsäure- und Borsäuregruppen und Polysacchariden beschrieben.^[169, 170] Für basische Polymergruppen werden häufig Amine in allen möglichen Derivaten von primären Aminen wie dem Aminoethylmethacrylat bis hin zu Ringsystemen wie 4-Vinylpyridin verwendet.^[171, 172] Ähnlich wie bei den pH-responsiven Materialien kann bei den RedOx-responsiven Polymeren eine Reaktion auf den Stimulus aus einem Übergang von einer neutralen zu einer geladenen Spezies bestehen. Aber auch Übergänge von Spin-Zuständen ohne Veränderung der Ladungspolarisation sind möglich.^[173] Ein prominentes Beispiel dieser Klasse sind ferrocen-haltige Polymere, die durch eine RedOx-Reaktion von einem neutralen in einen kationischen Zustand übergehen.^[174] Auf der anderen Seite des Kreisdiagramms in Abbildung 14 stehen die physikalischen Reize. Bei der Interaktion mit Licht, genauer gesagt elektromagnetischer Strahlung, können Isomerisierungen, Ionisierung oder Dimerisierung ausgelöst werden. Verbreitete Beispiele sind Systeme mit Azobenzolen oder Spiropyranen.^[175-177] Die Interaktion mit mechanischem Stress kann zum Beispiel einen Einfluss auf die Anordnung des Materials nehmen.^[178-180] Ein Beispiel für die Realisierung dieses Phänomens ist die Herstellung von mechanochromen Opalfilmen aus Polymerpartikeln, bei denen der Gitterabstand der Anordnung durch Verformung und damit die Farbe des Films verändert wird. WINTER et al. konnten durch die Kombination von Farbstoffen mit einem Opalfilm neben den zu erwartenden winkelabhängigen Farben und mechanochromen Eigenschaften auch lösungsmittelabhängige Veränderungen implementieren.^[181] Wie an diesem Beispiel zu sehen, können mehrere verschiedene *Stimuli* durch die Einarbeitung verschiedener funktioneller Motive realisiert werden. Aber es können auch Motive verwendet werden, welche intrinsisch auf mehrere *Stimuli* reagieren.^[182-184] In der Literatur wird die Temperatur als der am häufigsten genutzte Stimulus für Polymere genannt.^[185, 186] Im Folgenden wird daher und wegen der Relevanz für die vorliegende Arbeit ein besonderes Augenmerk auf die ablaufenden Prozesse gelegt.

2.4.2 Thermoresponsive Polymere

Das thermoresponsive Verhalten von Polymeren wird in den meisten Fällen durch eine Änderung des Löslichkeitsverhaltens ausgenutzt, aber auch die Veränderung der Stoffeigenschaften bei der Überschreitung der Glasstemperatur findet Verwendung.^[187] Eine wichtige Präzisierung an dieser

Stelle ist, dass prinzipiell die Löslichkeit eines jeden Polymers in jedem Lösungsmittel eine gewisse Temperaturabhängigkeit aufweist. Weiterhin weist jedes amorphe Polymer (oder teilkristalline Polymer in der amorphen Phase) eine Glasübergangstemperatur auf.^[188] Daher wird als Unterscheidungspunkt zu thermoresponsiven Polymere eine starke Änderung auf einen kleinen Reiz als Merkmal für letztere definiert.^[189, 190] Beim Löslichkeitsverhalten wird zwischen den zwei Phänomenen, der unteren und oberen kritischen Lösungstemperatur (LCST und UCST), unterschieden.^[191] In Abbildung 15 sind zwei schematische Phasendiagramme für die Polymerlösung des jeweiligen Falles abgebildet.

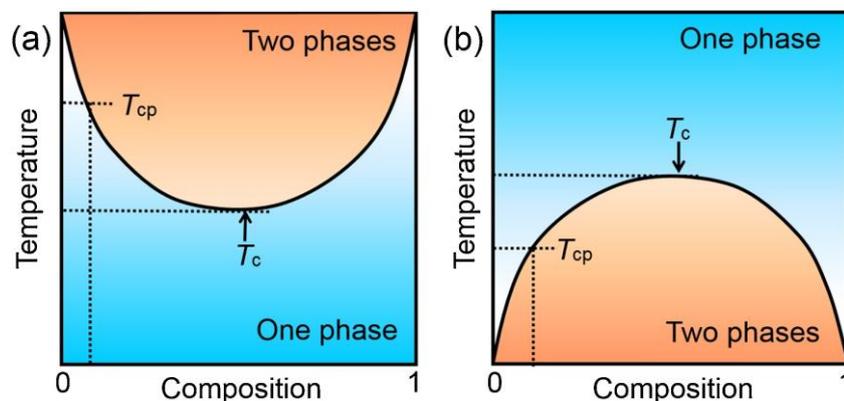


Abbildung 15: Gegenüberstellung der idealisierten Phasendiagramme einer Polymerlösung mit a) einer unteren kritischen Lösungstemperatur und b) einer oberen kritischen Lösungstemperatur. Adaptiert mit der Erlaubnis von Elsevier von ZHAO et al.^[191]

Eingezeichnet in den Diagrammen von Abbildung 15 sind die Binodalen, welche die einphasige Lösung (blau) von den zwei phasigen Bereichen (orange) trennt. Weiterhin ist die kritische Temperatur T_c markiert, welche als der Extrempunkt der Binodalen definiert ist. Außerdem ist beispielhaft ein möglicher Trübungspunkt T_{cp} , an welchem optisch eine Phasentrennung zu erkennen ist, eingezeichnet. Die Lage des Trübungspunktes ist dabei, wie in den Diagrammen erkennbar, von der Zusammensetzung der Mischung abhängig und daher nicht synonym mit der kritischen Temperatur (LCST oder UCST) zu verwenden.^[191, 192] Von den beiden Phänomenen der LCST und UCST sind Polymere mit LCST sehr viel häufiger und besser untersucht als diese mit einer UCST.^[193] Aus diesem Grund und der Relevanz für die angefügten Arbeiten wird im Folgenden der Fokus auf Systeme mit LCST gelegt. Bei Mischungen dieser Art liegt das Polymer in einem guten Lösungsmittel zunächst als loses Knäuel in der Lösung vor. Hier überwiegen die Interaktionen des ausgeschlossenen Volumens durch die thermische Energie der einzelnen Wiederholungseinheiten die attraktiven Wechselwirkungen dieser. Limitierende Faktoren für die Ausweitung des Polymerknäuels in Lösung sind die Entropie und die kovalenten Bindungen der Kette. Beim Übergang über die Spinodale geht das gequollene Polymerknäuel dann in einen Globulus genannten Zustand über, bevor es schließlich

gänzlich ausfällt.^[192] Dieser Übergang ist in Abbildung 16 am Beispiel von Poly(*N*-Isopropylacrylamid) (PNIPAM) in Wasser gezeigt. Klar erkennbar hier ist das verminderte hydrodynamische Volumen.

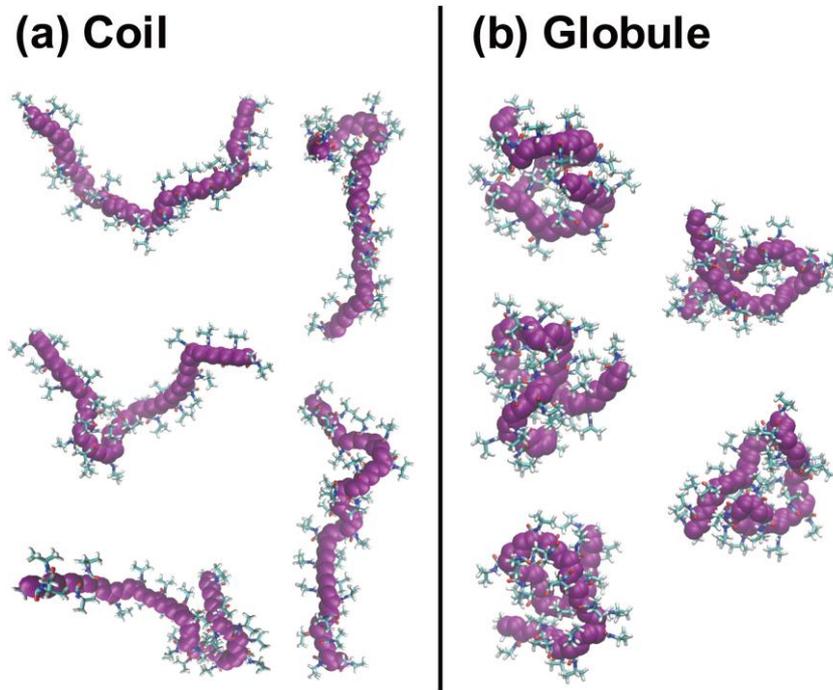


Abbildung 16: Visualisierung von Beispielskonformationen verschiedener PNIPAM-Ketten in Wasser bei einem Übergang vom Knäuel (a) zu den Globuli (b). Die lila Ketten stellen das polymere Rückgrat dar und die Isopropyl Seitenketten sind türkis. Adaptiert mit der Erlaubnis von Elsevier von INOUE et al.^[194]

Neben den Polymeren selbst spielt bei diesem Übergang auch das Lösungsmittel eine Rolle. Während bei organischen Lösungsmitteln häufig VAN-DER-WAALS-Kräfte und apolare Interaktionen überwiegen, sind in wässrigen Lösungen eher Wasserstoffbrücken und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen ausschlaggebend.^[192] Beim Übergang über die LCST überwiegen schließlich die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Polymersegmenten gegenüber denen von Polymer und Lösungsmittel.^[195] Allgemein sind viele thermoresponsive Polymere amphiphil, und das Verhältnis zwischen hydrophoben und hydrophilen Anteil in Copolymeren kann einen Einfluss auf den Trübungspunkt in Wasser haben. Da hydrophobe Anteile eine steigende negative Mischungsenthalpie mit Wasser in Abhängigkeit ihrer Größe aufweisen, führt ihre Inkorporation in Form eines Copolymers zu einer Erniedrigung von T_{cp} .^[191] Dieser Effekt konnte z. B. von NICHIFOR et al. anhand von Copolymeren von *N*-Alkylamiden mit Styrol gezeigt werden, wobei der Trübungspunkt der Polymere in Wasser durch den Einbau des hydrophoben Styrols abhängig von dessen Anteil abgesenkt wird.^[196] Neben der Zusammensetzung von Copolymeren kann die LCST auch durch äußere Einflüsse wie Salze, Tenside und Lösungsmittelmischungen beeinflusst werden.^{[92,}

^{197]} Ein weiteres wichtiges Phänomen bei Polymeren mit LCST ist das Auftreten der Hysterese. Dabei wird der Trübungspunkt beim Erhitzen der Lösung bei einer anderen Temperatur beobachtet als beim Abkühlen. WANG et al. konnten anhand eines eng verteilten PNIPAM Homopolymers zeigen, dass die beim Knäuel-Globuli-Übergang gebildeten Wasserstoffbrücken des PNIPAM durch Wasser nur schwierig aufgebrochen werden können. Daher ist der Übergang vom Globuli zum Knäuel erst bei einer niedrigeren Temperatur von ca. 25 °C zu beobachten.^[198] Die Ausprägung der Hysterese ist dabei für verschiedene thermoresponsive Polymere unterschiedlich groß, wie z. B. der Vergleich von PNIPAM mit Poly(*N,N*-Diethylacrylamid) (PDEAAm) zeigt.^[199, 200] Bei der Anwendung von thermoresponsiven Polymeren in Sensoren, Membranen oder anderen Bauteilen liegen diese häufig nicht frei in Lösung, sondern auf einer Oberfläche immobilisiert vor. Diese kann durch Einbau in komplexe Polymerarchitekturen wie Sterne, kovalente Anbindung oder Selbstanordnung eines BCP erfolgen. Dabei werden die Freiheitsgrade des Systems eingeschränkt und die beobachtete Phänomenologie des LCST- oder UCST-Übergangs entsprechend verändert. Die angebondenen Polymerketten zeigen unterhalb der LCST ein Verhalten entsprechend der klassischen Polymerbürsten in einem guten Lösungsmittel, wobei deren Konformation vom Gyrationradius, dem Abstand der Pfropfanker und der Kettenlänge abhängt.^[186] Beim Überschreiten der LCST schließlich liegen die Ketten, wie von YIM et al. für PNIPAM gezeigt, in der sog. Mushroom-Konformation oder kollabiert vor. Dieser Effekt ist am ausgeprägtesten für lange Polymerketten mit mittlerer Pfropfdichte.^[201] Eine schematische Abbildung von diesen ist in Abbildung 17 gezeigt.

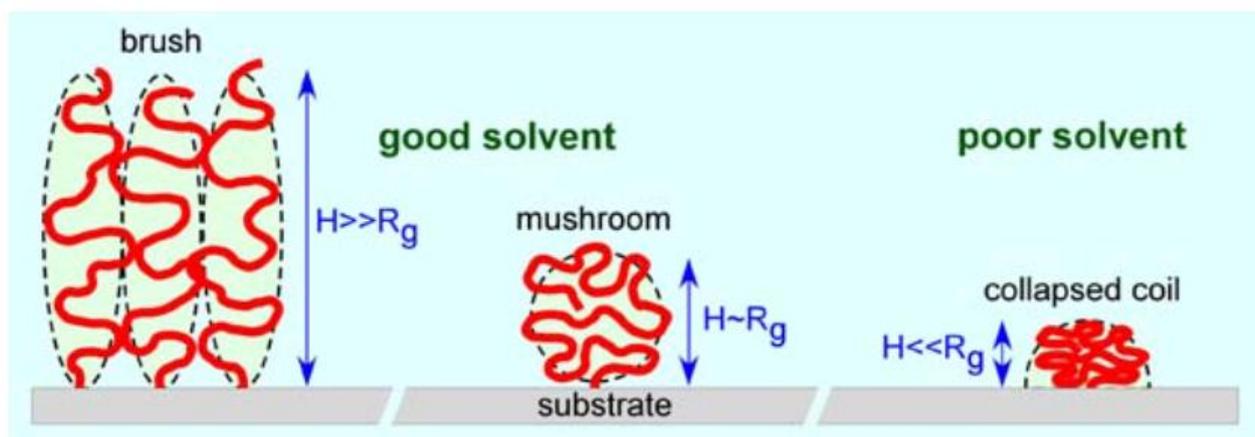


Abbildung 17: Schematische Repräsentation von oberflächenangebundenen Polymeren in Bürsten- (links), Pilz- (Mitte) und kollabierter Konformation (rechts). Adaptiert mit der Erlaubnis von Springer Nature von BHAT et al.^[202]

Weiterhin wird durch die Anbindung an eine Grenzfläche auch die Lage der LCST beeinflusst. So wird der Übergang meist über einen breiteren Temperaturbereich und weniger stark ausgeprägt beobachtet.^[186] Auch der Umgebungsdruck kann die Lage der LCST beeinflussen. Die Drücke, bei

denen dieser Effekt beschrieben ist, übersteigen mit mehreren 100 MPa jedoch den Bereich der UF und daher wird an dieser Stelle an einen Review von PAPADAKIS et al. verwiesen.^[203] Nach der Beschreibung der Phänomene, welche Polymere mit LCST zu interessanten Materialien für verschiedene Anwendungen machen, wird im Folgenden eine kurze Übersicht über die prominentesten Vertreter gegeben. Zunächst, wie bereits an den zuvor verwendeten Beispielen zu erkennen, ist PNIPAM das wohl am besten untersuchte Polymer mit LCST. Ein Grund hierfür ist die Lage der LCST bei ca. 31 °C, welche nahe der Temperatur physiologischer Prozesse ist, sowie seine Wasserlöslichkeit.^[204, 205] Nahe verwandt zum PNIPAM ist die allgemeine Klasse an tertiären Aminen, welche als Vinylalkohole, (Meth)acrylate, (Meth)acrylamide, Styrole und Polyethylenglykole vorliegen können. Ein Vorzug dieser Klasse ist die Modulation der LCST oder UCST durch den pH-Wert oder CO₂-Gehalt der Lösung.^[206] Weiterhin ist die Familie der Poly(oligo(ethylenglykol)methacrylate) zu nennen, welche sich durch Biokompatibilität, Ladungsneutralität, Ungiftigkeit und Wasserlöslichkeit auszeichnen. Diese werden häufig im biomedizinischen Feld eingesetzt.^[207] Poly(2-alkyl-oxazoline) zeichnen sich durch ihre peptid-ähnliche Struktur und anpassbaren physikochemischen Eigenschaften abhängig vom Alkylsubstituenten aus und werden vor allem in der biomedizinischen Forschung eingesetzt.^[208] Poly(*N*-vinylcaprolactam) wird als zweitpopulärstes thermoresponsives Polymer bezeichnet und besitzt ähnlich wie PNIPAM eine LCST von ca. 30-32 °C in Wasser. Nachteilig für dieses Polymer ist dessen aufwändige Synthese, während es im Gegensatz zu PNIPAM nachweislich bioverträglich ist.^[209] Anschließend sind in Abbildung 18 die allgemeinen Strukturformeln der hier aufgezählten Polymere abgebildet.

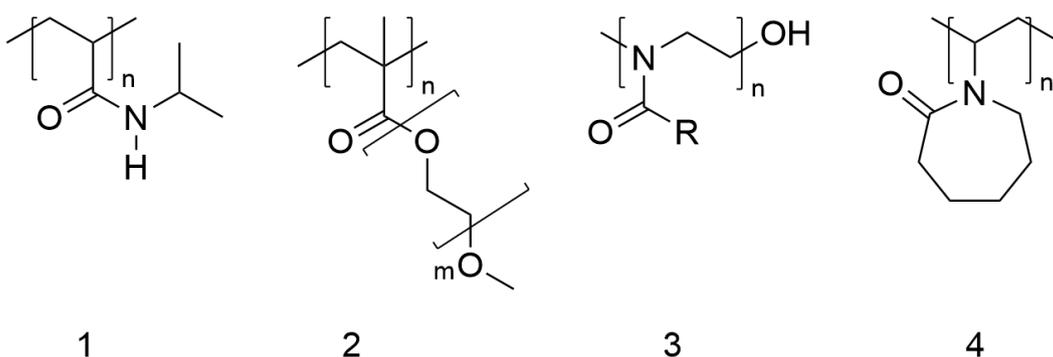


Abbildung 18: Strukturformeln ausgewählter thermoresponsiven Polymere, 1 = PNIPAM; 2 = Poly(oligo(ethylenglykol)methacrylat; 3 = Poly(*N*-alkyloxazolin); 4 = Poly(*N*-vinylcaprolactam)

2.4.3 Stimuli-responsive Polymere in Membranen und anderen Anwendungen

In den Beispielen für prominente Polymere mit thermoresponsiven Eigenschaften wurde bereits ihre Anwendung in verschiedenen Disziplinen angedeutet. Nachfolgend soll ein kurzer Überblick über die verschiedenen Einsatzfelder gegeben werden, bevor der Fokus auf ihre Relevanz in der Membranforschung gelegt wird. Zunächst können unter anderem thermoresponsive Polymere als Aktuatoren eingesetzt werden. Hier kann die benötigte Wärmeenergie in verschiedenen Formen wie z. B. der IR-Strahlung oder eine induktive Erhitzung geliefert werden. Im Vergleich zu anderen *Stimuli* kann die Deformation in thermoresponsiven Polymeren sicher und in der Nähe von physiologischen Bedingungen (zwischen 4 und 37 °C) ausgelöst werden, aber negativ ist ihre vergleichsweise niedrige Effizienz.^[210] Ein Beispiel hierfür ist die Herstellung eines Doppelschicht-Aktuators von JIANG et al., die eine thermoresponsive Schicht aus P(NIPAM-acryloylbenzophenon) mit einer elektrogewebenen Matte eines thermoplastischen Urethans kombinierten. Die beiden Schichten wurden über die Benzophenon-Komponente durch UV-Strahlung vernetzt, und das resultierende System wies ein Zusammenziehen in warmem Wasser (40 °C) auf und konnte durch kaltes Wasser wieder den ursprünglichen Zustand versetzt werden.^[211] Nahe verwandt zu den Aktuatoren sind die Sensoren, hier konnten KANG et al. einen photonischen Kristall aus einem dreidimensionalen Hydrogel aus Poly(2-Hydroxyethylmethacrylat-co-methylmethacrylat) anfertigen, der bei Erhitzen mit einer reduzierten Wellenlänge des reflektierten Lichtes reagierte. Die Autoren gehen davon aus, dass ihre photonischen Kristalle in mikrofluidischen Chips eingesetzt werden können.^[212] Auch können einstellbare Katalysatoren unter der Zuhilfenahme von thermoresponsiven Polymeren hergestellt werden.^[213] Hier konnten z. B. YAN LU et al. aus Kern-Schale-Partikeln einen Nanoreaktor realisieren, welcher Metallpartikel beinhaltet. Durch die Modulation der Temperatur kann schließlich der Zugang zu den Metallpartikeln gesteuert und so die Reaktivität eingestellt werden.^[214] Schließlich ist noch das große Feld des medizinischen Wirkstofftransports zu nennen. Hier werden die Wirkstoffe in (teilvernetzten) Mizellen, (vernetzten) Hydrogelen, Polymersomen der Polymere verkapselt und so der Transport von hydrophoben Molekülen durch wässrige Medien ermöglicht, aber auch spezifische Freisetzungsorte können realisiert werden.^[215-217] Ein großer Vorteil der thermoresponsiven Polymere in diesem Feld ist, dass die Herstellung der Mizellen in einem wässrigen System erfolgen kann und so schädliche organische Lösungsmittel vermieden werden können.^[218] Für spezielle Beispiele in diesem Gebiet sei an dieser Stelle auf einschlägige Literatur wie einem ausführlichen Review von WARD et al. verwiesen.^[217] In Polymermembranen werden thermoresponsive Motive schließlich eingesetzt, um die Permeanz einer Membran zu steuern. Wie in Abbildung 17 gezeigt, verändert sich die Anordnung der Ketten beim Überschreiten der LCST und somit kann das Porenvolumen, welches für den Durchgang des Filtrationsmediums zur Verfügung steht, verändert werden. Dieses Phänomen wird in den Größenausschluss-getriebenen Filtrationsmethoden ausgenutzt. Weiterhin können die

Interaktionen zwischen Polymer und Medium verändert und so Einfluss auf die Benetzbarkeit genommen werden. Dieser Effekt wird vor allem bei den Öl-Wasser-Filtrationen ausgenutzt.^[219] Wie bereits im Verlauf der Arbeit wird der Fokus im Folgenden auf die Größenausschlussfiltration und speziell die UF gelegt. Allgemein werden in der Forschung verschiedene Ansätze verfolgt, um die responsiven Eigenschaften in eine Membran einzuführen. Auf der einen Seite werden bestehende Membranen modifiziert, und auf der anderen Seite werden Polymere verwendet, welche intrinsisch thermoresponsive Eigenschaften aufweisen und die Membranen gänzlich oder teilweise daraus aufgebaut. Zunächst ist eine Arbeit von MENNE et al. zu nennen, die Poly(*N*-vinylcaprolactam) basierte Mikrogele benutzten, um Hohlfaser-Membranen im Bereich der UF und MF zu modifizieren. Die Autoren stellten die thermoresponsiven Mikrogele über eine Fällungspolymerisation her, welche anschließend durch einen Filtrationsprozess an der PES-Hohlfaser-Membran adsorbiert wurden. Da die verwendeten kommerziell bezogenen Membranen eine Asymmetrie bezüglich einer Ober- und Unterseite aufwiesen, wurde für beide Seiten eine Beladung untersucht. Bei diesen wurde sowohl eine Stabilität der Anordnung unter Verwendungsbedingungen als auch eine Thermoresponsivität festgestellt.^[220] Neben der rein physikalischen Verankerung wird eine kovalente Anbindung der aktiven Spezies an eine Membran untersucht. So modifizierten verschiedene Autoren durch Ionenspurtechnologie hergestellte Poly(ethylenterephthalat)-Membranen mit PNIPAM. Von TRIPATHI et al. wurden dabei Poly(dopamin) als Anker gewählt, während FROST et al. und PAN et al. über eine oberflächeninduzierte ATRP das PNIPAM einführten.^[221-223] Nachdem zunächst eine Schicht Poly(dopamin) auf der Oberfläche der Membran polymerisiert wurde, welche die Autoren als physikalisch auf der Oberfläche adsorbiert identifizieren konnten, erfolgte durch eine Fällung in Amino-terminiertem PNIPAM in wässriger Lösung die kovalente Anbindung. An der resultierenden Membran konnte ein thermoresponsives Verhalten mit einem Anstieg des Wasserflusses von ca. $1300 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ auf ca. $2100 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ bei 1 bar festgestellt werden. Bei den Autoren FROST et al. und PAN et al. wurde dahingegen ein ATRP-Initiator (α -Bromopropionsäureester) kovalent an der Membrangrenzfläche angebunden. Bei der Arbeit von PAN et al. wurden Membranen mit größeren Poren von ca. 400 nm modifiziert, während bei FROST et al. Membranen mit 30 und 80 nm verwendet wurden. Beide Gruppen konnten ein thermoresponsives Schalten der Membran nachweisen, wobei ein Vergleich der beiden Arbeiten aufgrund unterschiedlicher Datenlage schwierig ist. Bei der Arbeit von PAN et al. konnte ein Anstieg des Wasserflusses von ca. $30 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ auf $200 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ bei 1,7 bar festgestellt werden. Im Vergleich zu TRIPATHI et al. konnte also durch diese Methode ein größerer Unterschied bei der Schaltung festgestellt werden. Bei der Arbeit von FROST et al. sind nur Widerstandswerte gelistet worden und daher vergleichende Aussagen nicht möglich. Neben der Modifikation von bestehenden Membranen können auch Polymerblends aus einem thermoresponsiven Polymer und einem membranbildenden Polymer verwendet werden. In der

