

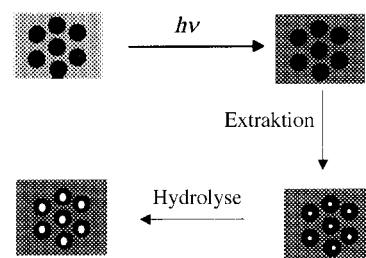
Synthese und Eigenschaften nanoporöser Triblock-Copolymer-Membranen **

Guojun Liu,* Jianfu Ding und Sean Stewart

In Block-Copolymeren besteht die Polymerkette abschnittsweise aus jeweils einem Monomer, wobei diese homogenen Bereiche Blöcke bilden. Block-Copolymere aus drei Monomeren (Triblock-Copolymere) lassen sich mit der allgemeinen Formel $(A)_n(B)_m(C)_l$ beschreiben, wobei die Indices die Zahl der Monomere von A, B und C in einer Sequenz sind. Die unterschiedlichen Blöcke sind in der Regel inkompatibel und entmischen sich. Die entstehenden Domänen weisen charakteristische Formen auf. Von Diblock-Copolymeren, den einfachsten Block-Copolymeren, ist bekannt, daß die Form einer Domäne im Entmischungsgleichgewicht nur von der Zusammensetzung des Copolymers abhängt, die Beziehung zwischen Domänenform und -zusammensetzung ist gut verstanden.^[1] Die Morphologien von Triblock-Copolymeren sind wesentlich komplexer und werden von zwei unabhängigen Zusammensetzungsvariablen, der Abfolge der Blöcke und den Grenzflächenspannungen zwischen den Blöcken bestimmt. Die Domänen der in der geringsten Menge vorhandenen Komponente eines Triblock-Copolymers können als Kugeln,^[2, 3] Zylinder,^[3–9] Hanteln^[10] oder Schichten^[2, 3, 6] vorliegen. Die Zylinder können gestreckt^[3–6] oder als Schleifen^[6, 7] oder Spiralen^[7] vorliegen; sie können darüber hinaus gekrümmt und miteinander verknüpft sein.^[8, 9] Die Größe der Domänen dieser in der geringsten Menge vorhandenen Komponente kann durch die Variation der molaren Masse seiner Blöcke sehr genau festgelegt werden, auch können die Domänen regelmäßig gepackt sein. Filme aus Block-Copolymeren sind daher ideale Ausgangsmaterialien für Membranen mit nanometergroßen Kanälen (Nanokanälen). An Diblock-Copolymer-Filmen wurde gezeigt,^[11–14] daß bei der vollständigen^[11, 12] oder teilweisen Zersetzung^[13, 14] der zylindrischen Domänen eines Blocks Nanokanäle entstehen.

Wir berichten hier über die Bildung von dünnen Filmen mit Nanokanälen aus dem Triblock-Copolymer Polyisopren-*block*-poly(2-cinnamoyl-ethylmethacrylat)-*block*-poly(*tert*-butylacrylat) (PI-*b*-PCEMA-*b*-PrBA) **1**. Das Polymer besteht aus 3.7×10^2 Isopren-, 4.2×10^2 Cinnamoyl-ethylmethacrylat-(CEMA)- und 5.5×10^2 *tert*-Butylacrylat(*t*BA)-Monomeren. Zehn Gewichtsteile dieses Triblock-Copolymers wurden mit einem Teil eines Homopolymers PrBA (HPrBA) mit ca. 1.0×10^2 *t*BA-Monomeren gemischt. Bei diesem Verhältnis bilden der PrBA-Block des Copolymers und HPrBA offensichtlich eine neue, kontinuierliche Phase in der PI-*b*-PCEMA-Matrix (Schema 1). Der PCEMA-Block wurde danach durch UV-

