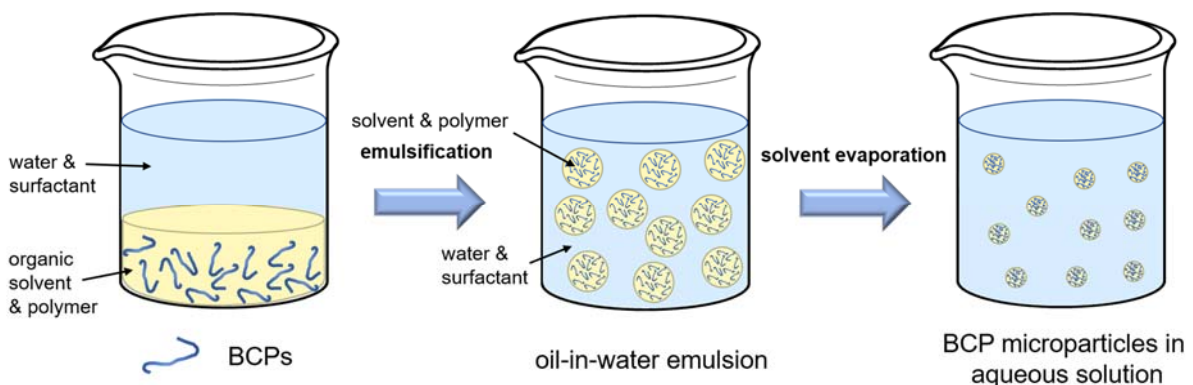


Selbstassemblierung von Blockcopolymeren innerhalb von o/w-Nanoemulsionen

Blockcopolymer sind vielseitige Bausteine für die Selbstassemblierung funktioneller Nanostrukturen in Substanz und Lösung. Diese neigen aufgrund unterschiedlicher chemischer und physikalischer Eigenschaften der einzelnen Blöcke zur Entmischung und bilden klar definierte Strukturen im Größenbereich von 10-100 nm aus. Während Kugeln, Zylinder und Lamellen thermodynamisch bevorzugte Formen sind und häufig beobachtet werden, sind komplexe Nanopartikel aufgrund energetischer Nachteile schwieriger zu realisieren.

Wir nutzen die Eigenschaften der Blockcopolymer und lassen die Mikrophasenseparation innerhalb tensidstabilisierter Öl-in-Wasser-Nanoemulsionströpfchen stattfinden. Dabei bildet das Polymer Strukturen entlang der sphärischen Grenzfläche aus, sobald das organische Lösungsmittel langsam entfernt wird. Nach vollständigem Entfernen des Lösungsmittels resultieren Mikropartikel mit komplexer innerer Morphologie. Die gezielte Vernetzung der Mikrophasen innerhalb des Partikels, ermöglicht es uns bestimmte Struktur motive zu fixieren. Die erneute Dispergierung in organischem Lösungsmittel führt zum Zerfall des Partikels in neuartige Nanobausteine.

Dieser Prozess der sogenannten ‚3D Confinement‘ Assemblierung ermöglicht die Synthese einer Vielzahl komplexer Mikro- und Nanopartikel, die Studien zu Selbstorganisation, Grenzflächenstabilisierung und Kolloidpackung inspirieren und in der Nanomedizin Anwendung finden könnten.



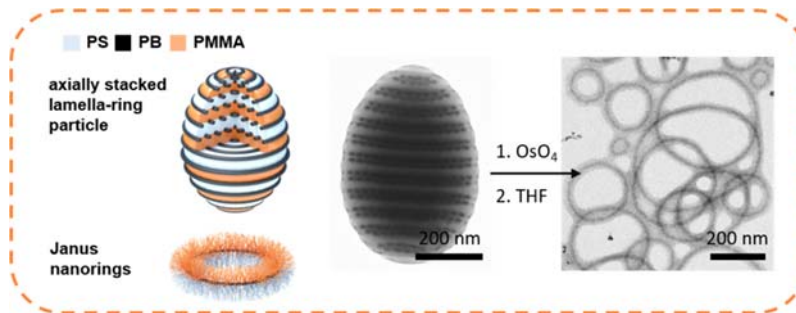
Analytische Methoden und Charakterisierung

Für die Charakterisierung polymerer Mikropartikel ist es unerlässlich verschiedene Analysemethoden zur Strukturaufklärung zu kombinieren.