Literatur wird zu diesem Zweck meist ein PSF oder PES mit verschiedenen thermoresponsiven Polymeren gemischt. So konnten MIAO et al. ein PSF-graft-P(NIPAM-co-acrylsäure) und ein PSF-graft-(P(NIPAM-co-acrylsäure)-*r*-PMMA) Copolymer zusammen mit PSF in einem Phaseninversionsprozess zu Membranen verarbeitet werden. Die Autoren konnten dabei ein verbessertes Antwortverhalten für das Poly(methylmethacrylat) (PMMA)-haltige Polymer feststellen und begründeten dies mit einer erhöhten Anreicherung der PNIPAM-co-acrylsäureketten an den Grenzflächen. Den größten Unterschied im Wasserfluss konnten die Autoren bei einer Probe von ca. $60 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ auf ca. $160 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ bei 1 bar feststellen. Neben den thermoresponsiven Eigenschaften konnte auch eine pH-responsive Flussänderung gezeigt werden.^[224] In einem anderen Ansatz modifizierten Yi et al. kommerziell erhältliches Pluronic F127 (Polyethylenoxid-*b*-Polypropylenoxid-*b*-Polyethylenoxid) mit Poly(*N,N*-dimethylamino-2-ethylmethacrylat)-Blöcken, welche in einem Blend mit PES in einem Phaseninversionsprozess zu einer Membran verarbeitet wurden. Bei den so erhaltenen Membranen konnte ein sowohl thermo- als auch ein pH-responsives Verhalten durch den Poly(*N,N*-dimethylamino-2-ethylmethacrylat)-Anteil nachgewiesen werden. Bei einer temperaturabhängigen Flussmessung konnten so Flüsse von ca. $120 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ beim Übergang über die LCST auf ca. $180 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ bei 2 bar erhöht werden.^[225] In einer Arbeit von CHOI et al. wurden die beiden bei den Polymerblends bisher vorgestellten, thermoresponsiven Motive kombiniert und so zusammen mit PES eine doppeltschaltbare Membran hergestellt. Das Polymer Poly(*N,N*-dimethylamino-2-ethylmethacrylat)-*b*-PNIPAM wurde zunächst über eine RAFT-Polymerisation dargestellt, bevor zusammen mit PES aus einer Dimethylacetamid-haltigen Lösung eine Membran über den NIPS-Prozess hergestellt wurde. Die Autoren konnten einen Anstieg des Wasserflusses von ca. $20 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ bei 20°C auf ca. $35 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ bei 50°C und schließlich ca. $45 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ bei über 55°C zeigen, alle Messungen wurden bei 1,2 bar durchgeführt. Weiterhin konnte hier auch eine unterschiedliche Retention von verschiedenen Proteinen gezeigt werden.^[226] In einer Arbeit von CAI et al. wurde eine Membran aus PVDF und Palygorskit-*g*-PNIPAM durch eine Kombination von NIPS und Temperatur-induzierter Phaseninversion hergestellt. Durch die Temperaturvariation konnten die Autoren erreichen, dass bei niedrigen Verarbeitungstemperaturen mehr PNIPAM an den Grenzflächen vorhanden ist als bei hohen, und so eine erhöhte Hydrophilie sowie Thermoresponsivität zu beobachten ist. Bei diesen Studien konnte ein Wasserflussanstieg von ca. $250 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ auf ca. $325 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ bei 1 bar beobachtet werden.^[227] Eine Zusammenfassung weiterer Arbeiten auf dem Gebiet der Blends und Oberflächenmodifikationen ist einem Review von HUANG et al. zu finden.^[90] Neben diesen beiden Methoden können Membranen auch aus thermoresponsiven (Blockco)polymeren direkt hergestellt werden. Diese Methode ist in der Literatur jedoch weit weniger verbreitet als die beiden zuvor genannten. Grundsätzlich sind mit dieser Methode jedoch alle Vorteile, welche in Kapitel 2 aufgeführt wurden, verbunden. Eine Arbeit auf diesem Gebiet von SCHACHER et al. befasst sich mit einem BCP aus PS-*b*-Poly(*N,N*-dimethylaminomethacrylat), welches

über sequenzielle anionische Polymerisation hergestellt wurde. Die Autoren konnten bei der über den NIPS-Prozess hergestellten Membran einen Anstieg des viskositätskorrigierten Flusses von ca. $0,15 \text{ L m}^{-2}$ auf $0,18 \text{ L m}^{-2}$ bei $0,025 \text{ bar}$ beim Übergang über die LCST feststellen. Neben der Thermoresponsivität wies die Membran auch einen pH-Wert-abhängigen Fluss auf, die Veränderung wurde weiterhin durch Rückhaltemessungen an Silikapartikeln charakterisiert.^[228] Die Autoren TANG et al. synthetisierten für ihren Ansatz ein Triblockcopolymer aus Poly(ethylenglykolmethylethermethacrylat)-*b*-PS-*b*-Poly(ethylenglykolmethylethermethacrylat). Aus diesem wurde über selektives Quellen eines Polymerfilms eine poröse Membran auf einer PVDF-Stützschiicht angefertigt. Die Autoren konnten durch Variation der Ethylenglykol-Seitenketten die LCST der BCPs verändern und so unterschiedlich starke Flussanstiege im Bereich von Faktor 5 bis 7 bei einem Transmembrandruck von $0,2 \text{ bar}$ berichten und auch schaltbare Retentionen von Goldnanopartikeln zeigen. Der Flussanstieg ist in diesem Fall jedoch nicht viskositätsbereinigt, und für den Wasserfluss des PVDF-Trägers wurde ein Anstieg von Faktor ca. 2,5 im gleichen Temperaturbereich berichtet.^[229] Ein BCP von PS-*b*-PNIPAM wurde schließlich von CETINTAS et al. über eine RAFT-Polymerisation hergestellt und im SNIPS-Prozess zu einer Membran verarbeitet. Die Autoren konnten einen Wasserfluss von ca. $300 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ bei $1,5 \text{ bar}$ und 50 °C zeigen, während die Membran unterhalb der LCST nahezu undurchlässig für Wasser war.^[230] Trotz dieser eindrucksvollen Erfolge ist zu erkennen, dass die Forschung sich auf wenige thermoresponsive Motive vor allem im Bereich der Membrantechnologie beschränkt. Weiterhin werden Punkte wie Reproduzierbarkeit und großflächigere Produktion als wichtige Forschungsgebiete aufgeführt.^[90]

2.5 Adressierung der Stabilitätsprobleme von Polymermembranen

Ein weiterer Forschungsschwerpunkt von Polymermembranen ist wie eingangs erwähnt die gesteigerte mechanische, chemische und thermische Stabilität. Die einfachste Vorgehensweise, zumindest die mechanische Stabilität zu erhöhen, ist das Verwenden von anorganischen Füllstoffen. Diese Lösung bringt jedoch auch ihre eigenen Probleme wie z. B. potenzielle Toxizität der Nanopartikel, Kosten, Kompatibilität der Füllstoffe mit dem Polymer und daraus resultierende ungleichmäßige Verteilung durch Aggregation oder Agglomeration.^[231, 232] Ein attraktiver Ansatz ist daher die Vernetzung der Membranmatrix. Im Folgenden sind zunächst allgemein einige etablierte Methoden zur Vernetzung von Polymermembranen dargestellt, bevor der Fokus auf in diesem Zusammenhang bisher unerforschte Verfahren gelegt wird.

2.5.1 Vernetzung von Polymermembranen

Im Punkt der mechanischen Stabilität wird weniger die dimensionale Integrität gegen Zug gemeint als der Widerstand der Membran gegen Druck aus der Filtrationsrichtung. Beim Filtrationsprozess wird die zu filtrierende Lösung bei den meisten Bauteilen durch die Membran gedrückt und dadurch die Membran gequetscht. Bei porösen Membranen, besonders aus Polymeren, führt dies zu einer Verringerung der Freiräume innerhalb der Membran und dadurch zu einem verringerten Fluss. Auf der anderen Seite kann durch das Quetschen auch die Retention gesteigert werden.^[8] In Abbildung 19 ist der Prozess dieses Quetschens schematisch aufgezeigt.

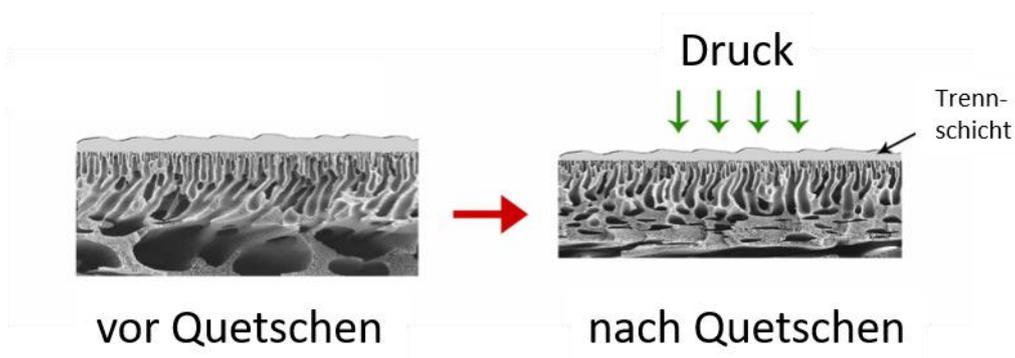


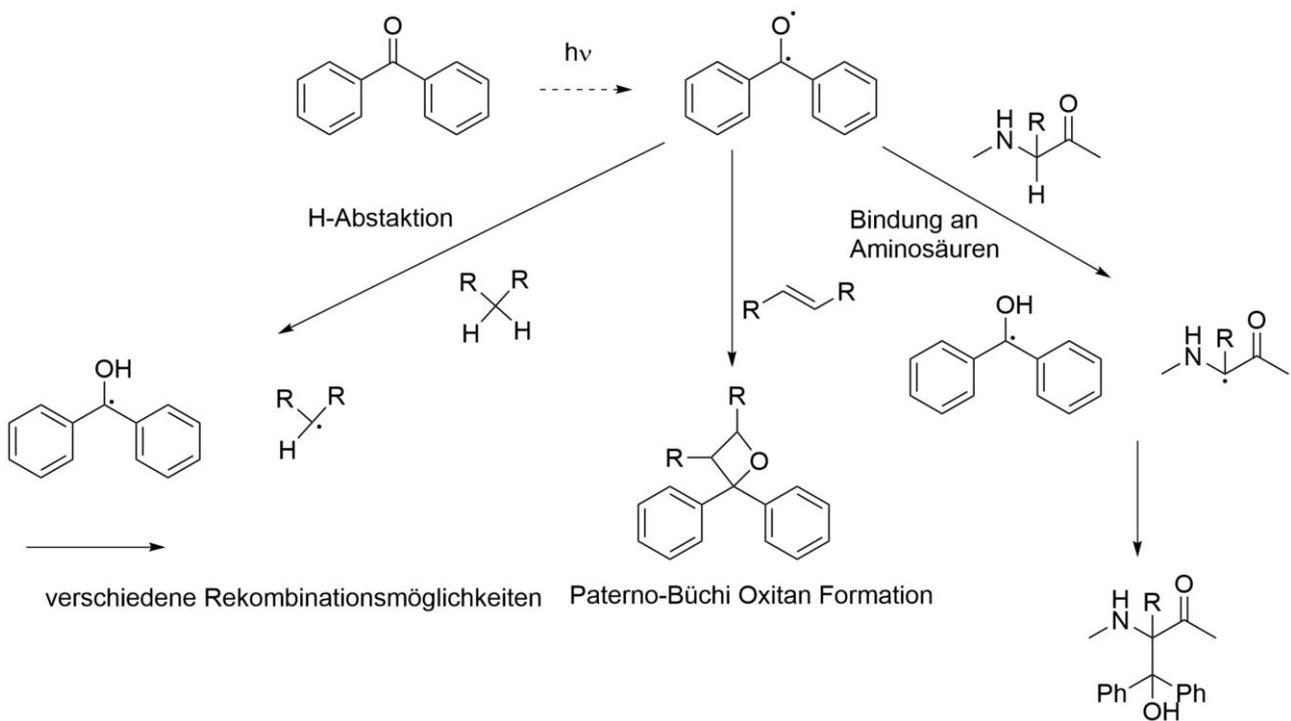
Abbildung 19: Schematische Darstellung einer Membran, bevor und nach dem Quetschen. Adaptiert mit der Erlaubnis von Elsevier von SEAH et al.^[8]

Trotz etwaiger möglicher Verbesserung in der Retention nimmt die Leistung der Membran durch diesen irreversiblen Effekt ab. Bei einigen Membrantypen kann sogar die Form der Poren und damit ihre Trenncharakteristik signifikant verändert werden.^[8, 233] In den Bereichen der thermischen und chemischen Stabilität ist neben einem breiteren möglichen Einsatzfeld der Membran auch die Reinigung dieser zu beachten. Je widerstandsfähiger die Membran, desto einfacher können Verunreinigungen durch den Einsatz von organischen Lösungsmitteln, oxidativen Stoffen etc. entfernt und so die Lebensdauer eines Filtrationsmoduls erhöht werden. Ganz allgemein führt eine Vernetzung von Polymeren zu steiferen, thermisch und chemisch widerstandsfähigeren Stoffen. Daher ist die Vernetzung als Ansatzpunkt für diese Thematik naheliegend. Im Bereich von nicht-porösen Membranen, besonders bei Polyimid, sind bereits vernetzte Nanofiltrationsmembranen kommerziell erhältlich.^[234] Die Möglichkeiten für eine Vernetzung dieser Produkte sind breit gefächert: von radikalischen Prozessen über Diol- und Diaminderivat-Vernetzung. Dabei können die Anker- bzw. Vernetzungspunkte sowohl im polymeren Rückgrat integriert sein als auch als Additiv in die Ziehlösung zugesetzt werden.^[234] Sogar Systeme, welche über Metall-Komplexierung vernetzen, sind beschrieben.^[235] In einem System aus Chitosan und Poly(*N*-vinylpyrrolidon) für Pervaporationsmembranen konnte eine Vernetzung durch UV-Strahlung erreicht werden. Die Reaktion fand dabei sowohl zwischen den funktionellen Gruppen des Poly(*N*-vinylpyrrolidons) als auch zwischen diesem und Chitosan statt. Die Autoren heben in dieser Arbeit vor allem die exzellente mechanische und thermische Stabilität sowie die Leistung der Membranen vor.^[236] Bei porösen Membranen, besonders Membranen aus BCPs, besteht eine wichtige Unterscheidung zu diesen dichten Membranen. Durch den Vernetzungsprozess darf die Porenstruktur nicht verloren gehen und im Poreninneren vorliegendes Polymer, wie bei SNIPS-Membranen vorhanden, sollte auch nicht der Vernetzung unterliegen, da dadurch die Quelleigenschaften verändert werden und so der Wasserfluss gestört werden könnte. Zunächst sei auf ein Beispiel eines BCPs eingegangen, bei dem diese Problematik durch die Herstellungsweise der Membran umgangen werden konnte. Hier wurde von YANG et al. ein PS-*b*-PMMA-BCP zu einem Film verarbeitet und anschließend der PMMA-Block durch UV-Strahlung entfernt. Die resultierende nanoporöse Struktur aus PS, welche während der Bestrahlung vernetzt wurde, konnte als Virenfiltrationsmembran eingesetzt werden. Die Autoren schreiben die erhöhte mechanische Stabilität des Films jedoch eher der unterschiedlichen Ausrichtung der Poren im Inneren der Membran zu als der Vernetzung. Untersuchungen an vernetzten und unernetzten Proben zeigten tatsächlich eine erhöhte Anfälligkeit gegenüber Rissbildung bei den vernetzten PS-Proben. Allerdings konnte für die vernetzte Membran eine exzellente Beständigkeit gegenüber organischen Lösungsmitteln, Säuren, Basen und Temperatur gezeigt werden.^[237] Tatsächlich ist die Rissbildung auf der Oberfläche einer Membran ein bekanntes Problem und wird einer hohen Glastemperatur des eingesetzten Matrixmaterials zugeschrieben.

Untersuchungen von PHILLIP et al. empfehlen daher die Kombination von Polymeren mit einer hohen und niedrigen Glasübergangstemperatur, um dies zu vermeiden.^[238] Im Bereich der NIPS-Membranen aus Homopolymeren konnten SIERKE et al. kommerziell erhältliches PVDF durch Dehydrofluorierung mit Doppelbindungen ausstatten, welche in der resultierenden Membran durch den Einsatz von thiol-modifizierten polyhedralen oligomeren Silsesquioxane über eine Thiol-En-Clickreaktion vernetzt werden konnten. Aufgrund der Struktur dieser Silsesquioxane wurden diese von den Autoren als Ersatz für anorganische Füllmaterialien eingesetzt und lösen so die Verträglichkeits- und Verteilungsprobleme, die bei diesen Füllmaterialien normalerweise auftreten. Für die so vernetzten Membranen konnte ein erhöhter Widerstand gegenüber dem Quetschen in Abhängigkeit der Vernetzermenge gezeigt werden.^[239] Bei der Betrachtung speziell von SNIPS-Membranen aus amphiphilen BCPs können nur spärliche Beispiele in der Literatur gefunden werden. Zu nennen sind hier vor allem Arbeiten von RANGOU et al. und APPOLD et al., die ein sehr spezielles System auf Basis des breit verbreiteten PS-*b*-P4VP entwickelten. Hier wurde der PS-Block mit einer Cyclobutadien-Seitenkette modifiziert, um so ein Vernetzen über eine Diels-Alder-Reaktion zu ermöglichen.^[240, 241] Alle hier genannten Beispiele sind zwar sehr ausgeklügelt und effektiv, jedoch nur in dem extrem begrenzten Rahmen ihrer Konzeption anwendbar. In der weiteren Landschaft der polymeren Werkstoffe hingegen sind Vernetzungsreaktionen generell weit verbreitet, sowohl unter Verwendung einzelner Vernetzungspunkte wie im vorangegangenen Beispiel des modifizierten PS, als auch durch Einsatz von polymerisierbaren Gruppen, die eine weitere Kettenreaktion zulassen. Im Folgenden wird daher Benzophenon als vielversprechender Vertreter eines breit anwendbaren Vernetzungsreagens vorgestellt.

2.5.2 Benzophenon

Das Benzophenon ist ein Keton mit zwei Phenylresten, und es wird in verschiedenen Bereichen wie z. B. der organischen und bioorganischen Chemie sowie der Materialwissenschaften für Vernetzungsstrategien verwendet.^[242-244] Es zeichnet sich dabei durch seine relativ hohe chemische Stabilität, Ansprechbarkeit im Bereich des sichtbaren Lichts und seine bevorzugte Reaktion mit unreaktiven C-H-Bindungen aus.^[245] Derivate des Benzophenons finden auch als UV-Absorber z. B. in Sonnencremes oder bei der Additivierung von Kunststoffformulierungen Einsatz.^[246, 247] Aber auch Untersuchungen zum Einsatz als Entzündungshemmer oder Krebsmedikament werden untersucht.^[248, 249] Um die zunächst gegensätzlichen Einsatzgebiete wie Vernetzer und Stabilisator verschiedener Benzophenon-Derivate zu verstehen, werden in Schema 4 zunächst die möglichen Wege der photochemischen Reaktionen von Benzophenon dargestellt.



Schema 4: Skizze möglicher Reaktionswege des angeregten Benzophenon Moleküls, gezeichnet in Anlehnung an die Literatur.^[242, 245]

Wie hier in Schema 4 zusammengestellt, besteht der erste Schritt der Reaktion immer aus der Anregung des Benzophenons. Zur genaueren Betrachtung der angeregten Zustände und deren Reaktion wird in Abbildung 20 das JABLONSKI-Diagramm gezeigt.

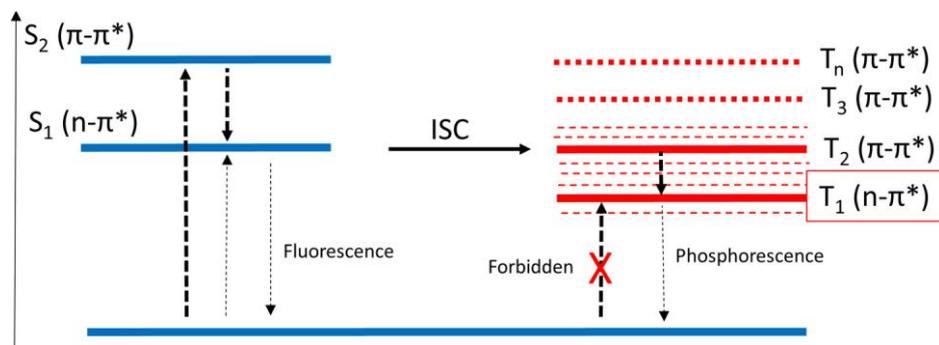


Abbildung 20: JABLONSKI-Diagramm der angeregten Zustände von Benzophenon, Adaptiert mit der Erlaubnis von G. Dorman, H. Nakamura, A. Pulsipher, G. D. Prestwich, *Chem Rev* **2016**, *116*, 15284.^[242] Copyright 2016 American Chemical Society.

Bei der Aufnahme eines Photons geeigneter Wellenlänge kann eins der π -Elektronen der Carbonyl-Bindung des Benzophenon zunächst in einen angeregten Singulett-Zustand S_2 angehoben werden. Alternativ kann ein nicht-bindendes Elektronenpaar des Sauerstoffs in das nicht-bindende π -Orbital übergehen und den angeregten Zustand S_1 hervorrufen. Aufgrund der niedrigeren Energie der $n-\pi^*$

Übergänge können diese auch von Licht mit einer Wellenlänge von >350 nm ausgelöst werden, was der Grund für seine Ansprechbarkeit im sichtbaren Licht ist.^[242] Von dem S_1 -Zustand kann durch schnelles *Intersystem Crossing* in den energetisch nahe gelegenen T_2 -Zustand übergehen, welcher instantan in den T_1 -Zustand relaxiert. Dieser angeregte Zustand schließlich ist der, der für die verschiedenen photochemischen Reaktionen relevant ist. Bei diesen Reaktionen ist aufgrund von Spin-Auswahlregeln die Reaktion von Benzophenon-Radikalen untereinander eine Größenordnung langsamer als die von Kreuzrekombinationen, wodurch die Effektivität von Benzophenon als Vernetzungsagens begründet werden kann.^[250] In einer Untersuchung von YANG et al. an einem System mit Benzophenon als Photoinitiator einer Polymerisation konnten die Autoren zeigen, dass die Reaktionsrate bei Ausschluss von Licht mit niedrigen Wellenlängen von < 300 nm stark verlangsamt wurde. Die Autoren begründeten diese Beobachtung damit, dass der Zustand S_2 nicht erreicht wird. Wie zuvor bereits beschrieben, relaxiert dieser über S_1 letztendlich in den reaktiven Triplet-Zustand T_1 . Beim ersten strahlungsfreien Relaxationsschritt wird laut den Autoren die überschüssige Energie durch Kollision an benachbarte Moleküle abgegeben und diese so aktiviert.^[251] Außer der Wellenlänge, welche für die Anregung des Benzophenon benutzt wird, spielen auch etwaige vorhandene Substituenten für dessen Reaktivität eine Rolle. Zunächst können Substituenten einen Einfluss auf die Natur des energetisch niedrigsten Triplett-Zustandes ($n\pi^*$ vs. $\pi-\pi^*$) haben, wobei der $n-\pi^*$ -Zustand der reaktiver gegenüber Wasserstoffabstraktionen ist, während der $\pi-\pi^*$ -Zustand zunächst thermisch angeregt werden muss, falls er den energetisch niedrigsten Zustand darstellt.^[252] In einer anderen Studie beobachten DEMETER et al., dass die Reaktionsrate mit der Stabilisierung des entstehenden Ketylradikals korreliert.^[250] Das zweite Einsatzgebiet der Benzophenon-Derivate als UV-Stabilisator lässt sich aufgrund ihrer Substituenten erklären. Das unter UV-Einstrahlung entstehende Diradikal kann intramolekular durch hydrophile Gruppen wie Hydroxy- oder Aminogruppen gequencht und so die Wasserstoffabstraktion unterbunden werden.^[253, 254] In Bezug auf den Einsatz von Benzophenon als Vernetzungsreagenz ist eine Untersuchung von CARBONE et al. zu erwähnen. In dieser Arbeit konnten die Autoren zeigen, dass für eine effiziente Vernetzung die Existenz von Seitenketten Alkylwasserstoffatomen von außerordentlicher Bedeutung ist. Bei dem Vergleich von PS und Poly(*n*-butylacrylat) konnte bei PS ein höherer Anteil von Kettenbrüchen festgestellt werden. Die Autoren begründeten dies damit, dass bei PS jede Wasserstoffabstraktion zu einem Hauptkettenradikal führt und damit möglicherweise zu Kettenbrüchen, während bei Poly(*n*-butylacrylat) eine Reaktion mit der Seitenkette wahrscheinlicher ist. Weiterhin konnten die Autoren hier eine Vernetzung im festen Zustand zeigen.^[255] Für eine Vernetzung mit Benzophenon nach dem Wasserstoffabstraktions-Mechanismus führt die Anregung einer Einheit zu maximal einem Vernetzungspunkt. Andere Strategien der Vernetzung, wie z. B. die Inkorporation von reaktiven Doppelbindungen in den Matrix-formenden Block, können möglicherweise einen höheren Vernetzungsgrad erreichen. Ein mögliches Motiv für die Realisierung dieses Ansatzes stellt das

Allylmethacrylat dar, das aufgrund der unterschiedlichen elektronischen Situation an den beiden Doppelbindungen kontrolliert polymerisiert werden kann.^[256] Die Verbindung dieser Vernetzungsstrategie mit Phaseninversionsmembranen stellt jedoch noch wissenschaftliches Neuland dar.

3 Motivation der Arbeit

Wie bereits in der Einleitung ausgeführt, besteht eine Notwendigkeit, momentan verfügbare Möglichkeiten zur Separation von flüssigen Gemischen, vor allem Wasser mit Schad- oder Fremdstoffen, weiterzuentwickeln, um der voranschreitenden Wasserverknappung entgegenzuwirken. In der Literatur werden dabei häufig Membranfiltrationsprozesse als besonders energieeffizient - vor allem im Vergleich zu thermischen Methoden - hervorgehoben. Unter den aktuell verfügbaren Membranmaterialien zeichnen sich Polymermembranen vor allem durch ihren Kostenvorteil, ihre mechanische Flexibilität und die große Möglichkeit an funktionalem Design aus. Bei der Wahl eines geeigneten Polymers und Verarbeitungsverfahrens können Membranen mit einer weiten Bandbreite an Porengrößen und intelligenten Eigenschaften hergestellt werden. Auch wenn heute das *non-solvent induced phase-separation* Verfahren in der Industrie Anwendung findet, so ist ein Übergang zu dem relativ jungen *self-assembly and non-solvent induced phase-separation* Verfahren aufgrund der Ähnlichkeit der Prozesse denkbar. Trotz aller Vorteile weisen Polymermembranen auch Nachteile, vor allem im Bereich der mechanischen und chemischen Stabilität auf. Momentane Lösungsansätze wie die Erhöhung der Glas temperatur des Matrixmaterials oder die Synthese von hochspezialisierten Blockcopolymeren besitzen eigene signifikante Nachteile oder erfordern enormen synthetischen Aufwand. Um die Entwicklung von Polymermembranen voranzutreiben und deren Wettbewerbsfähigkeit zu steigern, sind Systeme, welche breit einsetzbar sind, von Nöten. Daher soll in der folgenden Arbeit in einem Standardpolymersystem wie den Polymethacrylaten eine chemisch vernetzbare Funktion eingeführt werden um deren mechanische und chemische Stabilität zu erhöhen. Vorzugsweise sollte die Vernetzungsreaktion orthogonal oder zumindest klar differenzierbar von der Polymerisationsreaktion sein, um die Vernetzung zielgenau in der fertigen Membran durchzuführen. Weiterhin sollen durch die Verwendung von unterschiedlichen Vernetzer-Komponenten gemeinsam mit der Kontrolle über deren Einbau-Position Informationen über die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der vernetzten Membranen gesammelt werden. Daher werden für die Synthese der BCPs lebende oder kontrollierte Polymerisationsarten gewählt. Eine weitere Verbesserung von Polymermembranen kann über die Ansprechbarkeit der Membraneigenschaften – wie bspw. die Porengröße oder die Polarität der Membranoberfläche - durch einen externen Stimulus erreicht werden. Im besten Fall sind Membranen denkbar, die ihren Fluss in Reaktion auf die Beschaffenheit des durchfließenden Mediums ändern und so zu einer Selektion von bestimmten Fraktionen führen. Ein solcher Stimulus ist, wie bereits vorgestellt, die Temperatur. Momentane Systeme beruhen zur großen Mehrheit auf Polyethylenglykol-haltigen Polymeren oder PNIPAM. Daher soll im Rahmen dieser Arbeit nach einer leistungsstarken Alternative gesucht und deren Verwendung in einer Phaseninversionsmembran gezeigt werden.

