Linear-*block*-hyperverzweigte Copolymere und hyperverzweigte LC-Polycarbosilane: Synthese und Charakterisierung

Inauguraldissertation zur Erlangung der Doktorwürde

Fakultät für Chemie und Pharmazie
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

von

Thomas Martin Pusel

aus Singen-Htwl.

Juli 2002

Freiburg i. Br.

Vorsitzender des Promotionsausschusses:	Prof. Dr. G. E. Schulz
Dekan:	Prof. Dr. H. Vahrenkamp
Leiter der Arbeit:	Prof. Dr. H. Frey
Referent:	Prof. Dr. H. Frey
Korreferent:	Prof. Dr. R. Mülhaupt

Tag der Bekanntgabe des Prüfungsergebnisses: 31.10.2002

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Makromolekulare Chemie in der Zeit von April 1999 bis Juli 2002 durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. **Holger Frey**, unter dessen Leitung diese Dissertation angefertigt wurde, für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die interessante Themenstellung und seine stete Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. **Rolf Mülhaupt** danke ich für die interessierte Übernahme des Korreferats.

Dank gilt Herrn PD. Dr. **Thomas Thurn-Albrecht** und **Barbara Heck** für die Einweisung in die Kleinwinkel-Röntgenstreuung, sowie für die Auswertung und Diskussion.

Für sein großes Interesse und seine Unterstützung bei GPC- und HPLC-Fragen möchte ich besonders Herrn Dr. **Ralf Hanselmann** danken.

Herrn Dr. **Ralf Thomann** möchte ich danken für die mikroskopischen Aufnahmen.

Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. **Heino Finkelmann** und Herrn Prof. Dr. **Wolfram Gronski** für ihr Interesse an dieser Arbeit und ihre hilfreiche Diskussion.

Ein besonderes Dankeschön gebührt **Steffen Geppert** für die Bereitstellung der Ausgangspolymere und seinem Interesse an dieser Arbeit, sowie Herrn Dr. **Petro Figueiredo** für die Bereitstellung der Polybutadiene.

Meinen Laborkollegen möchte ich für das gute Arbeitsklima und fachliche Diskussionen danken: **Thorsten Bock**, Dr. **Armin Burgath**, **Alejandra Gracia Marcos**, **Holger Kautz**, Dr. **Christian Lach**, **Jürgen Marquardt**, Dr. **Andreas Möck**, Dr. **Dirk Poppe**, Dr. **Sunny Scaria**, Dr. **Jonas Scherble**, Dr. **Christian Schlenk** und Dr. **Salah-Eddine Stiriba**.

Der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Finkelmann möchte ich danken für die vielen Diskussionen zum Gebiet der Elastomere und flüssigkristallinen Polymeren.

Frau **Marie-France Quincy** gilt besonderer Dank für die Kooperation auf dem Bereich der flüssigkristallinen Polymere.

Meinem Kollegen Dr. **Stefan Trinkle** danke ich für die schönen Stunden in unserer Band.

Herrn **Benjamin Grimminger** sei gedankt für sein Engagement im Rahmen seines Mitarbeiterpraktikums.

Den Auszubildenden **Ingrid Busch** und **Thomas Schnur** danke ich für ihre Unterstützung bei der Synthese und Charakterisierung und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Für die Aufnahme der NMR-Spektren danke ich Herrn Dr. **Michael Kowalski** und Herrn **Alfred Hasenhindl**.

Frau **Carola Sturm** und Herrn **Florian Müller** danke ich für die DSC-Messungen.

Ulrich Westphal gilt Dank für die Unterstützung bei der GPC.

Meiner Freundin **Melanie Kowahl** möchte ich danken für ihr Verständnis und für das Korrekturlesen.

meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet

Publikationen:

1. Frey, H.; Lach, C.; Schlenk, C.; Pusel, T.
   "Hyperbranched polycarbosilanes: a versatile class of inorganic polymers"
   Polym. Prepr. **2000** , 41(1) , 568.

2. Pusel, T.; Frey, H.; Lee, Y.U.; Jo, W.H.
   "Linear polymers with hyperbranched side chains via the "hypergrafting" strategy: A simulation study and first synthetic results"
   Polym. Mater. Sci. Eng . **2001,** 84 , 730.

3. Pusel, T.; Lee, Y.U.; Frey, H.
   "Linear Polymers with Hyperbranched Side-Chains via the Hypergrafting Strategy"
   Macromolecules **2002,** in Vorbereitung.