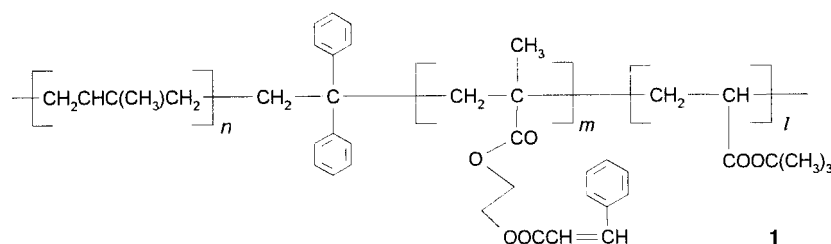
Bestrahlung quervernetzt. Membranen wurden anschließend



Schema 1. Strategie zur Herstellung nanoporöser Membranen. PrBA- und HPrBA-Domänen (schwarze Kreise) bilden in diesem System keine hexagonal gepackten Zylinder, die Querschnittsansicht der hexagonalen Anordnung wurde nur der Einfachheit halber gewählt. UV-Licht führt zur Vernetzung der PCEMA-Domänen in der PI-*b*-PCEMA-Matrix (graues Rechteck). Die Extraktion von HPrBA aus den PrBA/HPrBA-Domänen führt zu Membranen mit Nanokanälen (weiße Punkte). Größere Nanokanäle (weiße Kreise) entstehen durch HPrBA-Extraktion und Entfernung der *t*Bu-Gruppen aus dem PrBA-Block.

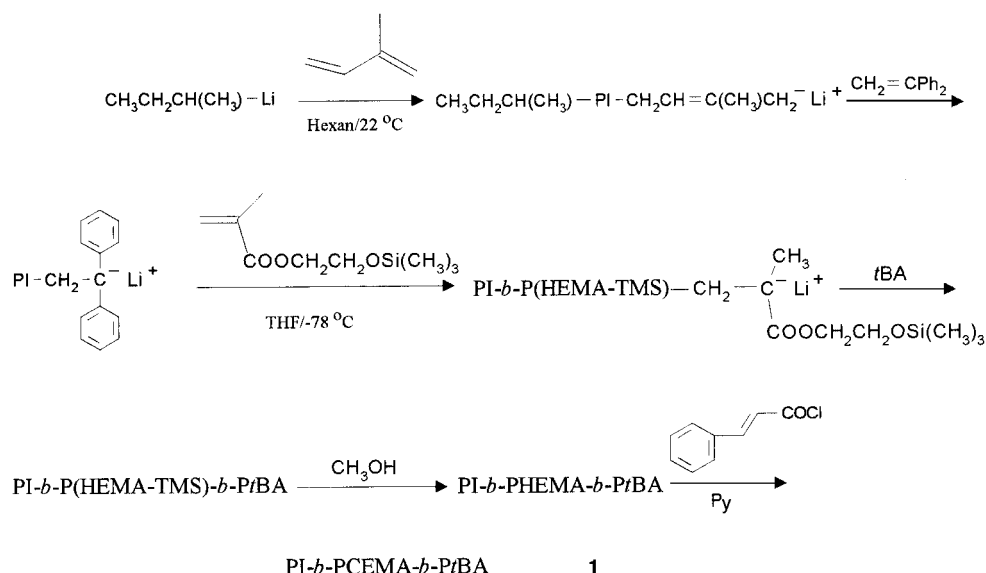
aus gegossenen Polymerfilmen durch die Extraktion von HPrBA mit CH_2Cl_2 und nicht durch traditionellen Blockabbau erhalten. Diese Membranen hatten Gaspermeabilitätskonstanten, die etwa sechs Größenordnungen größer waren als die von Polyethylenfilmen niedriger Dichte. Membranen mit noch größerer Gasdurchlässigkeit wurden durch Extraktion von HPrBA und Abspaltung der *tert*-Butylgruppen aus dem PrBA-Block erhalten (Schema 1).