4 Kumulativer Teil

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

Diese Arbeit wurde in Macro Molecular Rapid Communications veröffentlicht.

F. V. Frieß, Q. Hu, J. Mayer, L. Gemmer, V. Presser, B. N. Balzer, M. Gallei, *Nanoporous Block Copolymer Membranes with Enhanced Solvent Resistance Via UV-Mediated Cross-Linking Strategies*, *Macromolecular Rapid Communications* **2021**, 2100632

Die *Supporting Information* ist online verfügbar unter DOI: 10.1002/marc.202100632

Publiziert von Wiley Online Library unter der *Creative Common Attribution* Lizenz

Der Eigenanteil dieser Arbeit beträgt 60%.

Erläuterung der Beiträge der MitautorInnen

F.V. Frieß:	Konzept-Entwicklung, Synthese, Materialverarbeitung, Analytik, Verfassung der Publikation
Q. Hu:	AFM-Messungen, Verfassung der Publikation
J. Mayer:	Konzept-Entwicklung
L. Gemmer:	Konzept-Entwicklung, Analytik
V. Presser:	Verfassung der Publikation
B.N. Balzer:	Methodik, Verfassen der Publikation
M. Gallei:	Konzept-Entwicklung, Methodik

In dieser Arbeit wurde ein amphiphiles BCP auf Basis von Methacrylaten hergestellt. Der hydrophobe Block bestand dabei aus einem statistischen Copolymer von Methylmethacrylat, *n*-Butylmethacrylat und 4-Benzoylphenylmethacrylat, während der hydrophile Block aus 2-Hydroxyethylmethacrylat bestand. Das Design dieses BCPs erlaubte eine Stabilisierung der hergestellten SNIPS-Membran durch eine Vernetzung über UV-Licht (Anregung des kovalent eingebundenen Benzophenons). Auf diese Weise konnte in der Membran garantiert werden, dass ausschließlich die Matrix vernetzt wurde und so die Stabilität erhöht wurde, ohne die Flusseigenschaften zu mindern. Im hydrophoben Block führte die Verwendung von Methylmethacrylat und *n*-Butylmethacrylat als Hauptkomponenten zu zwei Vorteilen im Vergleich zu Methylmethacrylat alleine. Auf der einen Seite kann eine Mischung von Polymeren mit hoher und niedriger Glasübergangstemperatur zu verminderter Rissanfälligkeit der Membran führen und auf der anderen Seite wirken sich die zusätzlichen aliphatischen Wasserstoffatome in der Seitenkette des *n*-Butylmethacrylats positiv auf die Vernetzung über die vom Benzophenon generierten Radikale aus. Das 2-Hydroxyethylmethacrylat zeichnete sich für das hydrophile Segment durch seine Flusseigenschaften und der Möglichkeit für Post-Funktionalisierungen der Membran aus. Sowohl der hydrophobe Block als auch das amphiphile BCP sind über eine zweistufige ATRP zugänglich. Das amphiphile BCP konnte in einer ternären Lösungsmittelmischung aus Tetrahydrofuran, 1,4-Dioxan und Dimethylformamid schließlich zu einer SNIPS-Membran verarbeitet werden. Durch eine Belichtung mittels Breitband-UV-Lampe konnten die Benzophenon-Seitenketten angeregt und eine Vernetzung des Matrixmaterials durchgeführt werden. Durch eine schonende Belichtung durch getaktete Impulse konnte der Energieeintrag in die Membran minimiert und die poröse Struktur erhalten werden. Der Erfolg der Vernetzung konnte durch von Kooperationspartnern durchgeführte AFM-Messungen zur Quellung der Polymermatrix gezeigt werden. Dabei konnte ein größerer Porenradius der vernetzten Membran im Vergleich zum unvernetzten Zustand in den Medien Wasser und Ethanol-Wasser-Gemisch nachgewiesen werden. Besonders bemerkenswert dabei ist, dass der Porenradius in reinem Ethanol im unvernetzten Zustand nicht bestimmt werden konnte, da die Membran ihre poröse Struktur verlor, während die vernetzte Membran immer noch eine poröse Oberfläche aufwies. Weiterhin konnten erste Hinweise auf eine erhöhte mechanische Resistenz durch Wasserflussmessungen nachgewiesen werden.



Abbildung 21: Cover der MRC Ausgabe zu Nanoporous Block Copolymer Membranes with Enhanced Solvent Resistance Via UV-Mediated Cross-Linking Strategies. Reproduziert unter der Creative Commons CC BY Lizenz.

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

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

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

1. Introduction

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

F. V. Frieß, L. Gemmer, M. Gallei
Department of Chemistry
Saarland University
66123 Saarbrücken, Germany
E-mail: markus.gallei@uni-saarland.de

F. V. Frieß, L. Gemmer, V. Presser, M. Gallei
Saarene
Saarland Center for Energy Materials and Sustainability
Campus C4 2, 66123 Saarbrücken, Germany

Q. Hu, B. N. Balzer
Institute of Physical Chemistry
University of Freiburg
Albertstraße 21, 79104 Freiburg, Germany
E-mail: bizan.balzer@physchem.uni-freiburg.de

Q. Hu, B. N. Balzer
Cluster of Excellence livMatS @ FIT-Freiburg Center for Interactive
Materials and Bioinspired Technologies
University of Freiburg
Georges-Köhler-Allee 105, 79110 Freiburg, Germany

J. Mayer
Ernst-Berl-Institute of Chemical Engineering and Macromolecular
Chemistry

Technische Universität Darmstadt
Alarich-Weiss-Straße 4, 64287 Darmstadt, Germany

V. Presser
Department of Materials Science and Engineering
Saarland University
Campus D2 2, 66123 Saarbrücken, Germany

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

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

DOI: 10.1002/marc.202100632

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

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

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

2. Results and Discussion

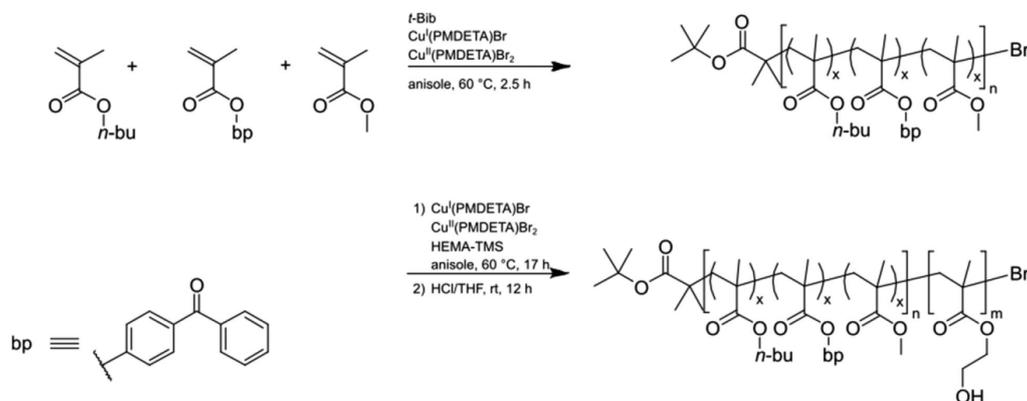
The amphiphilic BCP poly((butyl methacrylate-*co*-benzophenone methacrylate-*co*-methyl methacrylate)-*block*-(2-hydroxyethyl methacrylate)) P(BMA-*co*-BPMA-*co*-MMA)-*b*-P(HEMA) **P2** was synthesized via a two-step atom-transfer radical polymerization (ATRP), as shown in **Scheme 1**.

First, the statistical copolymer **P1** consisting of methyl *n*-butyl methacrylate (BMA) **1**, benzophenone methacrylate (BPMA) **2**, and methacrylate (MMA) **3** was polymerized by using *tert*-butyl α -bromoisobutyrate (tBib) as initiator, a mixture of Cu(I) and Cu(II)-bromide with *N,N,N',N',N''*-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA) ligands as catalyst and anisole as solvent. The incorporation of MMA and BMA as part of the macroinitiator offers two advantages: i) combining a high T_g and low T_g component (PMMA and PBMA respectively) increases the fracture resistance of polymer membranes for a poly(isoprene-*b*-styrene-*b*-4-vinylpyridine) terpolymer.^[29] ii) The increased number of protons of BMA inside the polymer side-chain prevents main-chain scission during the cross-linking process, as shown by Carbone et al. when comparing PS- and poly(*n*-butyl acrylate)-based polymers for benzophenone-mediated UV cross-linking strategies.^[30] Additionally, the benzophenone moieties are known for their efficient cross-linking capabilities upon UV-irradiation, without the necessity of the addition of radical starters or catalysts.^[22,23,31–33] Within this study, the benzophenone moiety was additionally incorporated as an UV cross-linkable monomer to avoid leaching during application of the SNIPS process and to avoid any potential gradients of the small molecule within the final membrane structure. Moreover, the BPMA was only incorporated into the matrix-forming block segment of the membrane so that the pore-forming polar block segment was unaffected.

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

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

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



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

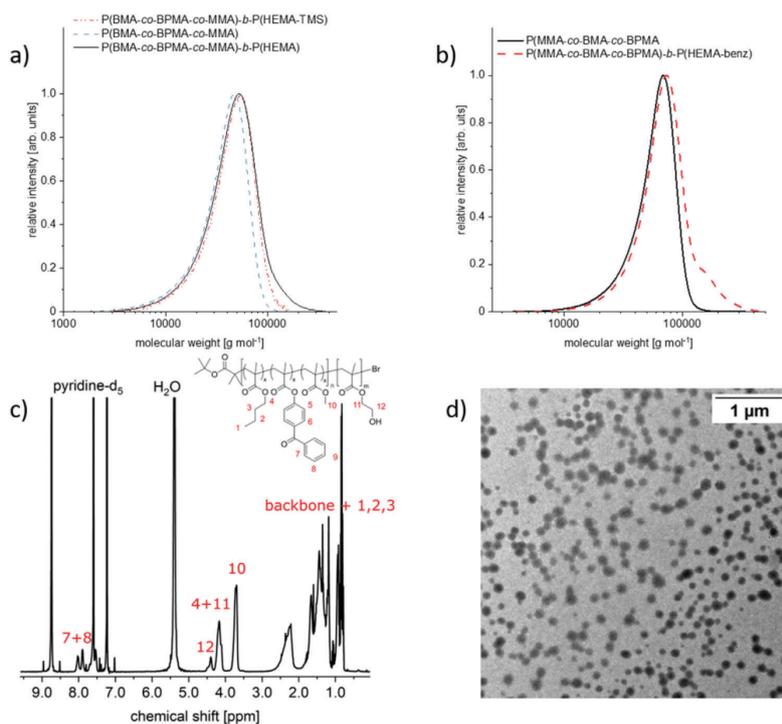


Figure 1. Analytical data. a) Molecular weight distribution of the macroinitiator P1 (blue, dashed), the BCP P2 (black, solid), and the TMS-protected BCP (red, dotted), obtained by SEC in DMF versus PMMA b) molecular weight distribution of the macroinitiator P1 (black, solid) and the benzoyl protected BCP P2-benz (red, dashed), obtained by SEC versus PS in THF c) ¹H-NMR spectrum of P2 measured in pyridine-*d*₅ at 300 MHz and 300 K. d) Transmission electron micrograph of P2 micelles obtained from a ternary solvent mixture of THF, DMF and 1,4-dioxane (2:1:1 by mass).

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

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

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

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

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

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

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

In the next step, BCP membranes from P2 were fabricated. For this purpose, a 30 wt-% polymer solution of the ternary solvent mixture was prepared. The solution contained 0.43 wt-% CuCl₂ to increase the polymer solution's viscosity and enhance the order of the pores.^[27,39] The viscous solution was cast on a polyester non-woven or cellulose support utilizing a doctor blade with 200 μm gap width. After a solvent evaporation time of 10 or 15 s, the polymer membrane was precipitated in deionized water for 30 min, predried at ambient conditions for 12 h, and then dried in a vacuum oven at 40 °C for 2 days.

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

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

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

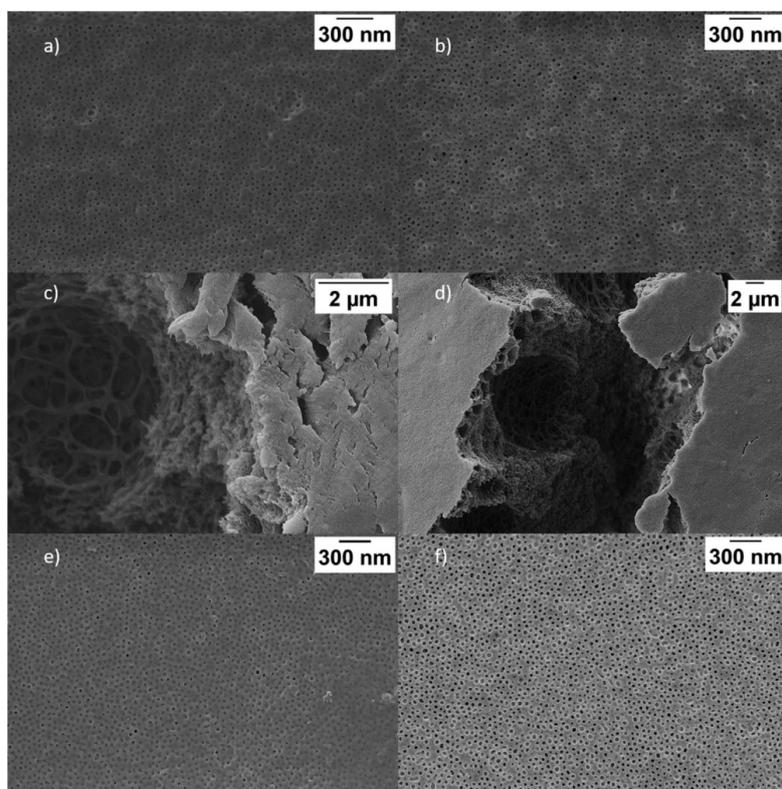


Figure 2. Scanning electron micrographs of the P(BMA-co-BPMA-co-MMA)-*b*-P(HEMA) BCP membranes, fabricated via SNIPS process with different evaporation times and treatments: a) 10 s evaporation time, no treatment b) 15 s evaporation time, no treatment c) 10 s evaporation time, no treatment, inner view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

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

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

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

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

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

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

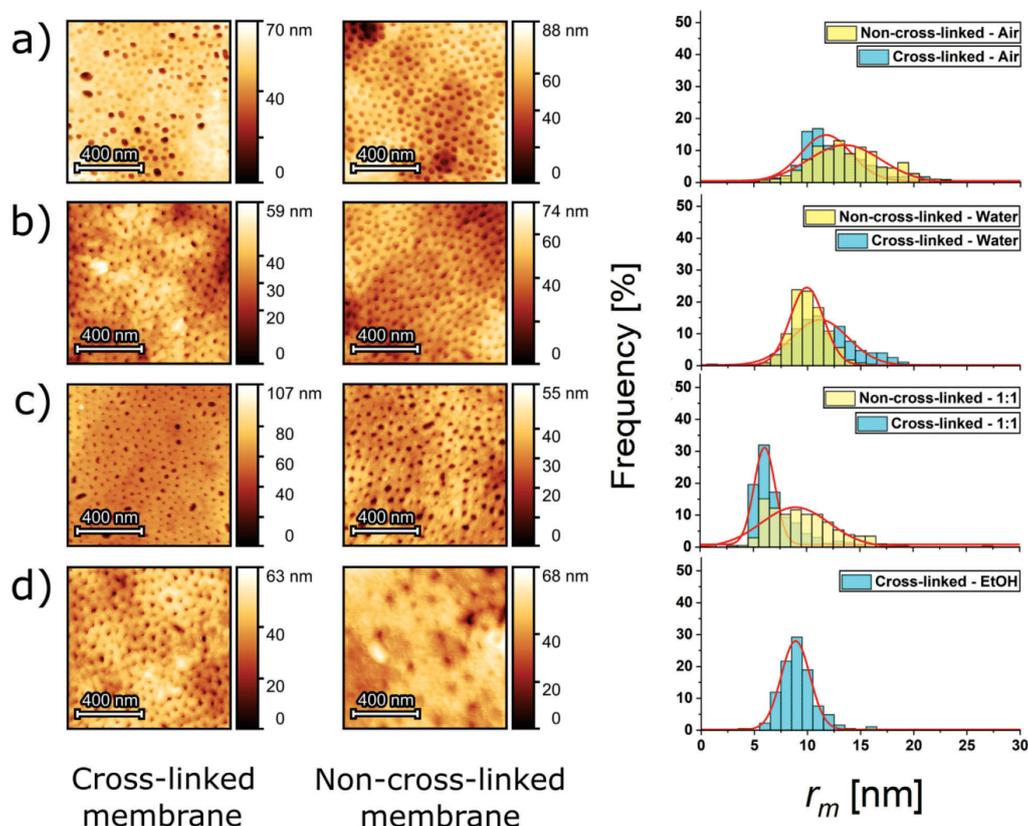


Figure 3. Solvent dependency of pore sizes of porous cross-linked and noncross-linked P2 membranes. AFM images and histograms of the maximum inscribed radius r_m for a) air, b) water, c) water-ethanol (1:1), and d) ethanol. The red lines show Gaussian fits for the data shown in the histograms, respectively.

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

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

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

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

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

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

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

3. Conclusion

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

Supporting Information

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

Acknowledgements

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

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

Research data are not shared.

Keywords

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

Received: September 21, 2021

Revised: October 22, 2021

Published online: November 17, 2021

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

- [16] J. Hahn, J. I. Clodt, C. Abetz, V. Filiz, V. Abetz, *ACS Appl. Mater. Interface* **2015**, *7*, 21130.
- [17] K.-V. Peinemann, V. Abetz, P. F. W. Simon, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 992.
- [18] C. Regula, E. Carretier, Y. Wyart, G. Gésan-Guiziou, A. Vincent, D. Boudot, P. Moulin, *Water Res.* **2014**, *56*, 325.
- [19] C. Höhme, J. Hahn, B. Lademann, A. Meyer, B. Bajer, C. Abetz, V. Filiz, V. Abetz, *Eur. Polym. J.* **2016**, *85*, 72.
- [20] J. Zhou, C. Zhang, C. Shen, Y. Wang, *Polymer* **2019**, *164*, 126.
- [21] J. K. Elter, J. Eichhorn, F. H. Schacher, *Macromol. Rapid Commun.* **2021**, <https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101204>.
- [22] Y. Chen, A. E. Tavakley, T. M. Mathiason, T. A. Taton, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 2604.
- [23] T.-H. Kang, H.-I. Lee, *Macromol. Res.* **2019**, *27*, 476.
- [24] J. Morsbach, J. Elbert, C. Rüttiger, S. Winzen, H. Frey, M. Gallei, *Macromolecules* **2016**, *49*, 3406.
- [25] S. Y. Yang, J. Park, J. Yoon, M. Ree, S. K. Jang, J. K. Kim, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 1371.
- [26] S. Saleem, S. Rangou, C. Abetz, B. Lademann, V. Filiz, V. Abetz, *Polymers* **2017**, *9*, 216.
- [27] S. Schöttner, H.-J. Schaffrath, M. Gallei, *Macromolecules* **2016**, *49*, 7286.
- [28] S. Schöttner, R. Hossain, C. Rüttiger, M. Gallei, *Polymers* **2017**, *9*, 491.
- [29] W. A. Phillip, R. M. Dorin, J. Werner, E. M. V. Hoek, U. Wiesner, M. Elimelech, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2892.
- [30] N. D. Carbone, M. Ene, J. R. Lancaster, J. T. Koberstein, *Macromolecules* **2013**, *46*, 5434.
- [31] A. Utrata-Wesolek, I. Żymelka-Miara, A. Kowalczyk, B. Trzebicka, A. Dworak, *Photochem. Photobiol.* **2018**, *94*, 52.
- [32] C. G. Schäfer, D. A. Smolin, G. P. Hellmann, M. Gallei, *Langmuir* **2013**, *29*, 11275.
- [33] C. G. Schäfer, C. Lederle, K. Zentel, B. Stühn, M. Gallei, *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 1852.
- [34] P. Samyn, M. Biesalski, O. Prucker, J. Rühle, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2019**, *377*, 80.
- [35] R. Toomey, D. Freidank, J. Rühle, *Macromolecules* **2004**, *37*, 882.
- [36] M. Plank, F. Hartmann, B. Kuttich, T. Kraus, M. Gallei, *Eur. Polym. J.* **2020**, *147*, 110059.
- [37] S. W. Hughes, *Phys. Educ.* **2005**, *40*, 468.
- [38] R. K. Bose, K. K. S. Lau, *Biomacromolecules* **2010**, *11*, 2116.
- [39] L. F. Villalobos, M. Karunakaran, K.-V. Peinemann, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 3166.
- [40] H. Yu, X. Qiu, A. R. Behzad, V. Musteata, D.-M. Smilgies, S. P. Nunes, K.-V. Peinemann, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 12064.
- [41] B. Qu, W. Shi, R. Bengt, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **1989**, *2*, 269.
- [42] Y. F. Dufrêne, T. Ando, R. Garcia, D. Alsteens, D. Martinez-Martin, A. Engel, C. Gerber, D. J. Müller, *Nat. Nanotechnol.* **2017**, *12*, 295.
- [43] J. Canet-Ferrer, E. Coronado, A. Forment-Aliaga, E. Pinilla-Cienfuegos, *Nanotechnology* **2014**, *25*, 395703.

4.2 An Anchor for help - a cross-linking moiety for block copolymer membrane stabilization for ultrafiltration applications in water

Diese Arbeit wurde in Chemical Communications veröffentlicht.

F. V. Frieß, M. Gallei, An anchor for help: a cross-linking moiety for block copolymer membrane stabilization for ultrafiltration applications in water, *Chem. Commun.*, **2024**, 60, 8462-8465

Die *Supporting Information* ist online verfügbar unter DOI: 10.1039/D4CC02165G

Publiziert von Royal Society of Chemistry unter der *Creative Common Attribution 3.0 Unported Licence* Lizenz

Der Eigenanteil dieser Arbeit beträgt 80%.

Erläuterung der Beiträge der MitautorInnen

F.V. Frieß: Konzept-Entwicklung, Synthese, Materialverarbeitung, Analytik, Verfassung der Publikation

M. Gallei: Konzept-Entwicklung, Methodik, Verfassung der Publikation

In der zweiten Publikation wurde aufbauend auf den Ergebnissen der ersten weiter die mechanische Stabilität optimiert. Durch die punktuelle Vernetzung über das 4-Benzoylphenylmethacrylat konnte eine moderate Kompaktionsresistenz erreicht werden, daher wurde in dieser Arbeit die Vernetzung über eine polymerisierbare Seitenkette in Form von Allylmethacrylat realisiert. Auch hier wurde das BCP über eine zweistufige ATRP dargestellt. Die Verwendung von Allylmethacrylat stellte jedoch größere Hürden in Bezug auf die Reaktionsbedingungen dar, um die Reaktion an der methacrylischen Doppelbindung durchzuführen und die Vernetzung erst im Anschluss an die Membranbildung auszulösen. Dies wurde durch eine niedrige Reaktionstemperatur, moderaten Umsatz und die Einführung eines neuen Initiators erreicht. Auch sollte eine erhöhte molare Masse des Polymers zu einer weiteren Stabilisierung der Membran beitragen. Weiterhin stellte die Reinitiiierung des Makroinitiators zur Polymerisation von 2-Hydroxyethylmethacrylat ein größeres Problem im Vergleich zur ersten Arbeit dar. Dieses konnte durch die Durchführung eines Halogenaustausch von Brom zu Chlor gelöst werden. Durch diesen Austausch wurde sichergestellt, dass die Initiierung der Polymerisation schnell im Vergleich zur Propagation voranschreitet, da die beiden Halogene, wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben, sich entsprechend auf die Reaktionsgeschwindigkeit auswirken. Durch die Vernetzung der SNIPS-Membran, welche wie in der ersten Arbeit aus dem gleichen ternären Lösungsmittelgemisch hergestellt wurde, konnte eine erhöhte Kompaktionsresistenz von ca. 50 % Verlust der Flussrate im unvernetzten Zustand auf ca. 30 % im vernetzten Zustand gezeigt werden. Durch den ansonsten gleichen molekularen Aufbau der Polymere, zusammen mit einer ähnlichen Struktur der Membranen aus den beiden Arbeiten konnte durch den Vergleich der Einfluss des Vernetzungsgrades auf die Kompaktionsresistenz gezeigt werden.

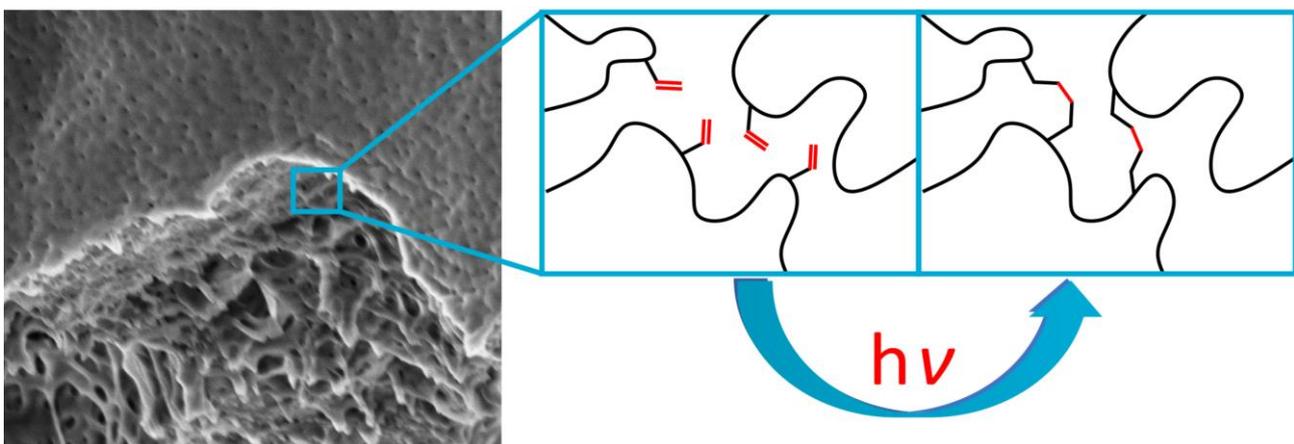
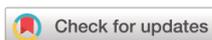


Abbildung 22: Table of content Grafik für die Veröffentlichung mit dem Titel: An Anchor for help - a cross-linking moiety for block copolymer membrane stabilization for ultrafiltration applications in water. Reproduziert unter der Creative Commons Attribution 3.0 Unported Lizenz von F. V. Frieß, M. Gallei, An anchor for help: a cross-linking moiety for block copolymer membrane stabilization for ultrafiltration applications in water, Chem. Commun., 2024, 60, 8462-8465 mit der Erlaubnis von Royal Society of Chemistry.