Die selektive Vernetzung eines Polymerblocks bietet uns neben der Strukturfreisetzung ebenfalls die Möglichkeit, Morphologien innerhalb der Partikel wie auch in den resultierenden Nanostrukturen zu untersuchen. Kovalent gebundenes Osmiumtetroxide führt zur Kontrasterhöhung bei der Messung im Transmissionselektronenmikroskop, sodass einzelne Polymerdomänen identifiziert werden können. Mittels Tomographie wird eine Serie von Bildern bei unterschiedlichen Winkeln aufgenommen und mit spezieller Software rekonstruiert. Dies bietet die Möglichkeit, einzelne Teile innerhalb der Partikel visuell zu trennen und zu analysieren. Aufnahmen im Rasterelektronenmikroskop geben zusätzliche Informationen über die Oberflächenbeschaffenheit. Rasterkraftmessungen wiederum ermöglichen die Erstellung von Höhenprofilen einzelner Nanostrukturen, wodurch Rückschlüsse auf die Raumverteilung innerhalb der Partikel gezogen werden können.

Aktuelle Projekte „3D-Confinement“ Assemblierung

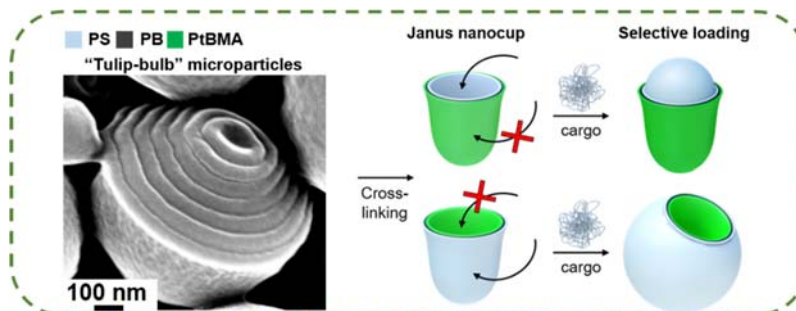
Die Methode der 3D-Confinement Assemblierung ist ein vergleichsweise einfacher, aber vielseitiger Prozess, wodurch eine Reihe von Nanostrukturen generiert werden können. Dabei können deren Eigenschaften und mögliche spätere Anwendung präzise angesteuert werden. Die Skalierbarkeit dieses Vorgangs erlaubt zudem Synthesen mit hoher Ausbeute.



In diesem Projekt wurde gezeigt, dass die Methode der 3D-Confinement Assemblierung von ABC-Triblock-Terpolymeren ein allgemeiner Weg ist, um Janus-Nanoringe in hoher Reinheit zu synthetisieren. Durch Lösungsmittelverdampfung resultierten zunächst Mikropartikel mit definiert

lamellarer Ring-Morphologie, in welchem der Polymerblock PB den inneren Ring bildete, getrennt durch die beiden äußeren PS und PMMA Blöcke. Selektive Vernetzung der PB Domäne führte zur Freilegung einzelner Janus Nanoringe. Diese Janus Nanoringe sind die ersten ihrer Art und erlauben grundlegende Studien zum physikochemischen Verhalten flexibler Polymernanoringe in Lösung, an Grenzflächen und in Bulk. Eine Verringerung des PB-Volumens führt zu Janus-Kugeln und -Stäben, während eine Erhöhung von PB zu perforierten und gefüllten Janus-Scheiben führt.