Die Polymervorstufe von **1**, PI-*b*-P(TMS-HEMA)-*b*-PrBA (TMS = Trimethylsilyl, HEMA = 2-Hydroxyethylmethacrylat), wurde mit einer Kombination von Verfahren hergestellt, mit denen wir bereits PI-*b*-P(TMS-HEMA)-^[15, 16] und P(TMS-HEMA)-*b*-PrBA^[13, 14, 17] synthetisiert haben. Der genaue Reaktionsverlauf ist in Schema 2 wiedergegeben. Isopren wurde bei Raumtemperatur in wasserfreiem Hexan mit *sec*-Butyllithium als Initiator zwei Tage polymerisiert. Die anderen beiden Blöcke wurden nacheinander durch Polymerisation bei -78°C in THF/Hexan aufgebaut. Die Polyisopren-Anionen waren zuvor am Ende mit der sterisch stärker gehinderten 1,1-Diphenylethylgruppe versehen worden, um Nebenreaktionen zwischen dem Polymerisationsinitiator und HEMA-TMS zu unterdrücken. Die Trimethylsilylgruppe wurde dann mit ca. 20proz. wäßrigem Methanol hydrolytisch abgespalten, wobei PI-*b*-PHEMA-*b*-PrBA erhalten wurde. Die Cinnamoylgruppen wurden anschließend durch Umsetzung mit *trans*-Cinnamoylchlorid im Überschuß in Pyridin eingeführt. Die Polydispersitätsindizes des Isopren-Blocks



[*] Prof. G. Liu, Dr. J. Ding, S. Stewart
Department of Chemistry, University of Calgary
2500 University Drive, NW, Calgary, AB, T2N 1N4 (Kanada)
Fax: (+1) 403-289-9488
E-mail: gliu@acs.ucalgary.ca

[**] Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund, verwaltet von der American Chemical Society, gefördert. S.S. dankt dem Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada für ein Stipendium und der University of Calgary für eine Assistentenstelle.



Schema 2. Synthese des Triblock-Copolymers **1**. Py = Pyridin.

und des Triblock-Copolymers betragen 1.05 bzw. 1.16. Die molare Masse des PI-Blocks betrug $2.5 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ (Lichtstreuungsmessung), was 3.7×10^2 Isoprenwiederholungseinheiten entspricht. Das NMR-spektroskopisch bestimmte Verhältnis der Zahl der Isopren-, CEMA- und *t*BA-Monomere war 1.00:1.14:1.49, daraus resultieren für die Zahl der CEMA- und *t*BA-Wiederholungseinheiten Werte von 4.2×10^2 bzw. 5.5×10^2 .

20–50 µm dicke Polymerfilme wurden durch Gießen einer Lösung eines **1**/HP*t*BA-Gemischs in Toluol (20 Gew.-%) auf Glasscheiben gewonnen. Die Filme wurden 2 h bei Raumtemperatur und ca. 5 h bei 70 °C getrocknet und dann 1 d bei 100 °C getempert. Die farblosen Filme wurden 20 min in Methanol eingeweicht und dann mit einer Rasierklinge vom Glas abgeschält. Aus den Dichten von PI, PCEMA,^[18] und P*t*BA^[19] von 0.91, 1.25 und 1.00 g cm⁻³ ergeben sich Volumenanteile von 0.13, 0.43 bzw. 0.44 in der **1**/HP*t*BA-Mischung.

Für Transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Untersuchungen wurde ein kleines Stück dieses Films in ein Epoxidharz eingebettet und das Harz 14 h bei 60 °C gehärtet. Mit einem Mikrotom wurden 50 nm dicke Scheiben abgeschnitten und vor der Untersuchung mit einem Hitachi-7000-Transmissionselektronenmikroskop (100 kV) 14 h mit OsO₄-Dampf eingefärbt.