Cite this: DOI: 10.1039/d4cc02165g

 Received 4th May 2024,
Accepted 16th July 2024

DOI: 10.1039/d4cc02165g

rsc.li/chemcomm

An anchor for help: a cross-linking moiety for block copolymer membrane stabilization for ultrafiltration applications in water†

 Florian Volker Frieß^a and Markus Gallei^b  *ab

Block copolymer membranes are an exciting class of materials used to separate small contaminants from water. Covalent cross-linking of the membrane matrix is one approach to alleviate stability issues, which limit their application nowadays. In the current work, membranes from amphiphilic block copolymers are manufactured and cross-linked using a UV-active radical initiator moiety.

Purifying mixtures without using heat would lower global energy use, emissions, and pollution – and open up new routes to resources.¹ With these words opens a comment by Sholl and Lively recently published. One possibility to facilitate purification steps is separation *via* membrane technologies. Currently, there is already a diverse portfolio of interesting materials available, ranging from inorganic ceramics to composites to polymers and combinations thereof. Ultrafiltration membranes can be manufactured *via* different approaches, where the self-assembly and non-solvent induced phase separation (SNIPS) process, pioneered by Peinemann *et al.*,² produces tailored isoporous integral asymmetric membranes. Within this strategy, an amphiphilic block copolymer (BCP) is dissolved in a solvent mixture of a selective solvent for one block segment, and a non-selective solvent. During the membrane formation process, the amphiphilic BCP undergoes self-assembly into isoporous membranes with pore sizes usually in the range of 20–70 nm, according to the microphase-separated morphologies of the underlying BCP.^{3,4} For more information on this process the authors refer to some recent and seminal reviews in the field.^{5–7} Negatively, these membranes suffer from poor oxidative/chlorine-, pH-, thermal- and compacting resistance.⁸ Within the present study, we aim to increase the compacting resistance of these polymeric membranes. On the one hand,

the fabrication of composite membranes can result in more stable membranes as shown by various groups.^{9,10} These composite membranes feature improved antifouling and mechanical- and chemical resistance, although the applicability of these composites in combination with the SNIPS process has not yet been shown. Another way to enhance the compacting resistance is the cross-linking strategy of the membrane matrix, as shown by Luo *et al.*, who used metal ions to cross-link their carboxyl group functionalized polyimide membranes for organic solvent filtration.¹¹ Another method was used by Yang *et al.* who used UV-light to cross-link the polystyrene matrix of their membrane,¹² or Sierke *et al.* who used thiol–ene click reactions to achieve cross-linking of their dehydrofluorinated PVDF membrane.¹³ Another interesting approach is utilizing cycloaddition reactions, like the Diels–Alder Reaction, as shown by Rangou *et al.*, who elegantly used a postmodified polymer to prepare ordered BCP membranes.¹⁴ Recently, we described a BCP with an incorporated UV-activated radical generator and its application in ultrafiltration membranes focusing on its enhanced solvent resistance.¹⁵ In the present work, the membrane matrix further consists of a statistical copolymer of methyl methacrylate (MMA), *n*-butyl methacrylate (BMA) and allyl methacrylate (ALMA). The allylic double bonds in ALMA are later utilized as a feasible anchoring group to enable a higher and more uniform cross-linking density by a radical grafting-through polymerization approach throughout this matrix, by enabling the reaction between the generated radical and saturated hydrocarbons as well as other remaining double bonds, compared to earlier work.¹⁶ A two-step atom transfer radical polymerization (ATRP) and two different initiators were investigated to tailor the polymer architectures on the molecular level. On the one hand, the initiator *tert*-butyl 2-bromo-2-methylpropionate (*t*Bib) is investigated because of its structural similarity to methacrylate monomers. On the other hand, ethyl α -bromo phenylacetate (EPBA) as a more reactive ATRP initiator is compared.¹⁷ The reaction temperature was chosen with a maximum of 65 °C, as side reactions stemming from the allylic double bond of ALMA during the

^a Polymer Chemistry, Saarland University, Campus C4 2, 66123 Saarbrücken, Germany. E-mail: markus.gallei@uni-saarland.de

^b 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/d4cc02165g>



Communication

polymerization reaction can be suppressed, as reported by Mennicken *et al.*¹⁸ Additionally, a low conversion is also favorable for the methacrylic double bond reaction over the allylic moiety reactions.¹⁹ The hydrophilic block was chosen to be poly(2-hydroxy ethyl methacrylate) (P(HEMA)), because of its desirable antifouling, water flux and biocompatibility features as well as its better suitability for radical reactions compared to its acrylate derivate.^{20–23} Generally, the formation of well-defined BCPs through ATRP can be accomplished, when there is a halogen exchange during the reaction of the second block segment.²⁴ Here, the halogen terminating the polymer chain is exchanged from a more reactive one like bromine to a less reactive one like chlorine. Therefore, it is ensured, that the initiation of the second monomer is faster than its chain propagation. Several BCPs reported utilizing ALMA as a cross-linkable component,^{25–27} but to the best of our knowledge this monomer has not been used to form a cross-linkable BCP membrane. For this purpose, the macroinitiator P(ALMA-*co*-BMA-*co*-MMA) (MI) was synthesized using the two different initiators *t*Bib and EPBA, followed by the preparation of a hydrophilic block consisting of P(HEMA) in a second ATRP step, as shown in Scheme 1. The reaction conditions for the synthesis of P(ALMA-*co*-BMA-*co*-MMA)-*b*-P(HEMA) (BCP) were varied concerning monomer, solvent, and catalyst system to find the best polymerization conditions and to account for the ALMA units in the macroinitiator. The polymerization of the macroinitiator proceeded with high control over molecular weight and distribution with both investigated initiators, as can be concluded from the dispersity index values shown in Table 1. The EPBA initiator, however, allowed for a narrower distribution compared to the *t*Bib initiator, presumably because of the higher initiation rate. Furthermore, the comparison between 60 °C and 65 °C showed a lower dispersity index for the lower temperature (Fig. S1, ESI†). This is attributed to the increased control over the ATRP. All polymers MI 1 to MI 5 exhibited an increased incorporation rate for ALMA, and a decreased MMA content. Comparison of the corresponding NMR spectra and the integral of the –CH₂ group of ALMA-sidechain to the double-bond protons revealed a 2 : 1 : 1 : 1 ratio (Fig. S2, ESI†), which indicated no reaction of the allylic double bond. The ratios between the different monomers were kept

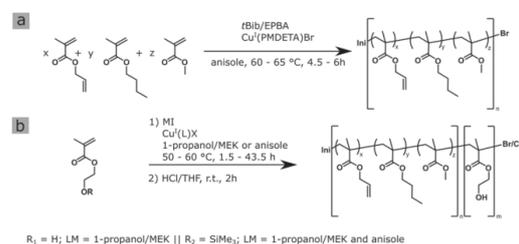
Table 1 Overview of the analytical data for the macroinitiators and BCPs. The amount of substances was calculated from the corresponding ¹H-NMR spectra. Molecular weights, as well as dispersity index values, were determined from SEC measurements in THF (MI) and DMF (BCP), respectively

Polymer	x(ALMA)/%	x(BMA)/%	x(MMA)/%	M _n /g mol ⁻¹	D
MI 1	6	44	50	62 900	1.12
MI 2	6	44	50	59 300	1.10
MI 3	6	44	50	39 600	1.05
MI 4	6	44	50	46 900	1.09
MI 5	6	44	50	62 400	1.24

Polymer	MI	x(HEMA)/%	M _{n,SEC} /g mol ⁻¹	M _{n,calc.} /g mol ⁻¹	D
BCP 1	1	3	52 900	65 000	1.33
BCP 2	1	1	50 700	63 900	1.34
BCP 3	3	4	42 600	41 400	1.25
BCP 4	4	9	54 500	51 800	1.93
BCP 5	4	11	57 600	53 200	1.43
BCP 6	5	11	70 400	71 000	1.70
BCP 6_benz	5	11	80 200 ^a	79 800	1.46
BCP 7	2	7	67 500	64 000	2.53

^a Measured in THF vs. PS standard.

constant in MI 1 to MI 5 to make a comparison between the different BCPs possible. First, during the reaction in a polar solvent mixture of 1-propanol and methyl ethyl ketone (MEK), only a low amount of hydrophilic component (1–3 mol%, Table 1) could be achieved with both HEMA and HEMA-TMS (4%, Table 1). Although the usage of HEMA-TMS over HEMA (BCP 2 vs. BCP 3) afforded a higher amount of P(HEMA), a formation of a shoulder at a higher molar mass (Fig. S3, ESI†) was observed. The problems for this synthesis were attributed to several factors: (i) the macroinitiator only had a limited solubility in the chosen solvent mixture, which is necessary for the polymerization of the HEMA monomer. (ii) the reaction mixture had a high viscosity, which was more pronounced at higher molecular weight for the macroinitiator. To solve this issue, the catalyst system was changed from the 2,2'-bipyridine (Bpy) to *N,N,N',N'*-pentamethyl diethylenetriamine (PMDETA) ligand to gain higher molar masses for the same reaction time due to the higher reactivity of the latter ligand.²⁸ As can be concluded from the results for BCP 4 and 5, a higher amount of P(HEMA) was obtained. Although, the formation of the shoulder at higher MW was more pronounced (Fig. S3, ESI†), than for polymer BCP 3. Lastly, the solvent was exchanged for the less polar anisole, combined with the more active catalyst system of PMDETA. This change alleviated the solubility problems of the macroinitiator in the more polar solvent mixture. As can be concluded from SEC traces of BCP 6 and BCP 7 (Fig. S3, ESI†), the usage of the bromine salt again led to the formation of a more pronounced shoulder, which was absent in the case of the reaction with chlorine salt. Since the propagation of bromine-terminated chain ends is reported to be a magnitude faster than chlorine-terminated ones,²⁹ the inhibition of chain growth speed successfully leads to a uniform initiation of the polymerization of HEMA from the macroinitiator. From the SEC traces of the BCPs 1 and 2 with a small amount of P(HEMA) as second block an apparent reduction in



Scheme 1 Synthesis of the amphiphilic BCP P(ALMA-*co*-BMA-*co*-MMA)-*b*-P(HEMA) in a two-step ATRP. (a) Synthesis for the macroinitiator MI. (b) General procedure for the synthesis of the hydrophilic block segment with HEMA or HEMA-TMS, respectively.



M_n can be observed before the two distributions start to match maxima at higher contents of P(HEMA) again. This is attributed to the changes in hydrodynamic volume due to the hydroxy groups of the PHEMA block segment. These hydroxy groups furthermore lead to an increase in dispersity due to interactions during SEC measurements. To give proof of BCP formation, the hydroxy group of the incorporated HEMA monomer was protected by a benzoyl-protecting group. This protection also eliminates the interactions of the -OH groups and decreases dispersity (BCP 6 vs. BCP 6-benz). The theoretical molecular weight, calculated *via* $^1\text{H-NMR}$ measurements, and the molecular weight of the macroinitiator agreed with the measured value through SEC. In Table 1, all analytical data for the discussed polymers are given. Using the macroinitiator MI 5, the cross-linking reaction for the polymer films was examined. As radical initiator benzophenone (BP) was added with 1, 2 and 5 wt% concerning the amount of polymer, to enable the cross-linking reaction through the allylic double bonds of ALMA. UV-light was applied through a broadband UV source operating at 1000 W. As can be concluded from Fig. 1e, after an induction period of 2 min, the amount of THF-soluble polymer decreased sharply. For the samples with 1 and 2% BP, around 50% of the polymer became insoluble at 5 min and around 80% after 10 min. Compared to this finding, with 5% BP the insoluble polymer fraction reached 100% after the full duration time, with around 80% after 5 min. This effect can be observed in the photographs in Fig. (1a)–(d), as the polymer/THF mixture transitions from a solution to a gel. As conclusion from these tests, the macroinitiator with 5 wt% of BP was the most efficient strategy for enabling cross-linking. Subsequently, the solubility of BP was tested in THF, DMF and 1,4-dioxane, where good solubility was found for all three solvents. BCP 6 was chosen to investigate the applicability of the SNIPS process because of the amount of P(HEMA), *i.e.* the hydrophilic pore-forming segment, and its monomodal molar mass distribution. For HEMA-containing polymer systems, mole fractions of around 10% have been found to enable porous cylinder formation.^{15,30} For the SNIPS process, the polymer was dissolved in a mixture of THF, DMF and 1,4-dioxane (2 : 1 : 1 by weight) in a semi-concentrated solution featuring 0.5% of

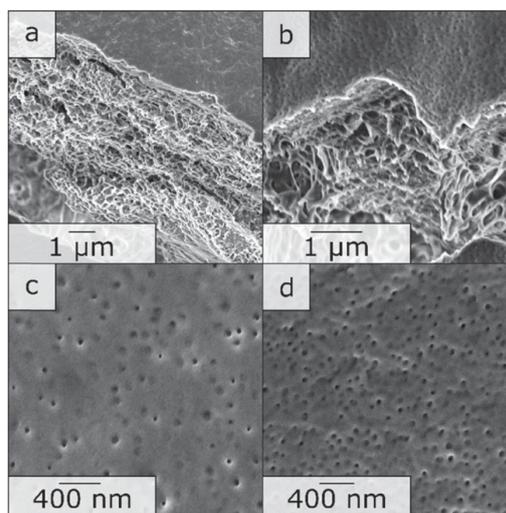


Fig. 2 SEM photographs of the SNIPS membrane of BCP 6. (a) and (c) are photographs of the neat membrane, and (b) and (d) are photographs of the same membrane after 5 min of UV exposure.

CuCl_2 to enhance micellization and processability through coordination, similar to previous work published²² and 5% BP was added. This polymer solution was cast on a PE/PP nonwoven with a doctor blade with a blade gap of 200 μm . In Fig. 2, the topography of the resulting BCP membrane is shown, together with a cross-section, for both prior to the UV cross-linking reaction (Fig. 2(a) and (c)) and after (Fig. 2(b) and (d)). From the SEM micrographs, an integral asymmetric membrane structure could be observed, *i.e.*, an isoporous top layer followed by a sponge-like support layer as expected for SNIPS membranes. Pore diameters of 33 ± 6 nm before the UV exposure and 31 ± 5 nm after UV exposure could be determined. To test the SNIPS membranes' compacting resistance, water permeance measurements were carried out. For these measurements, membranes without exposure to UV-light, and membranes with exposure for 5 and 10 min were used. The membranes with 10 min exposure did not exhibit water permeance and are therefore not shown in Fig. 3 (SEM micrographs in ESI,† Fig. S4). The high amount of energy introduced into the BCP membranes during UV exposure has likely caused the porous structure to collapse after 10 min. The permeance was measured in 10 min intervals over 1.5 h, according to a modified standard procedure in our group (*cf.* Material section). The reduction in permeance with increasing time under pressure is a well-known phenomenon for polymer membranes, as the applied mechanical pressure is thought to squeeze the membrane and therefore reduce the free volume inside of the porous membrane.³¹ In Fig. 3 the red line indicates the behavior of the non-cross-linked membrane. During the measurements, a reduction in water permeance of around 50% compared to the initial value could be observed.

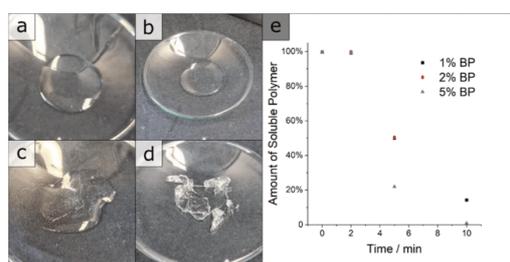


Fig. 1 Photographs of the polymer MI 5, featuring 5% benzophenone after UV exposure and subsequent treatment with THF. (a) 0 min (b) 2 min (c) 5 min and (d) 10 min (e) Graph of the amount of insoluble polymer determined gravimetrically after the cross-linking procedure.



Communication

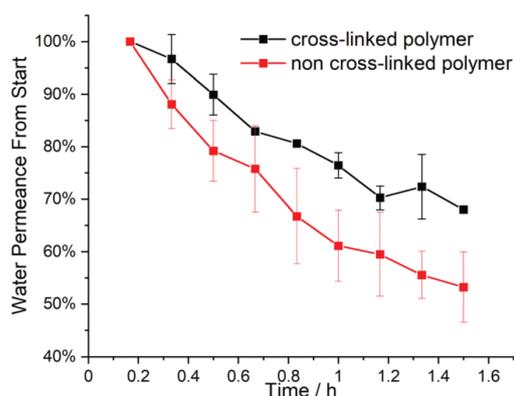


Fig. 3 Relative water permeance of the prepared BCP membranes from BCP 6 compared to their starting values, the red lines show the non-cross-linked polymer (starting at $530 \text{ L m}^{-2} \text{ bar}^{-1} \text{ h}^{-1}$) and the black ones the cross-linked one (starting at $659 \text{ L m}^{-2} \text{ bar}^{-1} \text{ h}^{-1}$).

Comparatively, after cross-linking the reduction is only about 30%, signifying the enhanced compacting resistance through the cross-linking process and the associated stiffening of the polymer matrix of the membrane. In conclusion, the amphiphilic BCP P(ALMA-co-BMA-co-MMA)-b-P(HEMA) featuring cross-linkable ALMA sites were successfully synthesized via a two-step ATRP. The importance of the fast initiation was highlighted in the synthesis of the macroinitiator, followed by the feasibility of a halogen exchange from bromine to chlorine for the polymerization of HEMA monomer. The prepared BCPs were used to fabricate ultrafiltration membranes featuring a pore size of approximately 30 to 50 nm. The UV-mediated cross-linking reaction of these membranes, using benzophenone as a radical initiator and ALMA as a cross-linkable unit, enhanced the compacting resistance significantly. The present work paves the way for a universally applicable synthesis strategy to enhance the performance of porous BCP membranes in the field of water filtration processes.

M. G. expresses his gratitude for the partial financial support provided by the European Union through the European Regional Development Fund (ERDF) and the State of Saarland, Germany, in the SWIMEMSYS project.

Data availability

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

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Notes and references

- D. S. Sholl and R. P. Lively, *Nature*, 2016, **532**, 435–437.
- K.-V. Peinemann, V. Abetz and P. F. W. Simon, *Nat. Mater.*, 2007, **6**, 992–996.
- M. Gallei, S. Rangou, V. Filiz, K. Buhr, S. Bolmer, C. Abetz and V. Abetz, *Macromol. Chem. Phys.*, 2013, **214**, 1037–1046.
- S. Rangou, K. Buhr, V. Filiz, J. I. Clodt, B. Lademann, J. Hahn, A. Jung and V. Abetz, *J. Membr. Sci.*, 2014, **451**, 266–275.
- S. P. Nunes, *Macromolecules*, 2016, **49**, 2905–2916.
- V. Abetz, *Macromol. Rapid Commun.*, 2015, **36**, 10–22.
- K. Foroutani and S. M. Ghasemi, *Macromol. Mater. Eng.*, 2022, **307**(8), 2200084.
- M. Q. Seah, S. F. Chua, W. L. Ang, W. J. Lau, A. Mansourizadeh and C. Thamaraiselvan, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2024, **12**(3), 112628.
- H.-Q. Liang, Q.-Y. Wu, L.-S. Wan, X.-J. Huang and Z.-K. Xu, *J. Membr. Sci.*, 2014, **465**, 56–67.
- N. Kamal, S. Ahzi and V. Kochkodan, *Appl. Clay Sci.*, 2020, **199**, 105873.
- X. Luo, Z. Wang, S. Wu, W. Fang and J. Jin, *J. Membr. Sci.*, 2021, **621**, 119002.
- S. Y. Yang, J. Park, J. Yoon, M. Ree, S. K. Jang and J. K. Kim, *Adv. Funct. Mater.*, 2008, **18**, 1371–1377.
- J. Sierke and A. V. Ellis, *J. Membr. Sci.*, 2019, **581**, 362–372.
- S. Rangou, M. Appold, B. Lademann, K. Buhr and V. Filiz, *ACS Macro Lett.*, 2022, **11**, 1142–1147.
- F. V. Frieß, Q. Hu, J. Mayer, L. Gemmer, V. Presser, B. N. Balzer and M. Gallei, *Macromol. Rapid Commun.*, 2021, **43**(3), 2100632.
- L. Siegwart and M. Gallei, *Chem. Eng. J.*, 2024, **480**, 148168.
- W. Tang and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 2007, **40**, 1858–1863.
- M. Mennicken, R. Nagelsdiek, H. Keul and H. Höcker, *Macromol. Chem. Phys.*, 2004, **205**, 2429–2437.
- R. Nagelsdiek, M. Mennicken, B. Maier, H. Keul and H. Höcker, *Macromolecules*, 2004, **37**, 8923–8932.
- K. L. Beers, S. Boo, S. G. Gaynor and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 1999, **32**, 5772–5776.
- S. S. Rao, S. G. Jayapal and S. Rajiv, *Composites, Part B*, 2014, **60**, 43–48.
- S. Schöttner, H.-J. Schaffrath and M. Gallei, *Macromolecules*, 2016, **49**, 7286–7295.
- M. Ulbricht and G. Belfort, *J. Membr. Sci.*, 1996, **111**, 193–215.
- K. Matyjaszewski, D. A. Shipp, J.-L. Wang, T. Grimaud and T. E. Patten, *Macromolecules*, 1998, **31**, 6836–6840.
- R. Paris and J. L. D. L. Fuente, *Eur. Polym. J.*, 2008, **44**, 1403–1413.
- R. Paris and J. L. De La Fuente, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2007, **45**, 3538–3549.
- B. Zhang, X. Lv, A. Zhu, J. Zheng, Y. Yang and Z. An, *Macromolecules*, 2018, **51**, 2776–2784.
- W. Tang and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 2006, **39**, 4953–4959.
- C. Y. Lin, M. L. Coote, A. Gennaro and K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 12762–12774.
- M. Plank, F. V. Frieß, C. V. Bitsch, J. Pieschel, J. Reitenbach and M. Gallei, *Macromolecules*, 2023, **56**, 1674–1687.
- K. M. Persson, V. Gekas and G. Trägårdh, *J. Membr. Sci.*, 1995, **100**, 155–162.



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

Diese Arbeit wurde in Macro Molecular Materials and Engineering veröffentlicht.

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 Materials and Engineering **2023**, 308

Die *Supporting Information* ist online verfügbar unter DOI: 10.1002/mame.202300113

Publiziert von Wiley Online Library unter der *Creative Common Attribution* Lizenz

Der Eigenanteil dieser Arbeit beträgt 50%.

Erläuterung der Beiträge der MitautorInnen

F.V. Frieß:	Konzept-Entwicklung, Materialverarbeitung, Analytik, Verfassung der Publikation
F. Hartmann:	Konzept-Entwicklung, Synthese, Verfassung der Publikation
L. Gemmer:	Konzept-Entwicklung, Materialverarbeitung
J. Pieschel:	Analytik
B. J. Niebuur:	SAXS-Messungen
M. Faust:	Methodik
T. Kraus:	Methodik
V. Presser:	Verfassung der Publikation
M. Gallei:	Konzept-Entwicklung, Methodik

In dieser Veröffentlichung wurde im Gegensatz zu den ersten beiden die Inkorporation von thermoresponsivem Verhalten in eine NIPS-Membran untersucht. Die Verwendung von einem Polymer mit einer LCST als porenformender Block kann dazu führen, dass bei einer Überschreitung dieser das freie Porenvolumen verändert und so der Fluss moduliert wird. In der Literatur ist das bekannteste Beispiel das PNIPAM, wobei im Gegensatz dazu bei dem hier verwendeten PDEAAm eine Hysterese auftritt. Weiterhin wird in der Literatur auf eine bessere Bioverträglichkeit des PDEAAm hingewiesen. Das BCP, bestehend aus einem hydrophoben Anteil von PS und dem bereits angesprochenen hydrophilen PDEAAm, wurde über eine sequentielle, anionische Polymerisation dargestellt. Besonderes Augenmerk verdienen die Reaktionsbedingungen bei der Synthese des PDEAAm-Blockes, da Triethylboran als Lewis-Base und Diphenylethen als sterisch anspruchsvolle Verbindung zwischen den zwei Blöcken eingesetzt werden musste, um strukturelle Kontrolle über das Polymer zu erhalten. Von den so erhaltenen Polymeren mit unterschiedlichem Anteil des hydrophilen Blockes und molaren Massen wurde die Bulkmorphologie von einem Kooperationspartner untersucht und es konnte eine hexagonal zylindrische Anordnung mit schwacher Langstreckenordnung festgestellt werden. Im Membranherstellungsprozess schließlich musste der normale NIPS-Prozess modifiziert werden, um für die Besonderheiten des hydrophilen, thermoresponsiven Blockes anwendbar zu sein. Eine Fällung des Polymerfilms bei Raumtemperatur führte zu einer sehr ungleichmäßigen Oberfläche, vermutlich weil das PDEAAm bei dieser Temperatur wasserlöslich ist und so den Vitrifikationsprozess behindert. Der Polymerfilm wurde schließlich bei einer erhöhten Temperatur von 40 °C (oberhalb der LCST) im Wasserbad gefällt. In den resultierenden Membranen konnte anschließend durch Wasserflussmessungen in einer Dead-End Filtrationszelle das thermoresponsive Verhalten nachgewiesen werden. Dabei zeigte eine Membran einen bis zu 23-fachen Anstieg der Permeation im Vergleich vor und nach dem Überschreiten der LCST von PDEAAm.