4. Pusel, T.; Grimminger, B.; Lee, Y.U.; Quincy, M.-F.; Frey, H.
   "Hyperbranched Liquid Crystalline Polycarbosilanes Prepared in a One -Pot AB_2 /AX Reaction"
   Macromolecules **2002,** eingereicht.

5. Pusel, T.; Gronski, W.; Geppert, S.; Frey, H.
   „AB-Blockcopolymers with hyperbranched block"
   2002, in Vorbereitung.

Vorträge:

1. Frey, H.; Burgath, A.; Sunder, A.; Marquardt, J.; Möck, A.; Pusel, T.; Quincy, M.-F.; Schlenk, C.
   „Strategien für die kontrollierte Synthese hyperverzweigter Polymere"
   Makromolekulares Kolloquium, Freiburg, 25.Februar 1999.

2. Frey, H.; Lach, C.; Schlenk, C.; Pusel, T.
„Hyperbranched Polycarbosilanes: A Versatile Class of Inorganic Polymers“
ACS Spring Meeting, Anaheim (USA), 21.-25. März 1999.

3. Pusel, T.; Hanselmann, R.; Baumert, M.; Burgath, A.; Knischka, R.
„MALDI-TOF-MS Analytik in Freiburg“
Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM), Berlin, 17. Mai 1999.

4. Pusel, T.; Frey, H.
„Hyperpfropfung“
Externes Seminar des Graduiertenkollegs „Strukturbildung in makromolekularen Systemen“, Simonswald, 29. Juni 2000.

5. Pusel, T.; Frey, H.
„Hyperverzweigte Blockcopolymere: Synthese und Mikrophasensegregation“
Externes Seminar des SFB428 „Strukturierte makromolekulare Netzwerksysteme“
Waldau, 30. Januar 2001.

Poster:

1. Schlenk, C.; Pusel, T.; Frey, H.
„Hyperbranched Polycarbosilanes: Copolymerization of Triallylsilane with various B_f type Core-Molecules“
12. Int. Symposium on Organosilicon Chemistry, Sendai (Japan), 23.-28. Mai 1999.

2. Pusel, T.; Frey, H.
„Conversion of Core-Funktionalities in the Preparation of Hyperbranched Polymers“
World Polymer Congress IUPAC Macro2000, Warschau (Polen), 9.-14. Juli 2000.

3. Pusel, T.; Frey, H.; Lee, Y.U.; Jo, W.H.
"Linear Polymers with Hyperbranched Side Chains via the "Hypergrafting" Strategy: A Simulation Study and first Synthetic Results"
ACS Spring Meeting, San Diego (USA), 1.-5. April 2001.

4. Pusel, T.; Schlenk, C.; Frey, H.
„*Hypergrafting* as an Alternative to the *Dendronization* of Polymers“
1. Int. Dendrimer Symposium, Kiel, 21.-23. Januar 2001.

5. Pusel, T.; Geppert, S.; Gronski, W.; Thomann, R.; Frey, H.
„*Hypergrafted* Polymers: Synthesis and Superstructures“
Bayreuther Polymer Symposium, BPS´01, Bayreuth, 16-18 September 2001.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1: Lineare, verzweigte und vernetzte Polymere. 1
Abb. 1.2: Synthese von Sternpolymeren. 3
Abb. 1.3: Synthese von Sternmolekülen über die Chlorsilanroute. 4
Abb. 1.4: „grafting onto“ von lebenden, anionischen Polymeren an ein chlorsilanisiertes Polybutadien. 5
Abb. 1.5: Kationische, anionische und radikalische „grafting from“ Synthese. 6
Abb. 1.6: Beispielhafte Synthese von Pfropfblockcopolymeren mittels Makromonomeren. 6
Abb. 1.7: Schematische Darstellung eines perfekten Dendrimers. 7
Abb. 1.8: Schematische Molekülstruktur hyperverzweigter Polymere mit den Verzweigungseinheiten dendritisch (D), linear (L) und terminal (T). 8
Abb. 1.9: AB_m Monomere für die Darstellung hyperverzweigter Polycarbosilane. 10
Abb. 1.10: Schema der postsynthetischen Funktionalisierung hyperverzweigter Polymere (polymeranaloge Umsetzung) und die Copolymerisation AB_2 mit AX. 11
Abb. 1.11: Verzweigte Polymerarchitekturen auf der Basis von Sternmolekülen: H-, super-H-Polymere, Hantel-, Regenschirm-, Regenschirmstern-, Kammstern- und hyperverzweigte Sternpolymere. 12
Abb. 1.12: Schematische Darstellung eines dendronisierten Polymers. 13
Abb. 1.13: AFM-Aufnahme von dendronisierten Polymeren. 14
Abb. 1.14: Pfropfblockcopolymere mit hyperverzweigten Seitenketten. 14
Abb. 1.15: Schematische Darstellung eines linearen-block-dendritischen Copolymers. 16
Abb. 1.16: Schematische Darstellung der Polymerarchitekturen: linear-pfropf, linear-dendritisch, linear-dendronisiert und linear-hyperverzweigt. 17
Abb. 2.1: Reaktionsschema der langsamen Monomerzugabe von Methyldiundecenylsilan zu 1.2-Polybutadien. 20
Abb. 2.2: Reaktionsschema zur Darstellung von Blockcopolymeren mit linearem und hyperverzweigten Block. 21
Abb. 2.3: Reaktionsschema zu Synthese polymere Netzwerke auf Basis hyperverzweigter Polymere. 22