Abbildung 1 oben zeigt die Aufnahme einer typischen Scheibe, die durch einen Schnitt etwa parallel zur Filmebene erhalten wurde. Durch die Einfärbung mit OsO₄ erscheinen PI und PCEMA hier beide als dunkle sowie als graue Dömanen, die hier nicht gut unterscheidbar sind, die hellen Regionen entsprechen P*t*BA/HP*t*BA-Domänen. Es hat eindeutig keine makroskopische Phasentrennung von P*t*BA/HP*t*BA stattgefunden. Diese innige Vermischung zwischen HP*t*BA und dem P*t*BA-Block war zu erwarten, weil die molare Masse von HP*t*BA viel niedriger als die von P*t*BA ist.^[1] Die Form der P*t*BA/HP*t*BA-Domänen scheint sich von Stelle zu Stelle zu ändern, typisch sind gemäß der TEM-Aufnahmen Kreise (von denen einer durch einen kurzen Pfeil markiert ist) und gekrümmte Streifen (lange Pfeile). P*t*BA bildet also

wahrscheinlich miteinander verknüpfte, gekrümmte Zylinder in der PI-*b*-PCEMA-Matrix. Das Erscheinungsbild der Zylinder kann je nach ihrer Orientierung relativ zum Elektronenstrahl anders ausfallen.

Abbildung 1 unten zeigt die Aufnahme einer Scheibe, die entlang einer gegen die Filmebene um ca. 30° geneigten Ebene geschnitten wurde. Hier treten mehr gekrümmte, helle Streifen auf. Die Morphologie an der Phasengrenze Luft/Polymer (gekennzeichnet durch einen Stern) scheint der im Inneren des

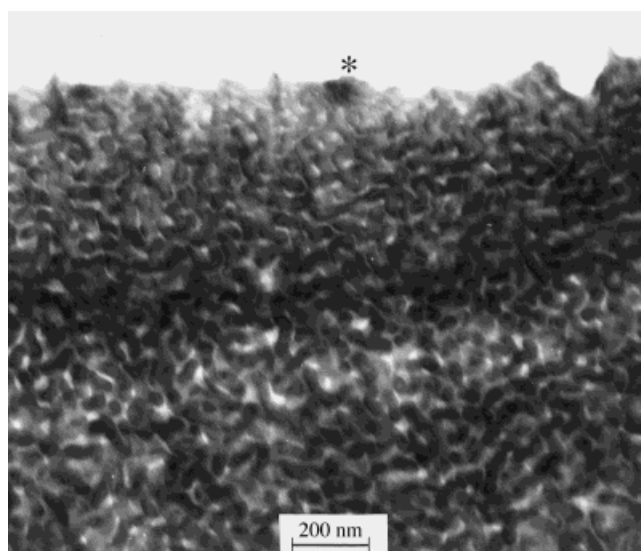
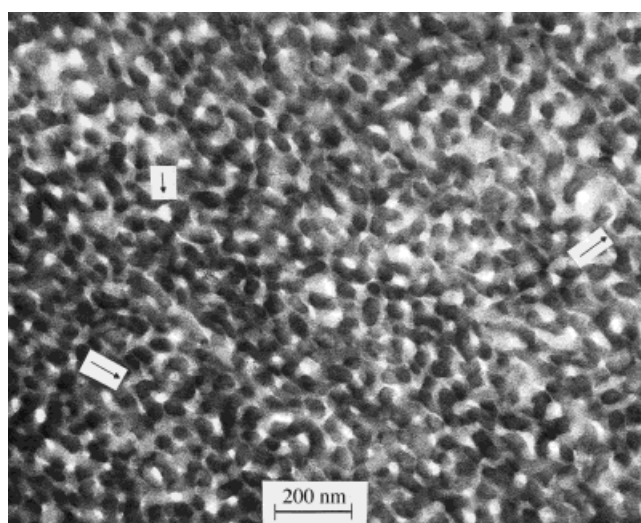


Abbildung 1. TEM-Aufnahme von 50 nm dicken **1**/HP*t*BA-Filmen nach Einfärbung mit OsO₄. Dünnschnitt ungefähr parallel zur Filmebene (oben; einige P*t*BA-Domänen sind durch Pfeile gekennzeichnet) sowie Schnitt entlang einer um ca. 30° gegen die Filmebene geneigten Ebene (unten; die Luft/Polymer-Grenzfläche ist durch einen Stern gekennzeichnet).