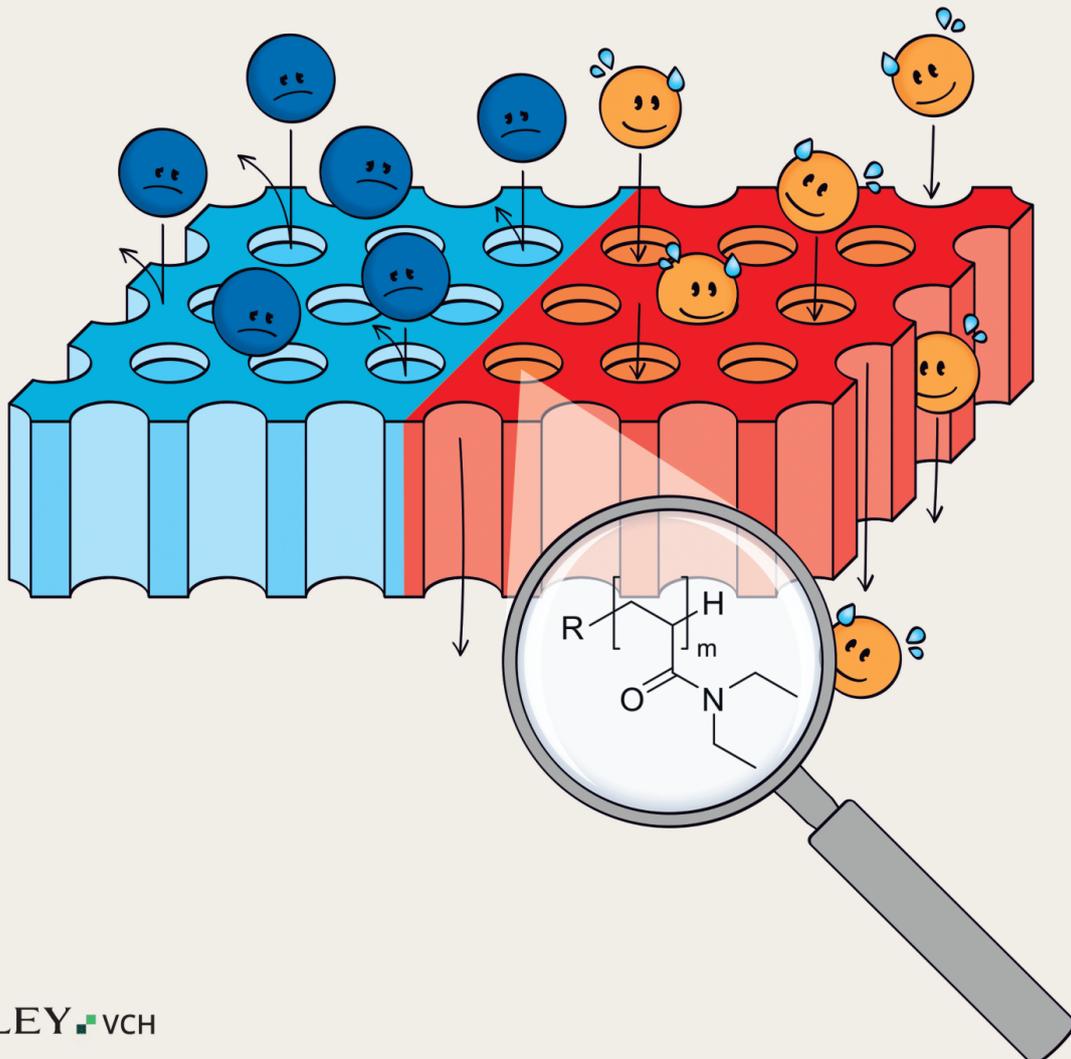
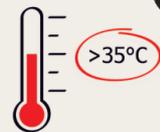
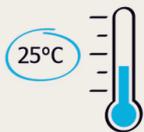
2023
11

Volume 308 • Number 11 • November 2023

www.mme-journal.de

[M]acromolecular

Materials and Engineering



WILEY-VCH

Abbildung 23: Rückseiten-Cover der Macromolecular Materials and Engineering Ausgabe, in der diese Veröffentlichung erschienen ist. Reproduziert unter der Creative Commons CC BY Lizenz.

RESEARCH ARTICLE

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

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

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

1. Introduction

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

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

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

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

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

DOI: 10.1002/mame.202300113

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

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

abling a controlled polymer growth.^[28] Most commonly, different Lewis acids are used in order to facilitate this equilibrium. ISHIZONE et al. combined the Lewis acid character of dialkylzinc with its multivalent coordination to stabilize the active chain-end in tetrahydrofuran (THF).^[29] The polymerization of acrylamides was also tested with diethylzinc as an additive. KOBAYASHI et al. found that the coordination of the active chain-end slowed down the propagation, so the temperature needed to be raised to 0 °C. As a side effect, the coordination of the active chain-end with diethylzinc also leads to a highly isotactic polymer, which is insoluble in THF.^[30] In comparison, ANDRÉ et al. found that the usage of triethylaluminium leads to heterotactic DEAAm, but triethylaluminium can also initiate the polymerization.^[31] When triethyl borane (BEt₃) was used by KOBAYASHI et al. instead, the resulting polymer showed syndiotactic triads. BEt₃ also coordinates stronger to the active chain-end and could be used in a lower excess to obtain polymers with low dispersity.^[32] By the amount of added Lewis acid and block copolymerization, the solubility of DEAAm can be adjusted.^[32,33]

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

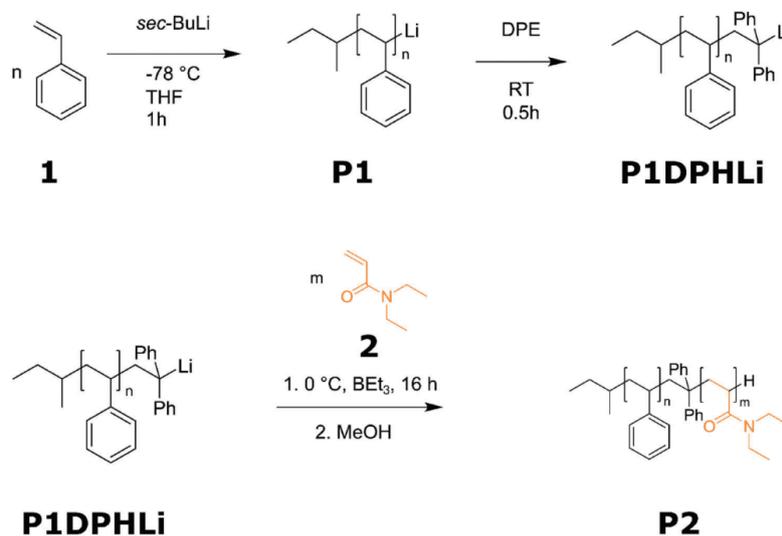
2. Results and Discussion

2.1. Polymer Synthesis

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

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

The first block of the BCPs, PS, was measured using SEC against a PS standard calibration. Therefore, the resulting molecular weights can be directly compared based on the same solution behavior. The dispersity index values of the three PS blocks were determined at below 1.05, as expected for good control over the reaction using living carbanionic polymerization. After end-functionalization with DPE and the addition of BEt₃, DEAAm was polymerized in a subsequent step at 0 °C. The resulting BCPs were analyzed via SEC (**Figure 1**) with dimethyl formamide with LiBr as a salt additive. Determining the molar masses of the amphiphilic BCPs by SEC was performed versus PMMA standards. Therefore, the absolute value of the M_n determined this way is not representative of the BCP. However, since the molecular masses for the first block segment (PS), determined by SEC, can be considered absolute, the molecular mass of the



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

Table 1. Analytical data of the block copolymerization of PS-*b*-PDEAAm in THF with BEt_3 .

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

^{a)} SEC in THF versus PS ^{b)} SEC in DMF + 1 g L⁻¹ LiBr at $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ versus PMMA ^{c)} determined by ¹H-NMR spectroscopy in CDCl_3

BCP can be calculated from these and the composition, extracted from the ¹H-NMR measurements. As a conclusion from the SEC measurements, the resulting dispersity indices were elevated compared to the aforementioned THF system, resulting in a dispersity index value of 1.1 for the first PS block. This broadening of the DMF SEC system also led to the dispersity of 1.11 to 1.22 for the BCP. The molecular weight distributions of the BCPs from Table 1 are given in Figure 1d. A slight broadening of the molecular weight distribution was observed for polymer PS₁₂₅-*b*-PDEAAm₄₃ and PS₁₃₁-*b*-PDEAAm₄₂. The absolute molecular weights of the BCPs were determined using the molecular weights from the PS block in combination with the amounts of PDEAAm, as determined by ¹H-NMR spectroscopy, shown in Figure 1a. The ¹H-NMR spectra showed a similar PDEAAm content for all three BCPs ranging from 24.5 to 25.6 wt.% (Section S1.1, Figures S1–S3, Supporting Information). Investigations of the glass transition temperature (T_g) via differential scanning calorimetry (DSC) were performed, and the T_g for the PS homopolymer showed a value of $106.8\text{ }^{\circ}\text{C}$, which is within the expected range.^[34] However, an additionally prepared PDEAAm homopolymer of similar M_n (Section S1.2, Supporting Information)

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

2.2. Bulk Morphologies

To verify if the synthesized BCPs feature a microphase separation capability, the bulk morphology was analyzed via transmission electron microscopy (TEM) and small-angle X-ray scattering (SAXS). For this purpose, BCP films were prepared by solvent annealing from chloroform and a subsequent temperature annealing at $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ for at least 3 days. Thin slices were prepared via ultramicrotomy, followed by staining with RuO_4 to enhance the electron contrast in TEM. The first polymer, PS₇₀-*b*-PDEAAm₁₇, (Figure 2a) shows light PDEAAm hexagonally packed cylinders in a darker appearing stained PS matrix. The observed cylinders were of a size of $39.3 \pm 4.4\text{ nm}$ and were not very well ordered over larger length scales. The corresponding SAXS measurement (Figure 2d) showed a strong primary peak at $q_0 = 0.0171\text{ \AA}^{-1}$

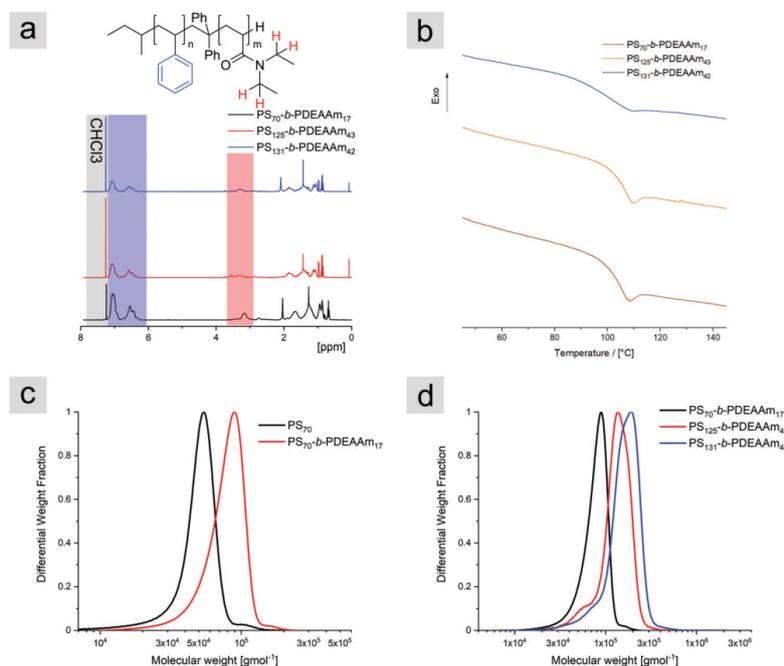


Figure 1. a) $^1\text{H-NMR}$ -spectra of PS-*b*-PDEAAm, measured at 400 MHz and 300 K in CDCl_3 b) Thermograms of homopolymers PS and PDEAAm, and the respective BCP PS-*b*-PDEAAm measured at 10 K min^{-1} in N_2 atmosphere c) Molecular weight distributions of the PS_{70} block (in black) of PS_{70} -*b*-PDEAAm $_{17}$ (in red), measured in DMF against PMMA standard d) Molecular weight distributions of polymers PS-*b*-PDEAAm, measured in DMF against PMMA standard.

and secondary Bragg reflections at $\sqrt{3} \times q_0$ and $\sqrt{7} \times q_0$, expected for hexagonally packed cylinders^[35] with a repeat distance of $2\pi/q_0 = 36.7\text{ nm}$, which is in good agreement with the result from TEM. The low intensities of the secondary Bragg peaks confirm the weak long-range order of the structure. By enlarging the BCP from 87.4 to 168 kg mol^{-1} the mass ratio of PDEAAm was also slightly increased from 23.5 to $25.6\text{ wt.}\%$. The resulting TEM images (Figure 2b) of the bulk morphology revealed a weakly ordered structure without recognizable pattern. The SAXS pattern (Figure 2e) showed a primary Bragg peak at $q_0 = 0.0171\text{ \AA}^{-1}$, which corresponds to a repeat distance of $2\pi/q_0 = 58.2\text{ nm}$. Furthermore, a very broad secondary peak at $\approx 0.025\text{ \AA}^{-1}$ was present, which could not be assigned to a classical ordered phase. As attempts to stain polymer PS_{131} -*b*-PDEAAm $_{42}$ with RuO_4 failed, the investigation of this BCP morphology was performed with iodine as a staining agent instead of RuO_4 . In this case the PDEAAm phase should appear darker, and therefore dark PDEAAm cylinders should be visible in a light PS matrix. Indeed, the expected hexagonally packed cylindrical morphology for the mass ratio of $24.3\text{ wt.}\%$ could be observed in the corresponding TEM image in Figure 2c. The morphology appeared to be larger ($64.9 \pm 8.7\text{ nm}$) compared to Figure 2a for a polymer with a similar mass ratio of PDEAAm but just about half of the total molecular weight. The primary Bragg reflection from SAXS (Figure 2f) confirms the in-

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

2.3. Micelle Formation of PS_{125} -*b*-PDEAAm $_{43}$ BCPS

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

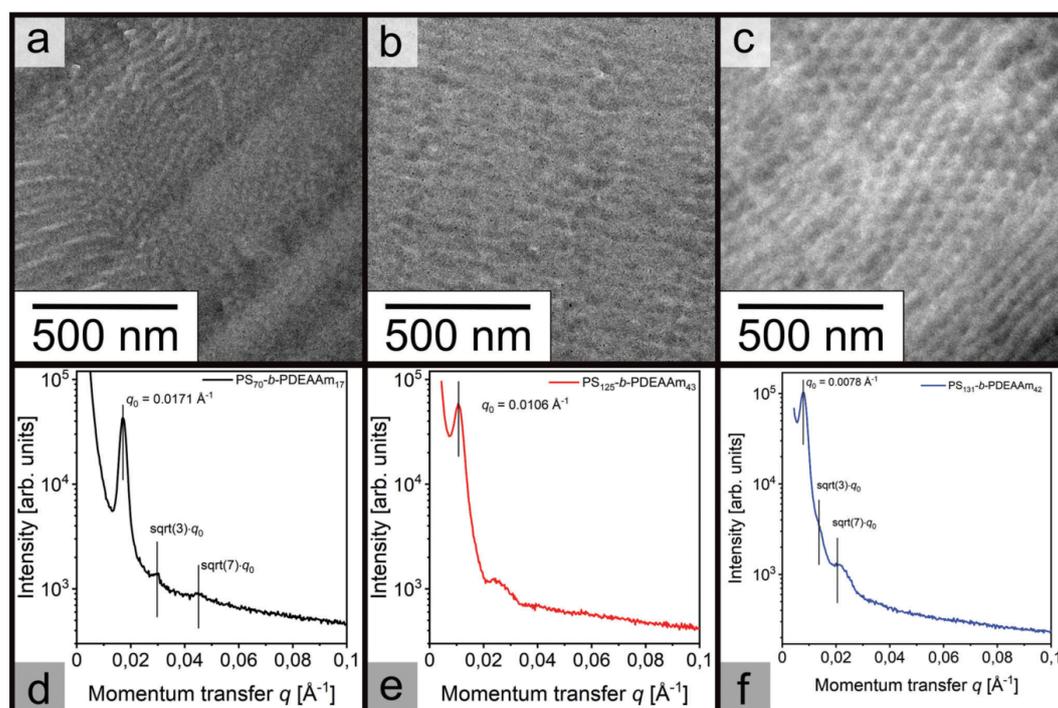


Figure 2. a) Transmission electron micrograph of an ultra-thin slice of PS₇₀-*b*-PDEAAm₁₇, stained with RuO₄ b) Transmission electron micrograph of an ultra-thin slice of PS₁₂₅-*b*-PDEAAm₄₃, stained with RuO₄ c) Transmission electron micrograph of an ultra-thin slice of PS₁₃₁-*b*-PDEAAm₄₂, stained with I₂ d–f) SAXS analysis of the corresponding BCPs.

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

Polymer/solvent	δ_d [MPa ^{1/2}]	δ_p [MPa ^{1/2}]	δ_h [MPa ^{1/2}]	δ_D [MPa ^{1/2}]
PS ^[38]	18.1 ± 0.1	1.9 ± 0.1	2.8 ± 0.1	18.4 ± 0.1
PDEAAm ^[39]	17.9	1.78	11.5	21.4
DMF ^[37]	17.4	13.7	11.3	24.8
THF ^[37]	16.8	5.7	8.0	18.6
THF/DMF (2:3 wt.%)	17.1	10.3	9.9	22.3

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

Based on these parameters, micelles were expected to form with a core of the PS block and a corona of PDEAAm, since the solvent mixture overall fits more closely to the latter. In Figure 3, the resulting polymer micelles are shown, as determined from TEM investigations, using a diluted mixture of ≈0.002 mg mL⁻¹ polymer PS₁₂₅-*b*-PDEAAm₄₃ with THF and DMF (2:3 by weight).

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

2.4. Membrane Characterization

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

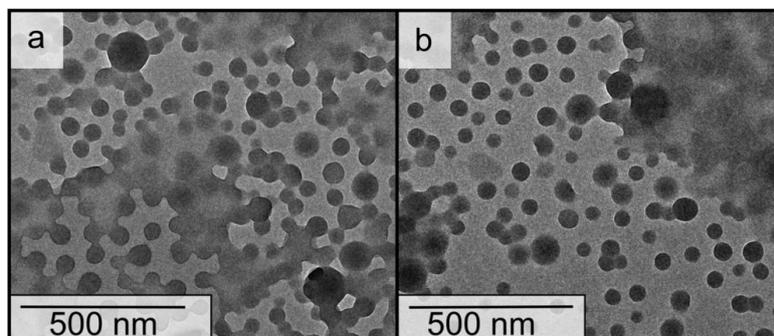


Figure 3. Transmission electron micrograph of a micellar solution (0.002 mg mL^{-1}) of $\text{PS}_{125}\text{-}b\text{-PDEAAm}_{43}$ prepared in a THF/DMF (2:3 by weight) solvent mixture, both a,b) are from the same solution but from different regions of the sample.

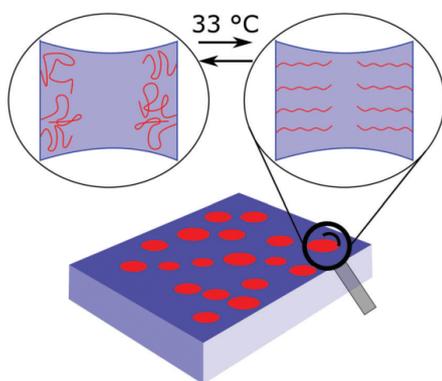


Figure 4. Schematic view of the proposed membrane structure with a polystyrene matrix (blue) and PDEAAm (red) lined pores.

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

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

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

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

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

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

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

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

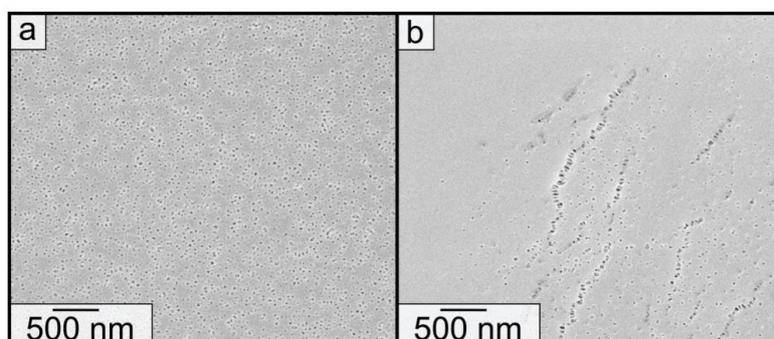


Figure 5. Scanning electron micrographs of the membranes from polymer PS_{70} - b - $PDEAAm_{17}$ precipitated at room temperature. a) Area with good pore distribution b) Area of poor pore formation.

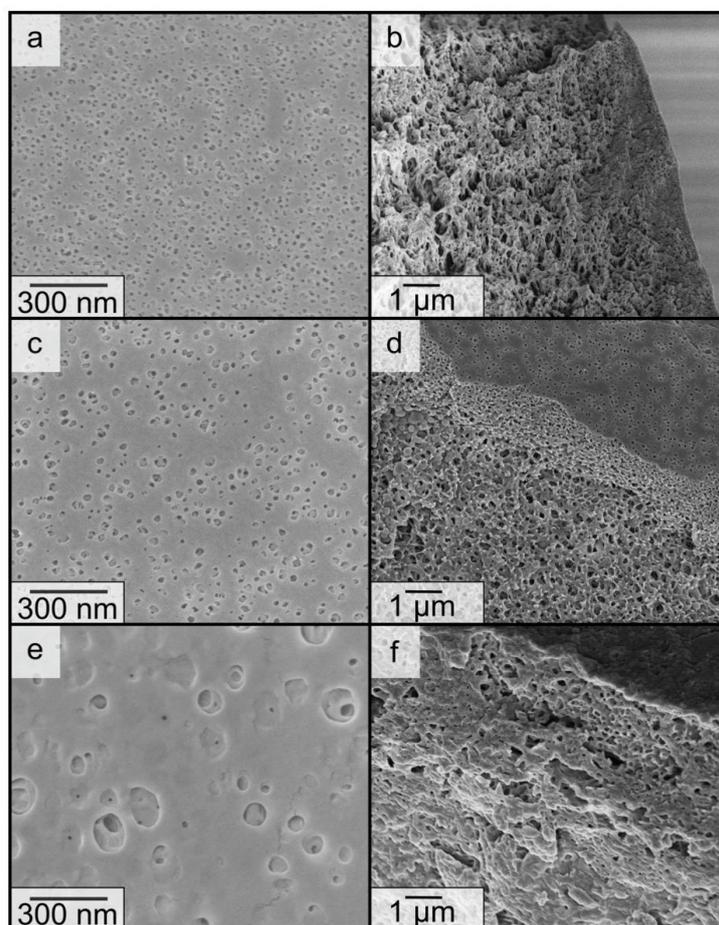


Figure 6. Scanning electron micrographs of the membrane surface and cross-section of the membranes of a,b) PS_{70} - b - $PDEAAm_{17}$, c,d) PS_{125} - b - $PDEAAm_{43}$ with 15 s evaporation time, and e,f) PS_{131} - b - $PDEAAm_{42}$ with 10 s evaporation time.

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

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

pores. Therefore, the obtained values were within the expected range. When comparing the change in water permeation from RT to 50 °C there was a 23-fold increase of the water permeation for the membrane PS₇₀-*b*-PDEAAm₁₇, whereas the increase for PS₁₂₅-*b*-PDEAAm₄₃ and PS₁₃₁-*b*-PDEAAm₄₂ was found to be much smaller. This behavior could be attributed to the average pore size, as obtained from the SEM images in Figure 6. As the increase in water permeation is facilitated via the collapse of the PDEAAm chains, illustrated in Figure 4, the relative change of diameter of the smaller pores could be larger than for the larger pores. Finally, the permeation at room temperature and after the membrane was exposed to 50 °C showed a value in the same range as before. For membranes of PS₇₀-*b*-PDEAAm₁₇ and PS₁₃₁-*b*-PDEAAm₄₂ the permeation stays higher and for PS₁₂₅-*b*-PDEAAm₄₃ the permeation is decreased, compared to the first measurements at room temperature. This observation could be corroborated by findings from the scanning electron micrographs taken after the permeation measurements, as shown in Figure 8. The surface of PS₇₀-*b*-PDEAAm₁₇ shows no discernable change, and the pore diameter stayed unchanged within the error limits. In contrast, the BCP membrane obtained from PS₁₂₅-*b*-PDEAAm₄₃ showed a membrane surface signifi-

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

For a better understanding of these changes in the membrane performance when crossing the LCST of PDEAAm, the water permeation for the membrane cast from PS₇₀-*b*-PDEAAm₁₇ was monitored over a longer period of time. In Figure 7b the course of the water permeation is shown in dependence on time. Porous polymer membranes are expected to be compressed by the applied water pressure and therefore exhibit a decreasing permeation at constant pressure, when exposed over long periods. A higher porosity leads to more compression and therefore a lower permeation, as shown by PERSSON et al.^[45] Figure 7b) shows the higher porosity at elevated temperatures. This higher porosity is easily explained by the collapse of the PDEAAm chains throughout the membrane. It shows the addressability of the LCST within the whole membrane in contrast to being a surface phenomenon. Analogously, this chain collapse could explain the loss of surface structure during the measurement at 50 °C in the membrane of PS₁₂₅-*b*-PDEAAm₄₃. The larger pores on the surface and cross-section, could collapse partially or fully when the pressure is applied while the PDEAAm chains are in the collapsed state (Figure 6).

3. Conclusion

To summarize, we were able to polymerize styrene and diethyl acrylamide via sequential anionic polymerization, utilizing diphenylethylene as a steric mediator, as well as triethyl borane as Lewis acid functioning as a complexing agent during the polymerization of DEAAm. These block copolymers were characterized via SEC, ¹H-NMR spectroscopy, and DSC. Three block copolymers with molecular weights of 87.4 to 173 kg mol⁻¹ were obtained. The microphase separation in the bulk state was investigated by TEM and SAXS on thin film slices. For the polymers PS₇₀-*b*-PDEAAm₁₇ and PS₁₃₁-*b*-PDEAAm₄₂ a hexagonal cylindrical morphology was found, while for polymer PS₁₂₅-*b*-PDEAAm₄₃ only disordered structures could be elucidated. Following, the micellization of the block copolymers was investigated in a

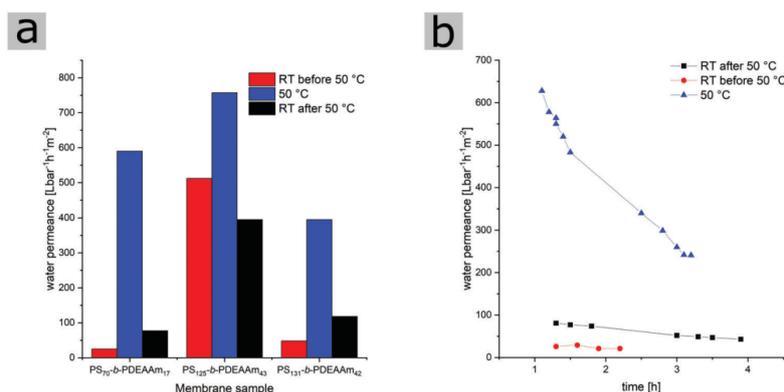


Figure 7. a) Bar diagram of the mean values of the water permeation, showing the values for room temperature, 50 °C and room temperature again after the measurement at elevated temperature, measured at 1 bar trans membrane pressure. b) Water permeation evolution of the membrane of P1 in dependence of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

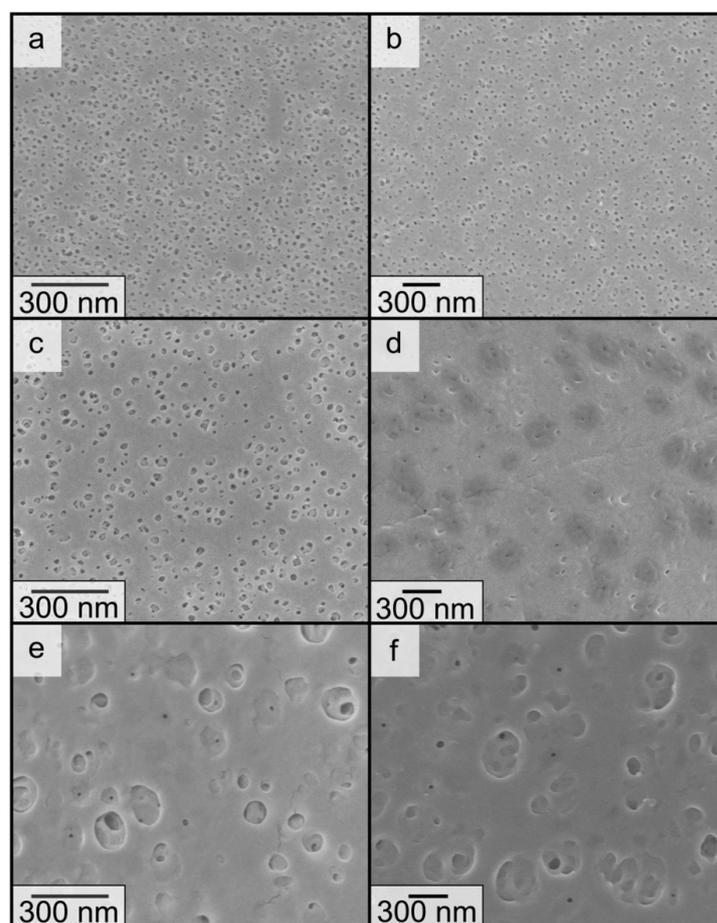


Figure 8. Scanning electron micrographs of the membrane surface from before and after the water permeation measurements at room temperature and 50 °C a) P1 before measurement, featuring a pore size of 22 ± 6 nm b) P1 after measurement, featuring a pore size of 21 ± 4 nm c) P2 before measurement featuring a pore size of 36 ± 8 nm d) P2 after measurement, featuring an irregular surface with some pores still visible e,f) PS_{131} -*b*-PDEAAm₄₂ before and after measurement, featuring an irregular surface, with some pores visible.

binary solvent mixture of THF and DMF (2:3 by weight) and block copolymer micelles with a diameter of 45 nm were observed in a TEM micrograph. Based on the Hildebrandt and Hansen parameters of the polymers and solvents, polystyrene micelle cores and a corona of PDEAAm were expected. Ultrafiltration membranes from all three polymers were fabricated using the NIPS procedure. The first tests found a better pore formation at elevated temperatures of the precipitation bath, which was explained by the LCST behavior of the PDEAAm block. Only the polymers PS_{70} -*b*-PDEAAm₁₇ and PS_{125} -*b*-PDEAAm₄₃ showed a typical membrane surface for the NIPS process. The surface of the membrane of polymer PS_{131} -*b*-PDEAAm₄₂ was denser with larger, ill-defined pores. The thermo-responsive behavior of these membranes was investigated using water

permeance measurements in a dead-end filtration cell at 1 bar trans-membrane pressure. An up to 23-fold increase in water permeation at 50 °C compared to room temperature was found, which was explained by the PDEAAm chain collapse when crossing the LCST. Differences between the membranes were correlated to the different pore sizes, determined via SEM images. Subsequent measurement of the water permeation at room temperature showed the reversibility of the thermal switching of the membrane for polymers PS_{70} -*b*-PDEAAm₁₇ and PS_{131} -*b*-PDEAAm₄₂. In contrast, the membrane of polymer PS_{125} -*b*-PDEAAm₄₃ was damaged during the experiment. The larger pore size and increased porosity of this membrane sample explained this observation. The addressability of the PDEAAm chains throughout the membrane was shown in a permeance

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

4. Experimental Section

Materials: All chemicals were purchased from Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA), Fisher Scientific (Hampton, NH, USA), Th. Geyer (Renningen, Germany), TCI (Tokyo, Japan), Deutero (Kastellaun, Germany) and used as received unless otherwise stated. For anionic polymerization THF was treated with 1,1-diphenylethylene (DPE) and *n*-butyllithium (*n*-BuLi). Styrene (S) and *N,N*-diethyl acrylamide (DEAAM) were dried by stirring over calcium hydride (CaH₂) followed by cryo transfer to concentrated di-*n*-butylmagnesium (0.5 M solution in heptane) or rather triisobutylaluminum (25 wt.% in hexane) for DEAAM. After final transfer reagents were stored in a nitrogen-filled glovebox at –18 °C. Anionic polymerizations were carried out under a nitrogen atmosphere in a glovebox equipped with a Coldwell apparatus.