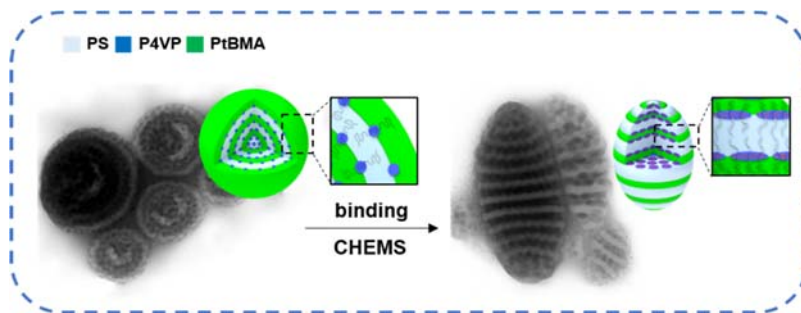
Andrea Steinhaus, Ramzi Chakroun, Markus Müllner, Tai-Lam Nghiem, Marcus Hildebrandt, and André H. Gröschel*, "Confinement Assembly of ABC Triblock Terpolymers for the High-Yield Synthesis of Janus Nanorings", *ACS Nano*, **2019**, doi.org/10.1021/acsnano.8b09546.



Durch Variation der Chemie und Zusammensetzung des ABC Triblock Terpolymers, aber auch durch Anpassung der experimentellen Bedingungen können ungewöhnlich geformte tulpenartige Mikropartikel (SEM, links) synthetisiert werden. Nachdem der innere Polybutadien Block

selektiv vernetzt und das Partikel anschließend in THF dispergiert wurde, konnten die Partikel in zwei Arten von Janus Nanobecher zerlegt werden. Der Begriff „Janus“ beschreibt dabei die Eigenschaft der Nanobecher, die im Inneren andere chemische Eigenschaften aufzuweisen als auf der Außenseite und umgekehrt (rechts). Dies ermöglicht die selektive Beladung einzelner Domänen im Attoliter-Bereich.

Xiaolian Qiang, Andrea Steinhaus, Chen Chen, Ramzi Chakroun, André H. Gröschel*, "Template-Free Synthesis and Selective Filling of Janus Nanocups" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, 7122.



In dieser Studie wurde das ABC Triblock Terpolymer Polystyrol-*b*-poly-4-vinylpyridin-*b*-polytert-butyl methacrylat (PS-*b*-P4VP-*b*-PtBMA) zuerst supramolekular modifiziert und dann über die Methode der ‚3D-Confinement‘ Assemblierung zu Mikro-partikeln umgesetzt. Die Modifizie-

rung erfolgt dabei über die selektive Ausbildung von Wasserstoffbrücken (HB-Donoren) bzw. Halogenbrücken (XB-Donoren) zum P4VP Block. Es wurden supramolekulare Additive unterschiedlicher Bindungsstärke eingesetzt, wobei die konzentrische Lamellen-Kugel-Morphologie (links) mit dem stärksten Bindungsadditiv CHEMS in eine axial gestapelte Lamellen-Lamellen-Morphologie (rechts) umgewandelt wurde. Die Partikelgröße stieg aufgrund der starren Natur von CHEMS von 300 nm auf mehrere Mikrometer an.

Giada Quintieri, Marco Saccone, Matthias Spengler, Michael Giese* and André H. Gröschel*, “Supramolecular Modification of ABC Triblock Terpolymers in Confinement Assembly”, *Nanomaterials*, **2018**, *8*, 1029.

Weitere Quellen:

Steinhaus, A.; Srivastva, D.; Nikoubashman, A; Gröschel, A. H.; *Polymers* **2019**, revised.

Qiang, X.; Gröschel, A. H.; *Israel J. Chem.* **2019**, doi.org/10.1002/ijch.201900044.

Steinhaus, A.; Müllner, M.; *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, *19*, 1800177.

Löbbling, T. I.; Müller, A. H. E.; *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12097.

Klinger, D.; Hawker, C. J.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1.

Schacher, F. H.; Rupar, P. A.; Manners, I.; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8020.

Gröschel, A. H.; Müller, A. H. E.; *Nanoscale* **2015**, *7*, 11841.

Gobius du Sart, G.; ten Brinke, G.; Loos, K.; *Macromolecules* **2008**, *41*, 6393.

Gobius du Sart, G.; Loos, K.; ten Brinke, G.; *Macromolecules* **2010**, *43*, 2970.

Fredrickson, G. H.; Hawker, C. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6649.

Jeon, S.-J.; Yang, S.-M.; *Adv. Materials* **2008**, *20*, 4103.

Xu, J.; Zhu, J.; *Macromolecules* **2015**, *48*, 2628.