Materials zu ähneln. Die Muster in den TEM-Aufnahmen unterscheiden sich von denen anderer Triblock-Copolymere, ähneln aber denen von Diblock-Copolymeren mit kreisförmiger Morphologie.^[1] Obwohl die genaue Morphologie der Proben noch geklärt werden muß, ist eine kontinuierliche PtBA/HPtBA-Domäne bei einem Volumenanteil von 0.44 plausibel.

Die gegossenen Filme wurden 10 min auf jeder Seite mit UV-Licht bestrahlt (500-W-Quecksilberdampflampe, 310-nm-Kantenfilter). Dadurch wurden die PCMA-Doppelbindungen gemäß FT-IR-Spektrum zu ca. 40% vernetzt. HPtBA wurde dann durch Einweichen der Filme in CH₂Cl₂ (3 d) extrahiert. Das Lösungsmittel wurde nach und nach durch Methanol ersetzt, anschließend wurden die Filme entnommen und bei Raumtemperatur getrocknet. Da sich die Filme in CH₂Cl₂ nicht auflösen, bildet PCMA bei einem Volumenanteil von 0.43 offenbar ebenfalls ein kontinuierliches Gerüst. Das Herauslösen von HPtBA war qualitativ bereits an der Trübung der extrahierten Filme erkennbar. Deutlichere Hinweise für die Bildung von Nanoporen lieferte die TEM-Analyse der Feinschnitte.

Abbildung 2 zeigt die TEM-Aufnahme einer Scheibe mit Nanokanälen, die aus den PtBA/HPtBA-Domänen durch HPtBA-Extraktion und Entfernung der *tert*-Butylgruppen entstanden sind. An der Stelle der hellen Ovale befinden sich die Kanäle, die teilweise (Pfeile) nicht senkrecht zur Filmebene verlaufen. Die Änderung des Kontrasts um die hellen Ovale spricht vielmehr für einen gekrümmten Verlauf. Helle, gekrümmte Streifen sind in Abbildung 2 nicht vorhanden. Da diese in anderen Aufnahmen zu sehen waren, ist ihre Abwesenheit möglicherweise auf die Schnitttrichtung bei dieser Scheibe zurückzuführen.

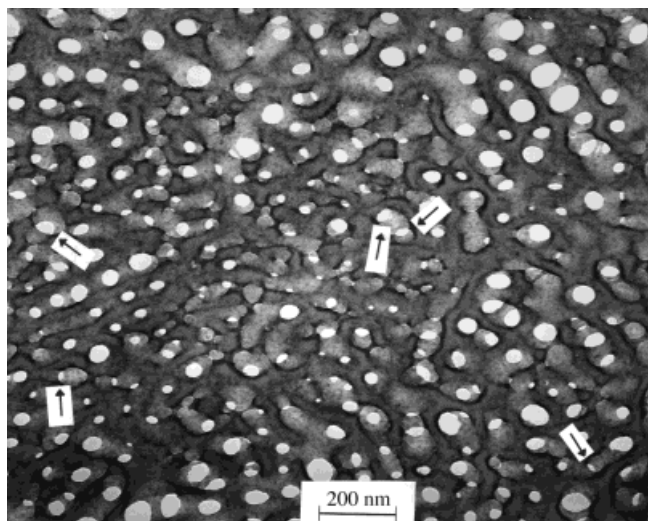
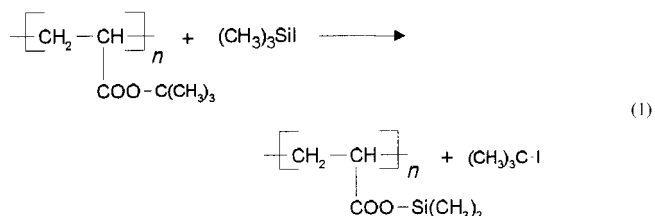


Abbildung 2. TEM-Aufnahme von einem 50 nm dicken 1/HPtBA-Film nach HPtBA-Extraktion und Entfernung der *tert*-Butylgruppen (nicht angefärbte Probe). Die hellen Kreise stellen Löcher mit einer Polymerdichte nahe null dar. Einige gekrümmte Kanäle sind durch Pfeile gekennzeichnet.