Characterization: Standard size-exclusion chromatography (SEC) in THF was performed with a PSS SECcurity2 system composed of a 1260 IsoPump G7110B (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA), a 1260 VWD-detector G7162A at 270 nm (Agilent) and a 1260 RI-detector G7114A at 30 °C (Agilent), with THF (HPLC grade) as mobile phase (flow rate 1 mL min⁻¹) on a SDV column set (SDV 10³, SDV 10⁵, and SDV 10⁶) from PSS (Polymer Standard Service, Mainz, Germany). Calibration was carried out using PS standards (from PSS). SEC in DMF (HPLC grade) was performed with a Waters (Milford, MA, USA) system composed of a 515 HPLC Pump, a 2487 UV-detector at 260 nm and a 2410 RI-detector at 40 °C, with DMF (1 g L⁻¹ LiBr) as mobile phase (flow rate 1 mL min⁻¹) on a GRAM column set (GRAM 30, GRAM 1000, and GRAM 1000) from PSS (Polymer Standard Service, Mainz, Germany) at 60 °C. Calibration was carried out using PMMA standards. For data acquisition and evaluation of the measurements, PSS WinGPC UniChrom 8.2 was used.

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

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

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

TEM Images were obtained using a JEOL JEM-2100 LaB₆ electron microscope (JEOL Ltd. Tokyo, Japan) with 200 kV acceleration voltage; 0.14 nm line resolution and a Gatan Orius SC1000 camera (Gatan Inc. Pleasanton, CA, USA) in the brightfield mode.

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

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

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

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

Small-Angle X-ray Scattering (SAXS) experiments were performed using a Xeuss 2.0 instrument (Xenocs, Grenoble, France). The X-ray beam of a copper K_α source (wavelength λ = 0.154 Å) was focused on the sample with a spot size of 0.25 mm². Measurements were performed at a sample-detector distance of ≈2.5 m, calibrated using a silver behenate standard. This resulted in an accessible momentum transfer range of 0.005 < q < 0.23 Å⁻¹, with q = 4π × sin(θ/2)/λ and θ the scattering angle. The data were azimuthally averaged to obtain I(q). The samples were placed directly in the beam, without the need of using a sample container. The acquisition time for each sample was 1 h.

Synthesis: Exemplary Synthesis of PS₇₀-*b*-PDEAAm₁₇
In a nitrogen-filled glovebox 3.30 mL styrene (3.00 g; 28.8 mmol; 800 eq) was dissolved in ≈80 mL of freshly distilled THF. After cooling to –78 °C, 25.7 μL *s*-butyllithium (1.4 M; 36.0 μmol; 1.00 eq) was added quickly to initiate the polymerization. After 1.5 h a sample of the yellow solution was taken, terminated by the addition of degassed MeOH and precipitated. 13.0 μL 1,1-diphenylethylene (13.3 mg; 73.8 μmol; 2.05 eq) were added and the red solution was kept at room temperature for 0.5 h. After cooling to 0 °C, 0.35 mL triethyl borane (1.0 M; 350 μmol; 9.72 eq) and 1.00 mL *N,N*-diethyl acrylamide (0.924 g; 7.27 mmol; 202 eq). After a reaction time of 14 h the polymerization was terminated by addition of degassed MeOH. The polymer was precipitated in hexane (synthetic grade) and dried in vacuo at 40 °C. The analytical data for each polymer is presented in Table 1.

¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃; δ in ppm): 7.2–6.2 (br, 5H, ar); 3.6–3.0 (br, 4H, N(CH₂-CH₃)₂); 2.2–0.6 (alkyl).
Bulk Morphologies: The polymers were dissolved in chloroform (p.a.) to examine the bulk morphology of the block copolymers. After slow solvent evaporation, the polymer film was dried in vacuo at 40 °C over night. Finally, the polymer was temperature annealed at 130 °C under a nitrogen atmosphere for at least 4 days. Ultrathin sections (40 nm) were prepared via ultramicrotomy and the resulting films were vapor stained with iodine (>99.5 %) for 3 h or ruthenium oxide (0.5 % in H₂O) for 5 min. For a higher stability, the thin sections were carbon coated. Images of the bulk morphologies were obtained by TEM.

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

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

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

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

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

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

Supporting Information

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

Acknowledgements

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

Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

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

Keywords

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

Received: March 28, 2023

Revised: May 12, 2023

Published online: June 4, 2023

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

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

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

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnten erfolgreich polymere Phaseninversionsmembranen in Bezug auf chemische und mechanische Resistenzen verbessert werden. Dadurch könnte im weiteren Verlauf der Entwicklung eine breitere Einsatzmöglichkeit und wirtschaftlicherer Betrieb dieser Membranen erreicht werden. Dies wurde durch den Einsatz von speziellen Methacrylat-Derivaten bei der Synthese der Membran zugrunde liegenden amphiphilen BCPs erreicht. In der ersten Publikation wurde das 4-Benzoylphenylmethacrylat verwendet, um eine gute Kontrolle über die Position der Vernetzungspunkte zu garantieren. Die Benzophenon-Seitenkette kann durch eine Behandlung mit UV-Licht angeregt werden und aus diesem angeregten Zustand H-Atome von benachbarten Polymerketten abstrahieren. Die so entstandenen Polymerradikale können rekombinieren und so eine Vernetzung erzeugen. Dabei wird die Reaktion von ungleichen Radikalen bevorzugt und durch die Inkorporation von 4-Benzoylphenylmethacrylat in den matrixbildenden, hydrophoben Polymerblock die Vernetzung des Porenmaterials verhindert. Dabei wurde eine Synthesestrategie für das amphiphile BCP Poly(*n*-Butylmethacrylat-co-4-Benzoylphenylmethacrylat-co-methylmethacrylat)-*block*-PHEMA entwickelt, welches in einer zweistufigen, radikalischen Polymerisation unter Atomtransfer dargestellt wurde. Die Kombination von *n*-Butylmethacrylat und Methylmethacrylat im matrixbildenden Segment konnte neben einer besseren Rissbeständigkeit auch die Vernetzung durch die Benzophenoneinheiten optimieren. Durch die erhöhte Anzahl an aliphatischen Wasserstoffen in den Seitenketten des Polymers konnte hier die Abstraktionswahrscheinlichkeit erhöht und somit Hauptkettenbrüche statistisch minimiert werden. Die Wahl von 2-Hydroxyethylmethacrylat für das hydrophile Segment des Blockcopolymers basierte auf dessen exzellenten Wasserflussraten sowie die Möglichkeiten der Postfunktionalisierung über die freie Hydroxy-Gruppe. Die auf diese Weise kontrolliert hergestellten BCPs konnten anschließend aus einem ternären Lösungsmittelgemisch aus Tetrahydrofuran, 1,4-Dioxan und Dimethylformamid zu einer SNIPS-Membran mit einem Porenradius von ca. 30 nm verarbeitet werden. Der Einfluss der Vernetzung wurde vor allem anhand von AFM-Vergleichsmessungen in Luft, Wasser, Ethanol und Wasser-Ethanol-Mischungen untersucht. Dabei konnte eine geringere Quellung der Membranmatrix nach dem Vernetzen festgestellt werden, im Extremfall des Ethanols ging die Porenstruktur der unvernetzten Membran verloren, während im Falle der vernetzten Membran weiterhin die Oberflächenstruktur erhalten blieb. Eine Untersuchung der Permeanz dieser Membranen zeigte einen erhöhten Wasserfluss der vernetzten Membranen unter allen Testbedingungen, was durch die bereits mittels AFM beobachtete verminderte Quellung erklärt werden konnte. Auf diesen Ergebnissen aufbauend wurde der Einfluss der Vernetzungsdichte auf die Kompaktionsresistenz von

SNIPS-Membranen in der zweiten Publikation untersucht. Im Gegensatz zur ersten Veröffentlichung wurde Allylmethacrylat als vernetzbare Komponente in das Matrix-formende Segment des Blockcopolymers eingebaut. Bei der Verwendung dieses Monomers blieben die allylischen Doppelbindungen durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen im Polymer erhalten und standen im Anschluss für die Vernetzungsreaktion zur Verfügung. Die Vernetzung über diese Doppelbindungen eröffnete im Gegensatz zu der Verwendung von 4-Benzoylphenylmethacrylat eine *grafting-through* ähnliche Reaktion, bei der die Membranmatrix sehr viel stärker vernetzt werden konnte. Für dieses System musste aufgrund der zwei reaktiven Doppelbindungen im Allylmethacrylat die Synthesestrategie im Gegensatz zur ersten Arbeit stark angepasst werden. Die gewünschten BCPs Poly(Allylmethacrylat-co-(*n*-Butylmethacrylat)-co-methylmethacrylat)-*block*-PHEMA konnten schließlich auch über eine zweistufige, radikalische Polymerisation unter Atomtransfer hergestellt und unter ähnlichen Bedingungen zu einer SNIPS-Membran mit einer Porengröße von ca. 30 nm verarbeitet werden. Die erhöhte Kompaktionsresistenz der vernetzten Membran konnte durch Permeanzmessungen gezeigt werden. Dabei konnte nach einer Zeit von 1,5 Stunden ca. 70% des ursprünglichen Flusses erhalten werden. Im letzten Abschnitt dieser Arbeit konnte eine thermoresponsive Phaseninversionsmembran auf Basis eines amphiphilen Blockcopolymers aus PS-*block*-PDEAAm über eine sequenzielle, anionische Polymerisation mit Diphenylethen als sterischen Mediator und Triethylboran als Lewis-Säure hergestellt werden. Bei den Polymeren mit verschiedenen Kettenlängen konnte dabei eine Mikrophasenseparation in der hexagonal zylindrischen Packung nachgewiesen werden. Die Membran wurde aus einer binären Lösungsmittelmischung aus Tetrahydrofuran und Dimethylformamid hergestellt. Dabei konnte durch die Verwendung eines erhitzten Wasserbades die Besonderheit des Segmentes mit LCST berücksichtigt werden. Bei Permeanzuntersuchungen an dieser Membran konnte ein 23-facher Anstieg des Wasserflusses beim Übergang der Temperatur über die LCST beobachtet werden, was im Vergleich der Literatur einen hohen Anstieg darstellt. Erklärt wurde dies über den Kettenkollaps durch die veränderten Wasser-Polymer-Interaktionen in den verschiedenen Temperaturregimes. Das verwendete PDEAAm zeichnet sich im Vergleich zum in der Literatur weitverbreiteten PNIPAM durch verminderte Hysterese und bessere Bioverträglichkeit aus und sollte somit für zukünftige Studien als echte Alternative in Betracht gezogen werden. Die in dieser Arbeit präsentierten Studien zeigen zum einen die Leistungsfähigkeit der UV-Vernetzung im festen Zustand als Stabilisierungsmethode für Polymermembranen aus geeigneten Polymeren. Durch die Verwendung von Methacrylat-Derivaten könnten die hier gewonnen Erkenntnisse schnell auf weitere Systeme übertragen werden, indem die Seitenkette der nicht an der Vernetzung teilnehmenden Komponente verändert wird. So entstehen weitere Optionen, mittels derer die Eigenschaften und das Verhalten der Membran an bestimmte Anwendungen angepasst werden kann. Weiterhin bietet sich für anschließende Arbeiten die Untersuchung der optimalen Vernetzerzusammensetzung und deren Anteil an. Eine Kombination

des Benzophenon- und Allylmethacrylat könnte eine intrinsisch vernetzbare Membran generieren, die von den Vorteilen beider Methoden profitiert. Auch könnte durch die Variation des Vernetzeranteils ein Optimum gefunden werden, bei dem die Stabilität maximiert wird, bevor die Membran schließlich zu spröde wird. Auch eine Kombination der beiden Arbeitsfelder, eine *Stimuli-responsive* Membran, welche durch Vernetzung eine erhöhte Stabilität aufweist, wäre ein spannendes Thema anschließend an die hier vorgestellten Arbeiten.

6 Verzeichnisse

6.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Visualisierung des weltweiten Zugangs zu sicherem Trinkwasser, übernommen unter der Creative Commons BY 4.0 Lizenz von ROSER et al. ^[4] Die Daten sind aus dem Jahr 2022 von dem WHO/UNICEF <i>Joint Monitoring Programme for Water Supply</i> abgerufen im Jahr 2024.	11
Abbildung 2: Schematische Darstellung der Filtrationsregime, mit Größeneinteilung und Beispielen der abgetrennten Fremdstoffe. Die Abbildung wurde mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry übernommen. ^[8]	13
Abbildung 3: Schematische Diagramme von verschiedenen Membranmodulen, übernommen und übersetzt mit der Erlaubnis von Elsevier. ^[10]	14
Abbildung 4: Schematische Darstellung einer symmetrischen (a) und asymmetrischen (b) porösen Membran, übernommen und übersetzt mit der Erlaubnis von SALAMA et al. unter der Creative Commons CC BY 4.0 Lizenz. ^[11]	14
Abbildung 5: Vergleich der Membranstrukturen von verschiedenen Herstellungsmethoden, übernommen mit der Erlaubnis von Elsevier von LALIA et al. ^[29] Gezeigt sind REM-Aufnahmen von a) mikroporöse PE Membran, hergestellt durch <i>stretching</i> b) Oberflächenmodifizierte PES Phaseninversionsmembran c) Poly(carbonat) Membran hergestellt durch Ionenspurtechnologie d) Elektrogesponnene PVDF-co-hexafluoropropylen Membran	16
Abbildung 6: a) Schematisches Phasendiagramm für ein Polymer, Lösungsmittel (LM) und Nichtlösungsmittel (F) System, gezeichnet in Anlehnung an STRATHMANN und KOCK. ^[38] b) Schematische Zeichnung des zeitlichen Verlaufs der Konzentrationen von Polymer (P), Lösungsmittel (S) und Nichtlösungsmittel (N), adaptiert und Übersetzt mit Erlaubnis von M. Müller, V. Abetz, <i>Chemical Reviews</i> 2021, 121, 14189. Copyright 2021 American Chemical Society. ^[39]	19
Abbildung 7: Idealisierte Darstellung einer porösen Membran als eine Anordnung paralleler Zylinder. Gezeichnet in Anlehnung an VISAKH et al. ^[72]	22
Abbildung 8: Übersicht zu verschiedenen Typen von Blockcopolymeren, übernommen mit der Erlaubnis von Springer Nature von KHIMANI et al. ^[92]	27
Abbildung 9: Phasendiagramm eines symmetrischen Diblockcopolymers, berechnet über Self-Consistent-Field-Methode, zusammen mit schematischer Darstellung der Gleichgewichtsmorphologie, übernommen mit der Erlaubnis von Elsevier von CASTELLETTO et al. ^[103]	30

Abbildung 10: TEM Aufnahmen von PE-*block*-Polyethylethylen Diblockcopolymeren kontrastiert mit Rutheniumtetroxid. Die hellen Regionen stellen PE und die dunklen Polyethylethylen dar. a) sphärische Morphologie ($f(\text{PE}) = 0,25$; Hochtemperatur) b) Zylinder ($f(\text{PE}) = 0,25$; Tieftemperatur) c) Zylinder (Phasengerichtet) ($f(\text{PE}) = 0,4$; Tieftemperatur) d) hexagonal perforierte Lamelle (angenommen, $f = 0,43$; Tieftemperatur) e) Lamelle ($f = 0,46$). Adaptiert mit der Erlaubnis von J. Zhao, B. Majumdar, M. F. Schulz, F. S. Bates, K. Almdal, K. Mortensen, D. A. Hajduk, S. M. Gruner, *Macromolecules* **1996**, 29, 1204.^[109] Copyright 1996 American Chemical Society.31

Abbildung 11: Skizze von BCP-Strukturen in einem selektiven Lösungsmittel, übernommen mit der Erlaubnis von John Wiley and Sons von BLANAZAS et al.^[116]33

Abbildung 12: ATRP Gleichgewichtskonstanten für ausgewählte stickstoffbasierte Liganden, bestimmt in Acetonitril mit dem Initiator EtBriB und $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}$ bei 22 °C. Adaptiert mit Erlaubnis von W. Tang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2006**, 39, 4953.^[146] Copyright 2006 American Chemical Society. Farbkodierung: rot = bidentat; schwarz = tridentat; blau = tetradentat.....39

Abbildung 13: ATRP-Gleichgewichtskonstanten für ausgewählte Initiatoren, bestimmt in Acetonitril bei 22 °C und mit $\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}/\text{TPMA}$ Katalysator ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ entsprechend des Initiators). Adaptiert mit Erlaubnis von W. Tang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2007**, 40, 1858.^[146] Copyright 2007 American Chemical Society. Farbkodierung: schwarz = primär; blau = sekundär; rot = tertiär.....41

Abbildung 14: Übersicht verschiedener *Stimuli*, übernommen von FUGOLIN et al. unter der Creative Common CC BY Lizenz.^[168]44

Abbildung 15: Gegenüberstellung der idealisierten Phasendiagramme einer Polymerlösung mit a) einer unteren kritischen Lösungstemperatur und b) einer oberen kritischen Lösungstemperatur. Adaptiert mit der Erlaubnis von Elsevier von ZHAO et al.^[191]46

Abbildung 16: Visualisierung von Beispielkonformationen verschiedener PNIPAM-Ketten in Wasser bei einem Übergang vom Knäuel (a) zu den Globuli (b). Die lila Ketten stellen das polymere Rückgrat dar und die Isopropyl Seitenketten sind türkis. Adaptiert mit der Erlaubnis von Elsevier von INOUE et al.^[194]47

Abbildung 17: Schematische Repräsentation von oberflächenangebundenen Polymeren in Bürsten- (links), Pilz- (Mitte) und kollabierter Konformation (rechts). Adaptiert mit der Erlaubnis von Springer Nature von BHAT et al.^[202]48

Abbildung 18: Strukturformeln ausgewählter thermoresponsiven Polymere, 1 = PNIPAM; 2 = Poly(oligo(ethylenglykol)methacrylat; 3 = Poly(*N*-alkyloxazolin); 4 = Poly(*N*-vinylcaprolactam).....49

Abbildung 19: Schematische Darstellung einer Membran, bevor und nach dem Quetschen. Adaptiert mit der Erlaubnis von Elsevier von SEAH et al.^[84]54

Abbildung 20: JABLONSKI-Diagramm der angeregten Zustände von Benzophenon, Adaptiert mit der Erlaubnis von G. Dorman, H. Nakamura, A. Pulsipher, G. D. Prestwich, <i>Chem Rev</i> 2016 , 116, 15284. ^[242] Copyright 2016 American Chemical Society.....	57
Abbildung 21: Cover der MRC Ausgabe zu Nanoporous Block Copolymer Membranes with Enhanced Solvent Resistance Via UV-Mediated Cross-Linking Strategies. Reproduziert unter der Creative Commons CC BY Lizens.	63
Abbildung 22: Table of content Grafik für die Veröffentlichung mit dem Titel: An Anchor for help - a cross-linking moiety for block copolymer membrane stabilization for ultrafiltration applications in water. Reproduziert unter der Creative Commons Attribution 3.0 Unported Lizens von F. V. Frieß, M. Gallei, An anchor for help: a cross-linking moiety for block copolymer membrane stabilization for ultrafiltration applications in water, <i>Chem. Commun.</i> , 2024, 60, 8462-8465 mit der Erlaubnis von Royal Society of Chemistry.....	73
Abbildung 23: Rückseiten-Cover der <i>Macromolecular Materials and Engineering</i> Ausgabe, in der diese Veröffentlichung erschienen ist. Reproduziert unter der Creative Commons CC BY Lizens.....	80

6.2 Verzeichnis der Schemata

Schema 1: Übersicht kontrollierter Polymerisationsmethoden: A : radikalische Polymerisation unter Atomtransfer B : Reversible Additions-Fragmentierungs Kettenübertragungspolymerisation, C : Nitroxid-vermittelte Polymerisation. Gezeichnet in Anlehnung an die Literatur. ^[127-129]	35
Schema 2: Aktivierungs-Deaktivierungs Gleichgewicht der ATRP mit möglichen Reaktionswegen, gezeichnet in Anlehnung an LIN et al. ^[134]	37
Schema 3: Thermodynamische Darstellung der Elementarreaktionen des ATRP Gleichgewichts, gezeichnet in Anlehnung an RIBELLI et al. ^[137] Elementarschritt A: Bindungshomolyse (K_{BH}); B: Elektronenaffinität (K_{EA}); C: Elektronentransfer (K_{ET}) und D: Halogenaffinität (K_X). Mit $K_{ATRP} = K_{BH}K_{EA}K_X/K_{ET}$	38
Schema 4: Skizze möglicher Reaktionswege des angeregten Benzophenon Moleküls, gezeichnet in Anlehnung an die Literatur. ^[242, 245]	57

6.3 Literaturverzeichnis

- [1] FAO, *The State of Food and Agriculture. Overcoming water challenges in agriculture*, Rome **2020**, Digital Object Identifier: [10.4060/cb1447en](https://doi.org/10.4060/cb1447en).
- [2] J. C. Crittenden, Trussell, R.R., Hand, D.W., Howe, K.J. and Tchobanoglous, G., "Introduction", in *MWH's Water Treatment: Principles and Design, Third Edition*, 2012, p. 1.
- [3] J. R. Werber, C. O. Osuji, M. Elimelech, *Nature Reviews Materials* **2016**, *1*, 16018, Digital Object Identifier: [10.1038/natrevmats.2016.18](https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.18).
- [4] H. Ritchie, F. Spooner, M. Roser, "Clean Water", <https://ourworldindata.org/clean-water>, aufgerufen am 21.10.2024.
- [5] D. S. Sholl, R. P. Lively, *Nature* **2016**, *532*, 435, Digital Object Identifier: [10.1038/532435a](https://doi.org/10.1038/532435a).
- [6] Membran auf Duden online, auf <https://www.duden.de/node/95680/revision/1327472>, aufgerufen am 16.05.2024
- [7] M. Coffey, *Filtration & Separation* **2008**, *45*, 24, Digital Object Identifier: [10.1016/S0015-1882\(08\)70177-0](https://doi.org/10.1016/S0015-1882(08)70177-0).
- [8] M. Q. Seah, S. F. Chua, W. L. Ang, W. J. Lau, A. Mansourizadeh, C. Thamaraiselvan, *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2024**, *12*, Digital Object Identifier: [10.1016/j.jece.2024.112628](https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112628).
- [9] H. B. Park, J. Kamcev, L. M. Robeson, M. Elimelech, B. D. Freeman, *Science* **2017**, *356*, eaab0530, Digital Object Identifier: [10.1126/science.aab0530](https://doi.org/10.1126/science.aab0530).
- [10] B. Van der Bruggen, M. Mänttari, M. Nyström, *Separation and Purification Technology* **2008**, *63*, 251, Digital Object Identifier: [10.1016/j.seppur.2008.05.010](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.05.010).
- [11] A. Lee, J. W. Elam, S. B. Darling, *Environmental Science: Water Research & Technology* **2016**, *2*, 17, Digital Object Identifier: [10.1039/c5ew00159e](https://doi.org/10.1039/c5ew00159e).
- [12] B. Van Der Bruggen, C. Vandecasteele, T. Van Gestel, W. Doyen, R. Leysen, *Environmental Progress* **2004**, *22*, 46, Digital Object Identifier: [10.1002/ep.670220116](https://doi.org/10.1002/ep.670220116).
- [13] D. M. Warsinger, S. Chakraborty, E. W. Tow, M. H. Plumlee, C. Bellona, S. Loutatidou, L. Karimi, A. M. Mikelonis, A. Achilli, A. Ghassemi, L. P. Padhye, S. A. Snyder, S. Curcio, C. Vecitis, H. A. Arafat, J. H. t. Lienhard, *Progress in Polymer Science* **2016**, *81*, 209, Digital Object Identifier: [10.1016/j.progpolymsci.2018.01.004](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.01.004).
- [14] A. Salama, A. Alyan, M. El Amin, S. Sun, T. Zhang, M. Zoubeik, "The Effect of the Oleophobicity Deterioration of a Membrane Surface on Its Rejection Capacity: A Computational Fluid Dynamics Study", in *Membranes*, 2021, p. 11/.
- [15] Z. He, Z. Lyu, Q. Gu, L. Zhang, J. Wang, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2019**, *578*, Digital Object Identifier: [10.1016/j.colsurfa.2019.05.074](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.05.074).
- [16] C. Li, W. Sun, Z. Lu, X. Ao, S. Li, *Water Res* **2020**, *175*, 115674, Digital Object Identifier: [10.1016/j.watres.2020.115674](https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115674).
- [17] H. Singh, P. Saxena, Y. M. Puri, *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology* **2021**, *33*, 339, Digital Object Identifier: [10.1016/j.cirpj.2021.03.014](https://doi.org/10.1016/j.cirpj.2021.03.014).
- [18] B. Zhu, M. Duke, L. Dumée, A. Merenda, E. Des Ligneris, L. Kong, P. Hodgson, S. Gray, *Membranes* **2018**, *8*, 83, Digital Object Identifier: [10.3390/membranes8030083](https://doi.org/10.3390/membranes8030083).
- [19] H. Xu, S. Chen, Y. F. Zhao, F. Wang, F. Guo, *ChemPlusChem* **2024**, Digital Object Identifier: [10.1002/cplu.202400027](https://doi.org/10.1002/cplu.202400027).
- [20] E. S. Awad, T. M. Sabirova, N. A. Tretyakova, Q. F. Alsalhy, A. Figoli, I. K. Salih, *ChemEngineering* **2021**, *5*, 34, Digital Object Identifier: [10.3390/chemengineering5030034](https://doi.org/10.3390/chemengineering5030034).