Die gleichzeitige Entfernung von HPtBA und den *tert*-Butylgruppen aus dem PtBA-Block wurde durch zweiwöchiges Einweichen der Filme in 0.10 M (CH₃)₃SiI-Lösung in CH₂Cl₂ erreicht. Dabei werden die *tert*-Ester zu TMS-Estern umgesetzt [Gl. (1)]. Die TMS-Gruppen wurden dann mit



Methanol/Wasser (95/5) quantitativ abgespalten, dabei bilden sich in den Nanokanälen Polyacrylsäure(PAA)-Ketten.^[13, 14] Die quantitative Spaltung der *tert*-Ester wurde durch Vergleich der FT-IR-Spektren vor und nach der Hydrolyse bestätigt.

Für Gasdurchlässigkeits tests wurden Membranen mit einer typischen Dicke von 25–50 µm zwischen den Schenkeln eines U-Rohrs eingeklemmt. Eine Druckdifferenz (Δp) von ca. 1.96×10^3 Pa zwischen den beiden Seiten wurde eingestellt. Aus der Dicke l , der Fläche A der Membran und der Permeationsgeschwindigkeit F (Tabelle 1) wurde gemäß Gleichung (2) die Gaspermeabilitätskonstante P ermittelt.

$$P = \frac{Fl}{A\Delta p} \quad (2)$$

Tabelle 1. Permeationsgeschwindigkeit F [cm³s⁻¹] einiger Gase durch zwei unterschiedliche Membranen bei 22 °C.

H ₂	N ₂	O ₂	Ar	CO ₂
Membran ohne HPtBA, $A = 0.071$ cm ² , $l = 2.0 \times 10^{-3}$ cm				
0.0350	0.0125	0.0112	0.0093	0.0076
Membran ohne <i>tert</i> -Bu-Gruppen, $A = 0.049$ cm ² , $l = 2.5 \times 10^{-3}$ cm				
0.0248	0.0123	0.0111	0.0082	0.0135

Abbildung 3 gibt die Abhängigkeit von P von der Quadratwurzel der molaren Massen M unterschiedlicher Gase für die Membranen nach HPtBA- sowie nach HPtBA- und *tert*-Bu-Gruppen-Entfernung wieder. Die Gaspermeabilitätskonstanten liegen in der Größenordnung von 10^{-7} cm²s⁻¹Pa⁻¹ und damit ca. sechs Größenordnungen höher als bei Polyethylen niedriger Dichte.^[20] Die hohe Gasdurchlässigkeit beweist die Porosität der Filme.

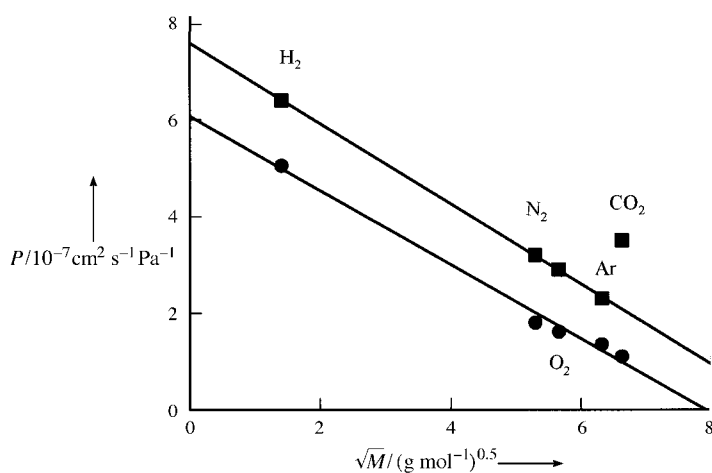


Abbildung 3. Abhängigkeit der Permeabilitätskonstante P unterschiedlicher Gase für den Durchtritt durch Membranen nach HPtBA- (●) und nach *tert*-Bu-Gruppen-Entfernung (■) von der Quadratwurzel der molaren Masse der Gase.

Wir untersuchten auch die Wasserdurchlässigkeit der Membranen, indem wir die beiden Schenkel des U-Rohrs bis zu unterschiedlichen Höhen mit Wasser füllten. Ein Wasserdurchtritt fand, unabhängig von der Ionenstärke oder vom pH-Wert, anscheinend nicht statt. Angesichts des hydrophoben Charakters der Kanäle nach der Entfernung von HPtBA und der infolgedessen schweren Benetzbarkeit ist das nicht überraschend. Die mangelnde Wasserdurchlässigkeit ist erstaunlicher für die Membranen, aus denen die *tert*-Butylgruppen entfernt worden waren, weil die Nanokanäle mit PAA-Ketten hydrophil sind. Möglicherweise sind diese Nanokanäle innerhalb eines Kornes (das eine Größe von einigen Mikrometern aufweisen kann) kontinuierlich und enden an dessen Grenzen. Als Korn wird hier ein Volumenelement verstanden, in dem die unterschiedlichen Polymerdomänen, ähnlich wie in einem Einkristall, regelmäßig gepackt sind und die gleiche Orientierung aufweisen. Von Korn zu Korn kann sich die Orientierung der Domänen dagegen ändern. Die Korngrenzen können sehr schmal sein, während Gasmoleküle sie mit Leichtigkeit passieren können, ist ein Wasserdurchtritt nicht möglich. Dieses Modell wird durch den Befund gestützt, daß *t*Bu-Gruppen-freie, wesentlich dünnere Membranen (z. B. 2 µm) wasserdurchlässig sind.

Die Gaspermeabilitätskonstanten sind größer für Membranen, aus denen die *tert*-Butylgruppen entfernt wurden. Wir erklären dies mit den nach der Entfernung der *t*Bu-Gruppen des PtBA-Blocks größeren Kanälen und dem größeren Porenvolumenanteil. Die lineare Abnahme von P mit steigendem Wert für \sqrt{M} weist auf eine Knudsen-Strömung^[21] der Gasmoleküle durch die Nanokanäle ohne spezifische Wechselwirkungen mit den Kanalwänden hin. Die einzige Ausnahme hiervon ist die Wanderung von CO₂-Molekülen durch die Membranen, deren *t*Bu-Gruppen entfernt wurden. Diese Anomalie ist reproduzierbar und deutet auf Wechselwirkungen zwischen den Kanalwänden und CO₂ hin. Die Membranen ohne *t*Bu-Gruppen waren allerdings nicht sofort nach ihrer Herstellung, sondern erst nach Tränken mit 0.10 M NaOH-Lösung, Spülen mit Wasser und Trocknung gasdurchlässig. Die Base wandelt PAA in Poly(natriumacrylat) um, und die elektrostatische Kraft zwischen den Polyelektrolytketten weitet dann wahrscheinlich die Kanäle auf. Der genaue Mechanismus dieser spezifischen Wechselwirkung ist unbekannt, muß aber Wechselwirkungen zwischen CO₂ und Poly(natriumacrylat) beinhalten.

Wir haben eine neue Morphologie von Triblock-Copolymeren entdeckt und ein einfaches Verfahren zur Synthese von gas-, aber nicht flüssigkeitsdurchlässigen Membranen vorgestellt. Für Wasserdampf können diese Membranen aber durchlässig sein, in diesem Fall ähnelten sie dann Gore-Tex-Folien. Diese weisen flüssiges Wasser ab, weil die inneren Oberflächen der Kanäle nicht von Wasser benetzt werden. Die Membranen ohne *t*Bu-Gruppen sind wasserabweisend, was vermutlich auf Kanal-Diskontinuitäten an Korngrenzen zurückzuführen ist. Die Methode zur Synthese der Membranen ist allgemein anwendbar und sollte in vielen anderen Systemen von Nutzen sein. Gegenwärtig untersuchen, wie sich die Größe der Nanokanäle auf die Gasdurchlässigkeit auswirkt.