- [21] A. W. Mohammad, Y. H. Teow, W. L. Ang, Y. T. Chung, D. L. Oatley-Radcliffe, N. Hilal, *Desalination* **2015**, 356, 226, Digital Object Identifier: [10.1016/j.desal.2014.10.043](https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.043).
- [22] L. E. Peng, Z. Yang, L. Long, S. Zhou, H. Guo, C. Y. Tang, *Journal of Membrane Science* **2022**, 641, Digital Object Identifier: [10.1016/j.memsci.2021.119871](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119871).
- [23] S. S. Shenvi, A. M. Isloor, A. F. Ismail, *Desalination* **2015**, 368, 10, Digital Object Identifier: [10.1016/j.desal.2014.12.042](https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.12.042).
- [24] M. Paul, S. D. Jons, *Polymer* **2016**, 103, 417, Digital Object Identifier: [10.1016/j.polymer.2016.07.085](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.07.085).
- [25] M. F. Vaughan, *Nature* **1959**, 183, 43, Digital Object Identifier: [10.1038/183043b0](https://doi.org/10.1038/183043b0).
- [26] M. D. Islam, F. J. Uddin, T. U. Rashid, M. Shahruzzaman, *Materials Advances* **2023**, 4, 4054, Digital Object Identifier: [10.1039/d3ma00255a](https://doi.org/10.1039/d3ma00255a).
- [27] V. Vatanpour, M. E. Pasaoglu, H. Barzegar, O. O. Teber, R. Kaya, M. Bastug, A. Khataee, I. Koyuncu, *Chemosphere* **2022**, 295, 133914, Digital Object Identifier: [10.1016/j.chemosphere.2022.133914](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133914).
- [28] N. A. Alenazi, M. A. Hussein, K. A. Alamry, A. M. Asiri, *Designed Monomers and Polymers* **2017**, 20, 532, Digital Object Identifier: [10.1080/15685551.2017.1398208](https://doi.org/10.1080/15685551.2017.1398208).
- [29] A. M. Pandele, O. S. Serbanescu, S. I. Voicu, *Coatings* **2020**, 10, 609, Digital Object Identifier: [10.3390/coatings10070609](https://doi.org/10.3390/coatings10070609).
- [30] F. Liu, N. A. Hashim, Y. Liu, M. R. M. Abed, K. Li, *Journal of Membrane Science* **2011**, 375, 1, Digital Object Identifier: [10.1016/j.memsci.2011.03.014](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.014).
- [31] S. Varun, N. M. George, A. M. Chandran, L. A. Varghese, P. K. S. Mural, *Journal of Fluorine Chemistry* **2023**, 265, Digital Object Identifier: [10.1016/j.jfluchem.2022.110064](https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2022.110064).
- [32] B. S. Lalia, V. Kochkodan, R. Hashaikeh, N. Hilal, *Desalination* **2013**, 326, 77, Digital Object Identifier: [10.1016/j.desal.2013.06.016](https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.06.016).
- [33] F. E. Ahmed, B. S. Lalia, R. Hashaikeh, *Desalination* **2015**, 356, 15, Digital Object Identifier: [10.1016/j.desal.2014.09.033](https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.09.033).
- [34] M. Bassyouni, M. H. Abdel-Aziz, M. S. Zoromba, S. M. S. Abdel-Hamid, E. Drioli, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2019**, 73, 19, Digital Object Identifier: [10.1016/j.jiec.2019.01.045](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.01.045).
- [35] S. R. Ravichandran, C. D. Venkatachalam, M. Sengottian, S. Sekar, B. S. Subramaniam Ramasamy, M. Narayanan, A. V. Gopalakrishnan, S. Kandasamy, R. Raja, *Chemosphere* **2022**, 306, 135629, Digital Object Identifier: [10.1016/j.chemosphere.2022.135629](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135629).
- [36] P. Apel, *Radiation Measurements* **2001**, 34, 559, Digital Object Identifier: [10.1016/S1350-4487\(01\)00228-1](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(01)00228-1).
- [37] Y. Liao, C.-H. Loh, M. Tian, R. Wang, A. G. Fane, *Progress in Polymer Science* **2018**, 77, 69, Digital Object Identifier: [10.1016/j.progpolymsci.2017.10.003](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.10.003).
- [38] S. Rangou, K. Buhr, V. Filiz, J. I. Clodt, B. Lademann, J. Hahn, A. Jung, V. Abetz, *Journal of Membrane Science* **2014**, 451, 266, Digital Object Identifier: [10.1016/j.memsci.2013.10.015](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.10.015).
- [39] S. Loeb, S. Sourirajan, *Advances in Chemistry* **1963**, 38, 117, Digital Object Identifier: [10.1021/ba-1963-0038.ch009](https://doi.org/10.1021/ba-1963-0038.ch009).
- [40] B. Kunst, S. Sourirajan, *Journal of Applied Polymer Science* **1974**, 18, 3423, Digital Object Identifier: [10.1002/app.1974.070181121](https://doi.org/10.1002/app.1974.070181121).
- [41] H. Strathmann, K. Kock, *Desalination* **1977**, 21, 241, Digital Object Identifier: [10.1016/S0011-9164\(00\)88244-2](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)88244-2).
- [42] M. Müller, V. Abetz, *Chemical Reviews* **2021**, 121, 14189, Digital Object Identifier: [10.1021/acs.chemrev.1c00029](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00029).

- [43] W.-L. Hung, D.-M. Wang, J.-Y. Lai, S.-C. Chou, *Journal of Membrane Science* **2016**, 505, 70, Digital Object Identifier: 10.1016/j.memsci.2016.01.021.
- [44] G. R. Guillen, Y. Pan, M. Li, E. M. V. Hoek, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2011**, 50, 3798, Digital Object Identifier: 10.1021/ie101928r.
- [45] A. Rahimpour, M. S. Kebria, M. Dadashi Firouzjaei, M. Mozafari, M. Elliott, M. Sadrzadeh, "Chapter 1 - Nonsolvent-induced phase separation", in *Polymeric Membrane Formation by Phase Inversion*, N. Tavajohi and M. Khayet, Eds., Elsevier, 2024, p. 1.
- [46] R. Matz, *Desalination* **1972**, 10, 1, Digital Object Identifier: 10.1016/S0011-9164(00)80243-X.
- [47] H. Strathmann, K. Kock, P. Amar, R. W. Baker, *Desalination* **1975**, 16, 179, Digital Object Identifier: 10.1016/S0011-9164(00)82092-5.
- [48] V. P. Khare, A. R. Greenberg, J. Zartman, W. B. Krantz, P. Todd, *Desalination* **2002**, 145, 17, Digital Object Identifier: 10.1016/S0011-9164(02)00324-7.
- [49] K.-V. Peinemann, V. Abetz, P. F. W. Simon, *Nature Materials* **2007**, 6, 992, Digital Object Identifier: 10.1038/nmat2038.
- [50] D. S. Marques, U. Vainio, N. M. Chaparro, V. M. Calo, A. R. Bezahd, J. W. Pitera, K.-V. Peinemann, S. P. Nunes, *Soft Matter* **2013**, 9, 5557, Digital Object Identifier: 10.1039/c3sm27475f.
- [51] D. S. Marques, R. M. Dorin, U. Wiesner, D.-M. Smilgies, A. R. Behzad, U. Vainio, K.-V. Peinemann, S. P. Nunes, *Polymer* **2014**, 55, 1327, Digital Object Identifier: 10.1016/j.polymer.2013.11.010.
- [52] S. P. Nunes, *Macromolecules* **2016**, 49, 2905, Digital Object Identifier: 10.1021/acs.macromol.5b02579.
- [53] K. Foroutani, S. M. Ghasemi, *Macromolecular Materials and Engineering* **2022**, Digital Object Identifier: 10.1002/mame.202200084.
- [54] M. Mocan, H. Wahdat, H. M. van der Kooij, W. M. de Vos, M. Kamperman, *Journal of Membrane Science* **2018**, 548, 502, Digital Object Identifier: 10.1016/j.memsci.2017.11.047.
- [55] J. Wang, M. M. Rahman, C. Abetz, S. Rangou, Z. Zhang, V. Abetz, *Macromolecular Rapid Communications* **2018**, 39, 1800435, Digital Object Identifier: 10.1002/marc.201800435.
- [56] C. Stegelmeier, V. Filiz, V. Abetz, J. Perlich, A. Fery, P. Ruckdeschel, S. Rosenfeldt, S. Förster, *Macromolecules* **2014**, 47, 5566, Digital Object Identifier: 10.1021/ma5004908.
- [57] M. Gallei, S. Rangou, V. Filiz, K. Buhr, S. Bolmer, C. Abetz, V. Abetz, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2013**, 214, 1037, Digital Object Identifier: 10.1002/macp.201200708.
- [58] C.-y. Yang, G.-d. Zhu, Z. Yi, C.-j. Gao, *Chemical Engineering Journal* **2021**, Digital Object Identifier: 10.1016/j.cej.2021.128912.
- [59] N. Blagojevic, S. Das, J. Xie, O. Dreyer, M. Radjabian, M. Held, V. Abetz, M. Müller, *Advanced Materials* **2024**, Digital Object Identifier: 10.1002/adma.202404560.
- [60] V. Abetz, *Macromolecular Rapid Communications* **2015**, 36, 10, Digital Object Identifier: 10.1002/marc.201400556.
- [61] L. Tsaor, U. B. Wiesner, *Polymers (Basel)* **2023**, 15, Digital Object Identifier: 10.3390/polym15092020.
- [62] M. Radjabian, V. Abetz, *Progress in Polymer Science* **2020**, 102, 101219, Digital Object Identifier: 10.1016/j.progpolymsci.2020.101219.
- [63] L. Upadhyaya, M. Semsarilar, S. Nehache, A. Deratani, D. Quemener, *The European Physical Journal Special Topics* **2015**, 224, 1883, Digital Object Identifier: 10.1140/epjst/e2015-02507-7.
- [64] R. Nobrega, H. De Balmann, P. Aimar, V. Sanchez, *Journal of Membrane Science* **1989**, 45, 17, Digital Object Identifier: 10.1016/s0376-7388(00)80842-x.
- [65] M. Fadel, Y. Wyart, P. Moulin, *Membranes (Basel)* **2020**, 10, Digital Object Identifier: 10.3390/membranes10100271.

- [66] C. Li, Y. Ma, H. Li, G. Peng, *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2017**, *25*, 62, Digital Object Identifier: [10.1016/j.cjche.2016.06.014](https://doi.org/10.1016/j.cjche.2016.06.014).
- [67] K. J. Kim, A. G. Fane, R. Ben Aim, M. G. Liu, G. Jonsson, I. C. Tessaro, A. P. Broek, D. Bargeman, *Journal of Membrane Science* **1994**, *87*, 35, Digital Object Identifier: [10.1016/0376-7388\(93\)e0044-e](https://doi.org/10.1016/0376-7388(93)e0044-e).
- [68] C. M. Tam, A. Y. Tremblay, *Journal of Membrane Science* **1991**, *57*, 271, Digital Object Identifier: [10.1016/s0376-7388\(00\)80683-3](https://doi.org/10.1016/s0376-7388(00)80683-3).
- [69] X. Shi, G. Tal, N. P. Hankins, V. Gitis, *Journal of Water Process Engineering* **2014**, *1*, 121, Digital Object Identifier: [10.1016/j.jwpe.2014.04.003](https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.04.003).
- [70] G. Keir, V. Jegatheesan, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* **2013**, *13*, 183, Digital Object Identifier: [10.1007/s11157-013-9327-x](https://doi.org/10.1007/s11157-013-9327-x).
- [71] H. de Balmann, R. Nobrega, *Journal of Membrane Science* **1989**, *40*, 311, Digital Object Identifier: [10.1016/s0376-7388\(00\)81153-9](https://doi.org/10.1016/s0376-7388(00)81153-9).
- [72] L. Wang, J. He, M. Heiranian, H. Fan, L. Song, Y. Li, M. Elimelech, *Science Advances* **2023**, *9*, Digital Object Identifier: [10.1126/sciadv.adf8488](https://doi.org/10.1126/sciadv.adf8488).
- [73] D. Paul, *Journal of Membrane Science* **2004**, *241*, 371, Digital Object Identifier: [10.1016/j.memsci.2004.05.026](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.05.026).
- [74] W. A. Phillip, J. Rzayev, M. A. Hillmyer, E. L. Cussler, *Journal of Membrane Science* **2006**, *286*, 144, Digital Object Identifier: [10.1016/j.memsci.2006.09.028](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.09.028).
- [75] O. N. P. M. Visakh, "Nanostructured Polymer Membranes - Volume 1 Processing and Characterization", Scrivener Publishing, 2017.
- [76] W. Richard Bowen, T. A. Doneva, *Surface and Interface Analysis* **2000**, *29*, 544, Digital Object Identifier: [10.1002/1096-9918\(200008\)29:8<544::AID-SIA901>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/1096-9918(200008)29:8<544::AID-SIA901>3.0.CO;2-4).
- [77] W. R. Bowen, A. W. Mohammad, N. Hilal, *Journal of Membrane Science* **1997**, *126*, 91, Digital Object Identifier: [10.1016/s0376-7388\(96\)00276-1](https://doi.org/10.1016/s0376-7388(96)00276-1).
- [78] S.-i. Nakao, *Journal of Membrane Science* **1994**, *96*, 131, Digital Object Identifier: [10.1016/0376-7388\(94\)00128-6](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00128-6).
- [79] M. Brun, A. Lallemand, J.-F. Quinson, C. Eyraud, *Thermochimica Acta* **1977**, *21*, 59, Digital Object Identifier: [10.1016/0040-6031\(77\)85122-8](https://doi.org/10.1016/0040-6031(77)85122-8).
- [80] T. E. Davies, H. Li, S. Bessette, R. Gauvin, G. S. Patience, N. F. Dummer, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **2022**, *100*, 3145, Digital Object Identifier: [10.1002/cjce.24405](https://doi.org/10.1002/cjce.24405).
- [81] F. H. She, D. Gao, W. M. Gao, D. Y. Wu, Z. Peng, M. Hoang, L. X. Kong, *Desalination* **2009**, *236*, 179, Digital Object Identifier: [10.1016/j.desal.2007.10.065](https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.10.065).
- [82] P. Moraille, Z. Abdali, M. Ramkaran, D. Polcari, G. S. Patience, N. M. Dorval Courchesne, A. Badia, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **2022**, *100*, 2778, Digital Object Identifier: [10.1002/cjce.24407](https://doi.org/10.1002/cjce.24407).
- [83] S. Singh, K. C. Khulbe, T. Matsuura, P. Ramamurthy, *Journal of Membrane Science* **1998**, *142*, 111, Digital Object Identifier: [10.1016/s0376-7388\(97\)00329-3](https://doi.org/10.1016/s0376-7388(97)00329-3).
- [84] C. Schlumberger, M. Thommes, *Advanced Materials Interfaces* **2021**, *8*, 2002181, Digital Object Identifier: [10.1002/admi.202002181](https://doi.org/10.1002/admi.202002181).
- [85] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *Journal of the American Chemical Society* **1951**, *73*, 373, Digital Object Identifier,
- [86] M. Brun, A. Lallemand, J. F. Quinson, C. Eyraud, *Journal de Chimie Physique* **2017**, *70*, 979, Digital Object Identifier: [10.1051/jcp/1973700979](https://doi.org/10.1051/jcp/1973700979).
- [87] S. P. Nunes, P. Z. Culfaz-Emecen, G. Z. Ramon, T. Visser, G. H. Koops, W. Jin, M. Ulbricht, *Journal of Membrane Science* **2020**, *598*, 117761, Digital Object Identifier: [10.1016/j.memsci.2019.117761](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117761).

- [88] A. Figoli, T. Marino, S. Simone, E. Di Nicolò, X. M. Li, T. He, S. Tornaghi, E. Drioli, *Green Chemistry* **2014**, *16*, Digital Object Identifier: [10.1039/c4gc00613e](https://doi.org/10.1039/c4gc00613e).
- [89] W. Xie, T. Li, A. Tiraferri, E. Drioli, A. Figoli, J. C. Crittenden, B. Liu, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2020**, *9*, 50, Digital Object Identifier: [10.1021/acssuschemeng.0c07119](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c07119).
- [90] T. Huang, Z. Su, K. Hou, J. Zeng, H. Zhou, L. Zhang, S. P. Nunes, *Chemical Society Reviews* **2023**, *52*, 4173, Digital Object Identifier: [10.1039/d2cs00911k](https://doi.org/10.1039/d2cs00911k).
- [91] A. D. Jenkins, P. Kratochvíl, R. F. T. Stepto, U. W. Suter, **1996**, *68*, 2287, Digital Object Identifier: [doi:10.1351/pac199668122287](https://doi.org/10.1351/pac199668122287).
- [92] M. Khimani, H. Patel, V. Patel, P. Parekh, R. L. Vekariya, *Polymer Bulletin* **2020**, *77*, 5783, Digital Object Identifier: [10.1007/s00289-019-03046-w](https://doi.org/10.1007/s00289-019-03046-w).
- [93] H. Daimon, H. Okitsu, J. Kumanotani, *Polymer Journal* **1975**, *7*, 460, Digital Object Identifier: [10.1295/polymj.7.460](https://doi.org/10.1295/polymj.7.460).
- [94] A. Rösler, G. W. M. Vandermeulen, H.-A. Klok, *Advanced Drug Delivery Reviews* **2012**, *64*, 270, Digital Object Identifier: [10.1016/j.addr.2012.09.026](https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.09.026).
- [95] H. Feng, X. Lu, W. Wang, N.-G. Kang, J. W. Mays, "Block Copolymers: Synthesis, Self-Assembly, and Applications", in *Polymers*, 2017, p. 9/.
- [96] M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *Accounts of Chemical Research* **2014**, *47*, 2390, Digital Object Identifier: [10.1021/ar500121d](https://doi.org/10.1021/ar500121d).
- [97] C. Sinturel, F. S. Bates, M. A. Hillmyer, *ACS Macro Letters* **2015**, *4*, 1044, Digital Object Identifier: [10.1021/acsmacrolett.5b00472](https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.5b00472).
- [98] A. K. Mishra, J. Lee, S. Kang, E. Kim, C. Choi, J. K. Kim, *Macromolecules* **2022**, *55*, 10797, Digital Object Identifier: [10.1021/acs.macromol.2c01633](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.2c01633).
- [99] H.-C. Kim, S.-M. Park, W. D. Hinsberg, *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 146, Digital Object Identifier: [10.1021/cr900159v](https://doi.org/10.1021/cr900159v).
- [100] H. G. Elias, "Macromolecules Volume 3: Physical Structure and Properties", Wiley-VCH, 2008.
- [101] G. Miquelard-Garnier, S. Roland, *European Polymer Journal* **2016**, *84*, 111, Digital Object Identifier: [10.1016/j.eurpolymj.2016.09.009](https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.09.009).
- [102] A.-C. Shi, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2021**, *33*, 253001, Digital Object Identifier: [10.1088/1361-648x/abf8d0](https://doi.org/10.1088/1361-648x/abf8d0).
- [103] V. Castelletto, I. W. Hamley, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2004**, *8*, 426, Digital Object Identifier: [10.1016/j.cossms.2005.06.001](https://doi.org/10.1016/j.cossms.2005.06.001).
- [104] N. A. Lynd, A. J. Meuler, M. A. Hillmyer, *Progress in Polymer Science* **2008**, *33*, 875, Digital Object Identifier: [10.1016/j.progpolymsci.2008.07.003](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.07.003).
- [105] J. K. Kim, C. D. Han, "Phase Behavior and Phase Transitions in AB- and ABA-type Microphase-Separated Block Copolymers", in *Polymer Materials: Block-Copolymers, Nanocomposites, Organic/Inorganic Hybrids, Polymethylenes*, K.-S. Lee and S. Kobayashi, Eds., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010, p. 77.
- [106] S. Lecommandoux, R. Borsali, *Polymer International* **2006**, *55*, 1161, Digital Object Identifier: [10.1002/pi.1927](https://doi.org/10.1002/pi.1927).
- [107] J. K. Kim, J. I. Lee, D. H. Lee, *Macromolecular Research* **2008**, *16*, 267, Digital Object Identifier: [10.1007/BF03218519](https://doi.org/10.1007/BF03218519).
- [108] D. J. Lohse, N. Hadjichristidis, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **1997**, *2*, 171, Digital Object Identifier: [10.1016/S1359-0294\(97\)80023-4](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(97)80023-4).
- [109] J. Zhao, B. Majumdar, M. F. Schulz, F. S. Bates, K. Almdal, K. Mortensen, D. A. Hajduk, S. M. Gruner, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1204, Digital Object Identifier: [10.1021/ma9507251](https://doi.org/10.1021/ma9507251).

- [110] D. A. Hajduk, H. Takenouchi, M. A. Hillmyer, F. S. Bates, M. E. Vigild, K. Almdal, *Macromolecules* **1997**, *30*, 3788, Digital Object Identifier: [10.1021/ma961673y](https://doi.org/10.1021/ma961673y).
- [111] P. Alexandridis, B. Lindman, "Amphiphilic block copolymers: self-assembly and applications", Elsevier, 2000.
- [112] M. Karayianni, S. Pispas, *Journal of Polymer Science* **2021**, *59*, 1874, Digital Object Identifier: [10.1002/pol.20210430](https://doi.org/10.1002/pol.20210430).
- [113] J. C. Brendel, F. H. Schacher, *Chemistry – An Asian Journal* **2018**, *13*, 230, Digital Object Identifier: [10.1002/asia.201701542](https://doi.org/10.1002/asia.201701542).
- [114] Q. Zhang, J. Lin, L. Wang, Z. Xu, *Progress in Polymer Science* **2017**, *75*, 1, Digital Object Identifier: [10.1016/j.progpolymsci.2017.04.003](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.04.003).
- [115] Y. Mai, A. Eisenberg, *Chem Soc Rev* **2012**, *41*, 5969, Digital Object Identifier: [10.1039/c2cs35115c](https://doi.org/10.1039/c2cs35115c).
- [116] A. Blanazs, S. P. Armes, A. J. Ryan, *Macromol Rapid Commun* **2009**, *30*, 267, Digital Object Identifier: [10.1002/marc.200800713](https://doi.org/10.1002/marc.200800713).
- [117] L. I. Atanase, G. Riess, *Polymers (Basel)* **2018**, *10*, Digital Object Identifier: [10.3390/polym10010062](https://doi.org/10.3390/polym10010062).
- [118] G. Riess, *Progress in Polymer Science* **2003**, *28*, 1107, Digital Object Identifier: [10.1016/S0079-6700\(03\)00015-7](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(03)00015-7).
- [119] J. R. Quintana, M. Villacampa, I. A. Katime, *Macromolecules* **1993**, *26*, 601, Digital Object Identifier,
- [120] R. P. Quirk, B. Lee, *Polymer International* **1992**, *27*, 359, Digital Object Identifier: [10.1002/pi.4990270412](https://doi.org/10.1002/pi.4990270412).
- [121] A. Hirao, R. Goseki, T. Ishizone, *Macromolecules* **2014**, *47*, 1883, Digital Object Identifier: [10.1021/ma401175m](https://doi.org/10.1021/ma401175m).
- [122] J. Smid, M. Van Beylen, T. E. Hogen-Esch, *Progress in Polymer Science* **2006**, *31*, 1041, Digital Object Identifier: [10.1016/j.progpolymsci.2006.09.001](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.09.001).
- [123] H. Wang, Z. Jin, X. Hu, Q. Jin, S. Tan, A. Reza Mahdavian, N. Zhu, K. Guo, *Chemical Engineering Journal* **2022**, *430*, 132791, Digital Object Identifier: [10.1016/j.cej.2021.132791](https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132791).
- [124] T. R. Darling, T. P. Davis, M. Fryd, A. A. Gridnev, D. M. Haddleton, S. D. Ittel, R. R. Matheson Jr, G. Moad, E. Rizzardo, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2000**, *38*, 1706, Digital Object Identifier: [10.1002/\(SICI\)1099-0518\(20000515\)38:10<1706::AID-POLA20>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(20000515)38:10<1706::AID-POLA20>3.0.CO;2-5).
- [125] K. Matyjaszewski, *Israel Journal of Chemistry* **2012**, *52*, 206, Digital Object Identifier: [10.1002/ijch.201100101](https://doi.org/10.1002/ijch.201100101).
- [126] W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *Progress in Polymer Science* **2007**, *32*, 93, Digital Object Identifier: [10.1016/j.progpolymsci.2006.11.002](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.11.002).
- [127] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, **2013**, *8*, 1634, Digital Object Identifier: [10.1002/asia.201300262](https://doi.org/10.1002/asia.201300262).
- [128] A. Studer, T. Schulte, *The Chemical Record* **2005**, *5*, 27, Digital Object Identifier: [10.1002/tcr.20033](https://doi.org/10.1002/tcr.20033).
- [129] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 2921, Digital Object Identifier: [10.1021/cr940534g](https://doi.org/10.1021/cr940534g).
- [130] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Polymer* **2008**, *49*, 1079, Digital Object Identifier: [10.1016/j.polymer.2007.11.020](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.11.020).
- [131] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Australian Journal of Chemistry* **2009**, *62*, 1402, Digital Object Identifier: [10.1071/ch09311](https://doi.org/10.1071/ch09311).