Eingegangen am 7. September 1998 [Z12389]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 835–838

Stichwörter: Membranen • Nanostrukturen • Polymere

- [1] Übersichten zur Morphologie von Diblock-Copolymeren: a) H. Hasegawa, T. Hashimoto in *Comprehensive Polymer Science*, 2nd Suppl. (Hrsg.: G. Allen, S. L. Aggarwal, S. Russo), Pergamon, London, **1996**, S. 497–539; b) A. K. Khandpur, S. Förster, F. S. Bates, I. W. Hamley, A. J. Ryan, W. Bras, K. Almdal, K. Mortensen, *Macromolecules* **1995**, 28, 8796.
- [2] M. Shibayama, H. Hasegawa, T. Hashimoto, H. Kawai, *Macromolecules* **1992**, 25, 274.
- [3] Y. Mogi, H. Kotsuji, Y. Kaneko, K. Mori, Y. Matsushita, I. Noda, *Macromolecules* **1992**, 25, 5408.
- [4] U. Breiner, U. Krappe, V. Abetz, R. Stadler, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, 1051.
- [5] S. P. Gido, D. W. Schwark, E. L. Thomas, *Macromolecules* **1993**, 26, 2636.
- [6] C. Auschra, R. Stadler, *Macromolecules* **1993**, 26, 2171.
- [7] U. Krappe, R. Stadler, I. Voigt-Martin, *Macromolecules* **1995**, 28, 4558.
- [8] Y. Mogi, K. Mori, Y. Matsushita, I. Noda, *Macromolecules* **1992**, 25, 5412.
- [9] Y. Matsushita, M. Tamura, I. Noda, *Macromolecules* **1994**, 27, 3680.
- [10] U. Breiner, U. Krappe, E. L. Thomas, R. Stadler, *Macromolecules* **1998**, 31, 135.
- [11] J.-S. Lee, A. Hirao, S. Nakahama, *Macromolecules* **1988**, 21, 276.
- [12] T. Hashimoto, K. Tsutsumi, Y. Funaki, *Langmuir* **1997**, 13, 6869.
- [13] G. Liu, J. Ding, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 69.
- [14] G. Liu, J. Ding, A. Guo, M. Herfort, D. Bazett-Jones, *Macromolecules* **1997**, 30, 1851.
- [15] J. Ding, G. Liu, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 537.
- [16] J. Ding, G. Liu, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 6107.
- [17] F. Henselwood, G. Liu, *Macromolecules* **1997**, 30, 488.
- [18] G. Liu, J. Ding, T. Hashimoto, K. Saijo, F. M. Winnik, S. Nigam, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
- [19] D. W. Van Krevelen, *Properties of Polymers*, 3. Aufl., Elsevier Science, Amsterdam, **1990**.
- [20] J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 3. Aufl., Wiley, New York, **1989**.
- [21] Siehe z. B. I. N. Levine, *Physical Chemistry*, 4. Aufl., McGraw-Hill, New York, **1995**.

Dodecaindan (*t*Bu₃Si)₈In₁₂ – eine Verbindung mit einem In₁₂-Deltapolyeder-Gerüst**

Nils Wiberg,* Thomas Blank, Heinrich Nöth und Werner Ponikwar

Professor Helmut Werner zum 65. Geburtstag gewidmet

Wie wir kürzlich berichteten, führt die Thermolyse von Tetrasupersilyldialan R₂^{*}Al–AlR₂^{*} („Supersilyl“ R^{*} = Tri-*tert*-butylsilyl) in Heptan bei 100 °C auf dem Wege über das

[*] Prof. Dr. N. Wiberg, Dipl.-Chem. T. Blank, Prof. Dr. H. Nöth, Dipl.-Chem. W. Ponikwar
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-80333 München
Fax: (+49)89-5902-578
E-mail: Niw@anorg.chemie.uni-muenchen.de

[**] Verbindungen des Siliciums, 125. Mitteilung; Supersilylverbindungen der Triele, 8. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. – 124. Mitteilung: N. Wiberg, H. Auer, H. Nöth, J. Knizek, K. Polborn, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3030; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2869; 7. Mitteilung: Lit. [2].