- [132] J. Nicolas, Y. Guillaneuf, C. Lefay, D. Bertin, D. Gignes, B. Charleux, *Progress in Polymer Science* **2013**, *38*, 63, Digital Object Identifier: [10.1016/j.progpolymsci.2012.06.002](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.06.002).
- [133] M. Fantin, F. Lorandi, A. Gennaro, A. Isse, K. Matyjaszewski, *Synthesis* **2017**, *49*, 3311, Digital Object Identifier: [10.1055/s-0036-1588873](https://doi.org/10.1055/s-0036-1588873).
- [134] C. Y. Lin, M. L. Coote, A. Gennaro, K. Matyjaszewski, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 12762, Digital Object Identifier: [10.1021/ja8038823](https://doi.org/10.1021/ja8038823).
- [135] N. V. Tsarevsky, W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *Journal of Organometallic Chemistry* **2007**, *692*, 3212, Digital Object Identifier: [10.1016/j.jorganchem.2007.01.051](https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.01.051).
- [136] H. Fischer, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1999**, *37*, 1885, Digital Object Identifier: [10.1002/\(sici\)1099-0518\(19990701\)37:13<1885::aid-pola1>3.0.co;2-1](https://doi.org/10.1002/(sici)1099-0518(19990701)37:13<1885::aid-pola1>3.0.co;2-1).
- [137] T. G. Ribelli, F. Lorandi, M. Fantin, K. Matyjaszewski, *Macromolecular Rapid Communications* **2019**, *40*, 1800616, Digital Object Identifier: [10.1002/marc.201800616](https://doi.org/10.1002/marc.201800616).
- [138] K. Matyjaszewski, *Journal of Macromolecular Science, Part A* **1997**, *34*, 1785, Digital Object Identifier: [10.1080/10601329708010308](https://doi.org/10.1080/10601329708010308).
- [139] A. K. K. Fung, M. L. Coote, *Polymer International* **2021**, *70*, 918, Digital Object Identifier: [10.1002/pi.6130](https://doi.org/10.1002/pi.6130).
- [140] M. Sun, G. Szczepaniak, S. Dadashi-Silab, T. C. Lin, T. Kowalewski, K. Matyjaszewski, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2023**, *224*, 2200347, Digital Object Identifier: [10.1002/macp.202200347](https://doi.org/10.1002/macp.202200347).
- [141] F. di Lena, K. Matyjaszewski, *Progress in Polymer Science* **2010**, *35*, 959, Digital Object Identifier: [10.1016/j.progpolymsci.2010.05.001](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.05.001).
- [142] M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 3689, Digital Object Identifier: [10.1021/cr9901182](https://doi.org/10.1021/cr9901182).
- [143] R. Poli, L. E. N. Allan, M. P. Shaver, **2014**, *39*, 1827, Digital Object Identifier: [10.1016/j.progpolymsci.2014.06.003](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.06.003).
- [144] J. Qiu, K. Matyjaszewski, L. Thouin, C. Amatore, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2000**, *201*, 1625, Digital Object Identifier: [10.1002/1521-3935\(20000901\)201:14<1625::Aid-macp1625>3.0.Co;2-9](https://doi.org/10.1002/1521-3935(20000901)201:14<1625::Aid-macp1625>3.0.Co;2-9).
- [145] T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **2000**, *33*, 5825, Digital Object Identifier: [10.1021/ma9921596](https://doi.org/10.1021/ma9921596).
- [146] W. Tang, Y. Kwak, W. Braunecker, N. V. Tsarevsky, M. L. Coote, K. Matyjaszewski, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 10702, Digital Object Identifier: [10.1021/ja802290a](https://doi.org/10.1021/ja802290a).
- [147] W. Tang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4953, Digital Object Identifier: [10.1021/ma0609634](https://doi.org/10.1021/ma0609634).
- [148] T. Pintauer, K. Matyjaszewski, *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *249*, 1155, Digital Object Identifier: [10.1016/j.ccr.2004.11.010](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.11.010).
- [149] W. Tang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2007**, *40*, 1858, Digital Object Identifier: [10.1021/ma062897b](https://doi.org/10.1021/ma062897b).
- [150] V. Percec, B. Barboiu, A. Neumann, J. C. Ronda, M. Zhao, *Macromolecules* **1996**, *29*, 3665, Digital Object Identifier: [10.1021/ma960061a](https://doi.org/10.1021/ma960061a).
- [151] P. Krys, K. Matyjaszewski, *European Polymer Journal* **2017**, *89*, 482, Digital Object Identifier: [10.1016/j.eurpolymj.2017.02.034](https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.02.034).
- [152] V. Coessens, T. Pintauer, K. Matyjaszewski, *Progress in Polymer Science* **2001**, *26*, 337, Digital Object Identifier: [10.1016/S0079-6700\(01\)00003-X](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00003-X).
- [153] W. He, H. Jiang, L. Zhang, Z. Cheng, X. Zhu, *Polymer Chemistry* **2013**, *4*, 2919, Digital Object Identifier: [10.1039/c3py00122a](https://doi.org/10.1039/c3py00122a).

- [154] T. Xu, L. Zhang, Z. Cheng, X. Zhu, *Science China Chemistry* **2015**, *58*, 1633, Digital Object Identifier: [10.1007/s11426-015-5427-5](https://doi.org/10.1007/s11426-015-5427-5).
- [155] F. Lorandi, K. Matyjaszewski, *Israel Journal of Chemistry* **2020**, *60*, 108, Digital Object Identifier: [10.1002/ijch.201900079](https://doi.org/10.1002/ijch.201900079).
- [156] Y. Shen, H. Tang, S. Ding, *Progress in Polymer Science* **2004**, *29*, 1053, Digital Object Identifier: [10.1016/j.progpolymsci.2004.08.002](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.08.002).
- [157] K. Matyjaszewski, *Advanced Materials* **2018**, *30*, 1706441, Digital Object Identifier: [10.1002/adma.201706441](https://doi.org/10.1002/adma.201706441).
- [158] P. Chmielarz, M. Fantin, S. Park, A. A. Isse, A. Gennaro, A. J. D. Magenau, A. Sobkowiak, K. Matyjaszewski, *Progress in Polymer Science* **2017**, *69*, 47, Digital Object Identifier: [10.1016/j.progpolymsci.2017.02.005](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.02.005).
- [159] N. J. Treat, H. Sprafke, J. W. Kramer, P. G. Clark, B. E. Barton, J. Read de Alaniz, B. P. Fors, C. J. Hawker, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 16096, Digital Object Identifier: [10.1021/ja510389m](https://doi.org/10.1021/ja510389m).
- [160] X. Pan, C. Fang, M. Fantin, N. Malhotra, W. Y. So, L. A. Peteanu, A. A. Isse, A. Gennaro, P. Liu, K. Matyjaszewski, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 2411, Digital Object Identifier: [10.1021/jacs.5b13455](https://doi.org/10.1021/jacs.5b13455).
- [161] J. C. Theriot, C.-H. Lim, H. Yang, M. D. Ryan, C. B. Musgrave, G. M. Miyake, *Science* **2016**, *352*, 1082, Digital Object Identifier: [doi:10.1126/science.aaf3935](https://doi.org/10.1126/science.aaf3935).
- [162] G. Szczepaniak, L. Fu, H. Jafari, K. Kapil, K. Matyjaszewski, *Accounts of Chemical Research* **2021**, *54*, 1779, Digital Object Identifier: [10.1021/acs.accounts.1c00032](https://doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00032).
- [163] K. Matyjaszewski, D. A. Shipp, J.-L. Wang, T. Grimaud, T. E. Patten, *Macromolecules* **1998**, *31*, 6836, Digital Object Identifier: [10.1021/ma980476r](https://doi.org/10.1021/ma980476r).
- [164] S. Coca, H.-j. Paik, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1997**, *30*, 6513, Digital Object Identifier: [10.1021/ma970637b](https://doi.org/10.1021/ma970637b).
- [165] C.-F. Huang, R. Nicolaÿ, Y. Kwak, F.-C. Chang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2009**, *42*, 8198, Digital Object Identifier: [10.1021/ma901578z](https://doi.org/10.1021/ma901578z).
- [166] D. Fournier, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Chemical Society Reviews* **2007**, *36*, 1369, Digital Object Identifier: [10.1039/b700809k](https://doi.org/10.1039/b700809k).
- [167] D. Mukherji, C. M. Marques, K. Kremer, *Annual Review of Condensed Matter Physics* **2020**, *11*, 271, Digital Object Identifier: [10.1146/annurev-conmatphys-031119-050618](https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-031119-050618).
- [168] A. P. P. Fugolin, B. Huynh, S. P. Rajasekaran, *Polymers* **2023**, *15*, 3346, Digital Object Identifier: [10.3390/polym15163346](https://doi.org/10.3390/polym15163346).
- [169] G. Kocak, C. Tuncer, V. Bütün, *Polymer Chemistry* **2017**, *8*, 144, Digital Object Identifier: [10.1039/c6py01872f](https://doi.org/10.1039/c6py01872f).
- [170] S. Bazban-Shotorbani, M. M. Hasani-Sadrabadi, A. Karkhaneh, V. Serpooshan, K. I. Jacob, A. Moshaverinia, M. Mahmoudi, *J Control Release* **2017**, *253*, 46, Digital Object Identifier: [10.1016/j.jconrel.2017.02.021](https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2017.02.021).
- [171] D. Li, Q. He, Y. Cui, J. Li, *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 412, Digital Object Identifier: [10.1021/cm062290+](https://doi.org/10.1021/cm062290+).
- [172] K. M. Huh, H. C. Kang, Y. J. Lee, Y. H. Bae, *Macromolecular Research* **2012**, *20*, 224, Digital Object Identifier: [10.1007/s13233-012-0059-5](https://doi.org/10.1007/s13233-012-0059-5).
- [173] T. Fukino, H. Yamagishi, T. Aida, *Adv Mater* **2017**, *29*, Digital Object Identifier: [10.1002/adma.201603888](https://doi.org/10.1002/adma.201603888).

- [174] M. Gallei, C. Ruttiger, *Chemistry* **2018**, *24*, 10006, Digital Object Identifier: 10.1002/chem.201800412.
- [175] F. Liu, M. W. Urban, *Progress in Polymer Science* **2010**, *35*, 3, Digital Object Identifier: 10.1016/j.progpolymsci.2009.10.002.
- [176] E. R. Gillies, *Israel Journal of Chemistry* **2020**, *60*, 75, Digital Object Identifier: 10.1002/ijch.201900075.
- [177] Z. M. Png, C.-G. Wang, J. C. C. Yeo, J. J. C. Lee, N. E. Surat'Man, Y. L. Tan, H. Liu, P. Wang, B. H. Tan, J. W. Xu, X. J. Loh, Q. Zhu, *Molecular Systems Design & Engineering* **2023**, *8*, 1097, Digital Object Identifier: 10.1039/d3me00002h.
- [178] W. Weng, J. B. Beck, A. M. Jamieson, S. J. Rowan, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 11663, Digital Object Identifier: 10.1021/ja063408q.
- [179] M. Gallei, *Macromol Rapid Commun* **2018**, *39*, Digital Object Identifier: 10.1002/marc.201700648.
- [180] L. Montero De Espinosa, W. Meesorn, D. Moatsou, C. Weder, *Chemical Reviews* **2017**, *117*, 12851, Digital Object Identifier: 10.1021/acs.chemrev.7b00168.
- [181] T. Winter, A. Boehm, V. Presser, M. Gallei, *Macromolecular Rapid Communications* **2021**, *42*, 2000557, Digital Object Identifier: 10.1002/marc.202000557.
- [182] S. Guragain, B. P. Bastakoti, V. Malgras, K. Nakashima, Y. Yamauchi, *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21*, 13164, Digital Object Identifier: 10.1002/chem.201501101.
- [183] P. Schattling, F. D. Jochum, P. Theato, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 25, Digital Object Identifier: 10.1039/c3py00880k.
- [184] Z.-Q. Cao, G.-J. Wang, *The Chemical Record* **2016**, *16*, 1398, Digital Object Identifier: 10.1002/tcr.201500281.
- [185] D. Roy, W. L. A. Brooks, B. S. Sumerlin, *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 7214, Digital Object Identifier: 10.1039/c3cs35499g.
- [186] P. Flemming, A. S. Münch, A. Fery, P. Uhlmann, *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2021**, *17*, 2123, Digital Object Identifier: 10.3762/bjoc.17.138.
- [187] C. G. Schäfer, D. A. Smolin, G. P. Hellmann, M. Gallei, *Langmuir* **2013**, *29*, 11275, Digital Object Identifier: 10.1021/la4023695.
- [188] M. Biron, "8 - Thermal Properties", in *Material Selection for Thermoplastic Parts*, M. Biron, Ed., William Andrew Publishing, Oxford, 2016, p. 339.
- [189] P. J. Flory, *The Journal of Chemical Physics* **1949**, *17*, 303, Digital Object Identifier: 10.1063/1.1747243.
- [190] A. S. Hoffman, *Artificial Organs* **1995**, *19*, 458, Digital Object Identifier: 10.1111/j.1525-1594.1995.tb02359.x.
- [191] C. Zhao, Z. Ma, X. X. Zhu, *Progress in Polymer Science* **2019**, *90*, 269, Digital Object Identifier: 10.1016/j.progpolymsci.2019.01.001.
- [192] V. Aseyev, H. Tenhu, F. M. Winnik, "Non-ionic Thermoresponsive Polymers in Water", Springer Berlin Heidelberg, 2010, p. 29.
- [193] J. Seuring, S. Agarwal, *Macromolecular Rapid Communications* **2012**, *33*, 1898, Digital Object Identifier: 10.1002/marc.201200433.
- [194] M. Inoue, T. Hayashi, S. Hikiri, M. Ikeguchi, M. Kinoshita, *Journal of Molecular Liquids* **2019**, *292*, 111374, Digital Object Identifier: 10.1016/j.molliq.2019.111374.
- [195] R. Pelton, *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, *348*, 673, Digital Object Identifier: 10.1016/j.jcis.2010.05.034.

- [196] M. Nichifor, X. X. Zhu, *Polymer* **2003**, *44*, 3053, Digital Object Identifier: 10.1016/S0032-3861(03)00184-8.
- [197] A. Koochaki, M. R. Moghbeli, S. Javan Nikkhah, *Current Applied Physics* **2018**, *18*, 1313, Digital Object Identifier: 10.1016/j.cap.2018.07.011.
- [198] X. Wang, X. Qiu, C. Wu, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2972, Digital Object Identifier: 10.1021/ma971873p.
- [199] H. Cheng, L. Shen, C. Wu, *Macromolecules* **2006**, *39*, 2325, Digital Object Identifier: 10.1021/ma052561m.
- [200] Y. Maeda, T. Nakamura, I. Ikeda, *Macromolecules* **2002**, *35*, 10172, Digital Object Identifier: 10.1021/ma020945w.
- [201] H. Yim, M. S. Kent, S. Mendez, G. P. Lopez, S. Satija, Y. Seo, *Macromolecules* **2006**, *39*, 3420, Digital Object Identifier: 10.1021/ma0520949.
- [202] R. R. Bhat, M. R. Tomlinson, T. Wu, J. Genzer, "Surface-Grafted Polymer Gradients: Formation, Characterization, and Applications", Springer-Verlag, 2005, p. 51.
- [203] C. M. Papadakis, B.-J. Niebuur, A. Schulte, *Langmuir* **2024**, *40*, 1, Digital Object Identifier: 10.1021/acs.langmuir.3c02398.
- [204] A. Halperin, M. Kröger, F. M. Winnik, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 15342, Digital Object Identifier: 10.1002/anie.201506663.
- [205] A. Kolberg, C. Wenzel, K. Hackenstrass, R. Schwarzl, C. Rüttiger, T. Hugel, M. Gallei, R. R. Netz, B. N. Balzer, *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141*, 11603, Digital Object Identifier: 10.1021/jacs.9b04383.
- [206] B. Pang, Y. Yu, W. Zhang, *Macromolecular Rapid Communications* **2021**, *42*, 2100504, Digital Object Identifier: 10.1002/marc.202100504.
- [207] Y. Stetsyshyn, J. Raczkowska, K. Harhay, K. Gajos, Y. Melnyk, P. Dąbczyński, T. Shevtsova, A. Budkowski, *Colloid and Polymer Science* **2021**, *299*, 363, Digital Object Identifier: 10.1007/s00396-020-04750-0.
- [208] M. Hruby, S. K. Filippov, J. Panek, M. Novakova, H. Mackova, J. Kucka, D. Vetvicka, K. Ulbrich, *Macromolecular Bioscience* **2010**, *10*, 916, Digital Object Identifier: 10.1002/mabi.201000034.
- [209] N. A. Cortez-Lemus, A. Licea-Claverie, *Progress in Polymer Science* **2016**, *53*, 1, Digital Object Identifier: 10.1016/j.progpolymsci.2015.08.001.
- [210] Q. Zheng, C. Xu, Z. Jiang, M. Zhu, C. Chen, F. Fu, *Front Chem* **2021**, *9*, 650358, Digital Object Identifier: 10.3389/fchem.2021.650358.
- [211] S. Jiang, F. Liu, A. Lerch, L. Ionov, S. Agarwal, *Advanced Materials* **2015**, *27*, 4865, Digital Object Identifier: 10.1002/adma.201502133.
- [212] J. H. Kang, J. H. Moon, S. K. Lee, S. G. Park, S. G. Jang, S. Yang, S. M. Yang, *Advanced Materials* **2008**, *20*, 3061, Digital Object Identifier,
- [213] M. A. C. Stuart, W. T. S. Huck, J. Genzer, M. Müller, C. Ober, M. Stamm, G. B. Sukhorukov, I. Szleifer, V. V. Tsukruk, M. Urban, F. Winnik, S. Zauscher, I. Luzinov, S. Minko, *Nature Materials* **2010**, *9*, 101, Digital Object Identifier: 10.1038/nmat2614.
- [214] Y. Lu, S. Proch, M. Schrunner, M. Drechsler, R. Kempe, M. Ballauff, *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 3955, Digital Object Identifier: 10.1039/b822673n.
- [215] A. Gandhi, A. Paul, S. O. Sen, K. K. Sen, *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences* **2015**, *10*, 99, Digital Object Identifier: 10.1016/j.ajps.2014.08.010.
- [216] M. T. Calejo, S. A. Sande, B. Nyström, *Expert Opinion on Drug Delivery* **2013**, *10*, 1669, Digital Object Identifier: 10.1517/17425247.2013.846906.

- [217] M. A. Ward, T. K. Georgiou, *Polymers* **2011**, 3, 1215, Digital Object Identifier: 10.3390/polym3031215.
- [218] N. Vanparijs, L. Nuhn, B. G. De Geest, *Chemical Society Reviews* **2017**, 46, 1193, Digital Object Identifier: 10.1039/c6cs00748a.
- [219] W. Zhang, N. Liu, Q. Zhang, R. Qu, Y. Liu, X. Li, Y. Wei, L. Feng, L. Jiang, *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, 57, 5740, Digital Object Identifier: 10.1002/anie.201801736.
- [220] D. Menne, F. Pitsch, J. E. Wong, A. Pich, M. Wessling, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, 53, 5706, Digital Object Identifier: 10.1002/anie.201400316.
- [221] B. P. Tripathi, N. C. Dubey, F. Simon, M. Stamm, *RSC Adv.* **2014**, 4, 34073, Digital Object Identifier: 10.1039/c4ra03485f.
- [222] S. Frost, M. Ulbricht, *Journal of Membrane Science* **2013**, 448, 1, Digital Object Identifier: 10.1016/j.memsci.2013.07.036.
- [223] K. Pan, R. Ren, Y. Dan, B. Cao, *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, 122, 2047, Digital Object Identifier: 10.1002/app.34265.
- [224] L. Miao, Y. Tu, Y. Yang, S. Lin, J. Hu, M. Zhang, Y. Li, F. Li, Y. Mo, *Chemistry – A European Journal* **2017**, 23, 7737, Digital Object Identifier: 10.1002/chem.201605263.
- [225] Z. Yi, L.-P. Zhu, Y.-Y. Xu, X.-L. Li, J.-Z. Yu, B.-K. Zhu, *Journal of Membrane Science* **2010**, 364, 34, Digital Object Identifier: 10.1016/j.memsci.2010.07.045.
- [226] J.-Y. Choi, T. Yun, S.-Y. Kwak, *Journal of Membrane Science* **2018**, 554, 117, Digital Object Identifier: 10.1016/j.memsci.2018.02.060.
- [227] J. Cai, S. Zhou, Y. Zhao, A. Xue, Y. Zhang, M. Li, W. Xing, *RSC Advances* **2016**, 6, 62186, Digital Object Identifier: 10.1039/c6ra12807f.
- [228] F. Schacher, M. Ulbricht, A. H. E. Müller, *Advanced Functional Materials* **2009**, 19, 1040, Digital Object Identifier: 10.1002/adfm.200801457.
- [229] Y. Tang, K. Ito, L. Hong, T. Ishizone, H. Yokoyama, *Macromolecules* **2016**, 49, 7886, Digital Object Identifier: 10.1021/acs.macromol.6b01665.
- [230] M. Mocan, J. De Groot, A. H. Hofman, H. M. Van Der Kooij, K. Loos, W. M. De Vos, M. Kamperman, *Polymer Chemistry* **2017**, 8, 2235, Digital Object Identifier: 10.1039/c7py00023e.
- [231] J. Yin, B. Deng, *Journal of Membrane Science* **2015**, 479, 256, Digital Object Identifier: 10.1016/j.memsci.2014.11.019.
- [232] L. Y. Ng, A. W. Mohammad, C. P. Leo, N. Hilal, *Desalination* **2013**, 308, 15, Digital Object Identifier: 10.1016/j.desal.2010.11.033.
- [233] K. M. Persson, V. Gekas, G. Trägårdh, *Journal of Membrane Science* **1995**, 100, 155, Digital Object Identifier: 10.1016/0376-7388(94)00263-x.
- [234] K. Vanherck, G. Koeckelberghs, I. F. J. Vankelecom, *Progress in Polymer Science* **2013**, 38, 874, Digital Object Identifier: 10.1016/j.progpolymsci.2012.11.001.
- [235] X. Luo, Z. Wang, S. Wu, W. Fang, J. Jin, *Journal of Membrane Science* **2021**, 621, Digital Object Identifier: 10.1016/j.memsci.2020.119002.
- [236] Q. G. Zhang, W. W. Hu, A. M. Zhu, Q. L. Liu, **2013**, 3, 1855, Digital Object Identifier: 10.1039/c2ra21827e.
- [237] S. Y. Yang, J. Park, J. Yoon, M. Ree, S. K. Jang, J. K. Kim, *Advanced Functional Materials* **2008**, 18, 1371, Digital Object Identifier: 10.1002/adfm.200700832.
- [238] W. A. Phillip, R. M. Dorin, J. Werner, E. M. V. Hoek, U. Wiesner, M. Elimelech, *Nano Letters* **2011**, 11, 2892, Digital Object Identifier: 10.1021/nl2013554.
- [239] J. Sierke, A. V. Ellis, *Journal of Membrane Science* **2019**, 581, 362, Digital Object Identifier: 10.1016/j.memsci.2019.03.063.

- [240] S. Rangou, M. Appold, B. Lademann, K. Buhr, V. Filiz, *ACS Macro Letters* **2022**, *11*, 1142, Digital Object Identifier: [10.1021/acsmacrolett.2c00352](https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.2c00352).
- [241] M. Appold, S. Rangou, S. Glass, B. Lademann, V. Filiz, *Adv Sci (Weinh)* **2024**, *n/a*, e2403288, Digital Object Identifier: [10.1002/advs.202403288](https://doi.org/10.1002/advs.202403288).
- [242] G. Dorman, H. Nakamura, A. Pulsipher, G. D. Prestwich, *Chem Rev* **2016**, *116*, 15284, Digital Object Identifier: [10.1021/acs.chemrev.6b00342](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00342).
- [243] S. Dadashi-Silab, S. Doran, Y. Yagci, *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 10212, Digital Object Identifier: [10.1021/acs.chemrev.5b00586](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00586).
- [244] B. Qu, Y. Xu, L. Ding, B. Rånby, *Journal of Polymer Science* **2000**, *38*, 999, Digital Object Identifier: [10.1002/\(sici\)1099-0518\(20000315\)38:6](https://doi.org/10.1002/(sici)1099-0518(20000315)38:6).
- [245] G. Dorman, G. D. Prestwich, *Biochemistry* **1994**, *33*, 5661, Digital Object Identifier: [10.1021/bi00185a001](https://doi.org/10.1021/bi00185a001).
- [246] B. M. Baughman, E. Stennett, R. E. Lipner, A. C. Rudawsky, S. J. Schmidtke, *The Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 8011, Digital Object Identifier: [10.1021/jp810256x](https://doi.org/10.1021/jp810256x).
- [247] Y. Zhao, Y. Dan, *European Polymer Journal* **2007**, *43*, 4541, Digital Object Identifier: [10.1016/j.eurpolymj.2007.07.029](https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.07.029).
- [248] H.-P. Hsieh, J.-P. Liou, Y.-T. Lin, N. Mahindroo, J.-Y. Chang, Y.-N. Yang, S.-S. Chern, U.-K. Tan, C.-W. Chang, T.-W. Chen, C.-H. Lin, Y.-Y. Chang, C.-C. Wang, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2003**, *13*, 101, Digital Object Identifier: [10.1016/S0960-894X\(02\)00850-8](https://doi.org/10.1016/S0960-894X(02)00850-8).
- [249] T. D. Venu, S. Shashikanth, S. A. Khanum, S. Naveen, A. Firdouse, M. A. Sridhar, J. Shashidhara Prasad, *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2007**, *15*, 3505, Digital Object Identifier: [10.1016/j.bmc.2007.02.051](https://doi.org/10.1016/j.bmc.2007.02.051).
- [250] A. Demeter, K. Horváth, K. Böör, L. Molnár, T. Soós, G. Lendvay, *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117*, 10196, Digital Object Identifier: [10.1021/jp406269e](https://doi.org/10.1021/jp406269e).
- [251] W. T. Yang, B. Ranby, *Polymer Bulletin* **1996**, *37*, 89, Digital Object Identifier: [10.1007/bf00313823](https://doi.org/10.1007/bf00313823).
- [252] F. Boscá, M. A. Miranda, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* **1998**, *43*, 1, Digital Object Identifier: [10.1016/S1011-1344\(98\)00062-1](https://doi.org/10.1016/S1011-1344(98)00062-1).
- [253] M. Placzek, M. Dendorfer, B. Przybilla, K.-P. Gilbertz, B. Eberlein, *Acta Dermato-Venereologica* **2012**, *93*, 30, Digital Object Identifier: [10.2340/00015555-1421](https://doi.org/10.2340/00015555-1421).
- [254] C. Merritt, G. W. Scott, A. Gupta, A. Yavrouian, *Chemical Physics Letters* **1980**, *69*, 169, Digital Object Identifier: [10.1016/0009-2614\(80\)80037-6](https://doi.org/10.1016/0009-2614(80)80037-6).
- [255] N. D. Carbone, M. Ene, J. R. Lancaster, J. T. Koberstein, *Macromolecules* **2013**, *46*, 5434, Digital Object Identifier: [10.1021/ma4007347](https://doi.org/10.1021/ma4007347).
- [256] A. Matsumoto, S. Asai, H. Aota, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2000**, *201*, 2735, Digital Object Identifier: [10.1002/1521-3935\(20001201\)201:18<2735::AID-MACP2735>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/1521-3935(20001201)201:18<2735::AID-MACP2735>3.0.CO;2-F).