Abb. 3.1: Schematische Darstellung der Zyklisierung als Konkurrenzreaktion zur Anbindung an das Kernmolekül. 26
Abb. 3.2: Umsatz der B-Gruppen des Kerns gegen das Monomer zu Kern-Verhältnis r bei der Copolymerisation von AB_3 mit B_f. 28
Abb. 3.3: Wahrscheinlichkeitsverteilung der Anzahl an reagierten B´-Gruppen für die Polymerisation von AB_2-Monomeren zu einem B_{50}-Kern. 30
Abb. 3.4: Umsatz der B´-Gruppen in Abhängigkeit des Monomer/ Kerngruppen Verhältnisses. 31
Abb. 3.5: Syntheseroute für Diallylmethylsilan (DAMS). 33
Abb. 3.6: Umsatz der Si-H-Gruppen im Laufe der Reaktionszeit von k5. 34
Abb. 3.7: Auswertung der kinetischen Messungen am Beispiel k5. 35
Abb. 3.8: Polymerisationsanlagen: links Anlage 1 und rechts Anlage 2. 37
Abb. 3.9: ^{1}H-NMR Spektrum der Probe PB3.4. 40
Abb. 3.10: GPC-Elutionsdiagramm von PB3.4 (RI-Detektion). 41
Abb. 3.11: Molmasse der NMR-Analytik gegen die Molmasse der GPC. Die Linie entspricht gleichem Ergebnis aus beiden Methoden. 43
Abb. 3.12: Uneinheitlichkeit gegen Kernfunktionalität f. ▬ -Theorie; ▲-Computersimulation; ●-experimentelle Ergebnisse. 45
Abb. 3.13: Kernumsatz gegen das Monomer / Kern-Verhältnis. 46
Abb. 4.1: Schematische Darstellung verzweigter Blockcopolymer-Architekturen. Links: linear-b-pfropf Copolymer; rechts: linear-b-stern Copolymer. 49
Abb. 4.2: Schematische Darstellung folgeverzweigter Blockcopolymer-Architekturen. Links: linear-b-dendritisches Copolymer; rechts: linear-b-dendronisiertes Copolymer. 50
Abb. 4.3: Phasen von AB-Blockcopolymeren: sphärische, zylindrische, OBDD und lamellare Phasen[160] abhängig vom Volumenanteil des A-Blocks. 51
Abb. 4.4: Typisches Phasendiagramm von linearen Blockcopolymeren [160]. 51
Abb. 4.5: Phasendiagramm von asymmetrischen A_nB_m-Sternpolymeren mit stark phasenseparierenden Armen[162]. 53
Abb. 4.6: Schema für die Synthese von Blockcopolymeren mit linearem und hyperverzweigtem Block aus MDUS und PS-b-1.2-PB. 54
Abb. 4.7: ^{1}H-NMR-Spektrum von PSPB4.0. 55
Abb. 4.8: PSPB2.4 nach der Aufreinigung durch fraktioniertes Fällen (RI-Detektion). 58
Abb. 4.9: ^{1}H-NMR-Spektrum von PSPB2.4. 59

Abb. 4.10: Block-Verhältnisse der dargestellten Polymere. 61
Abb. 4.11: Zweite Aufheizkurve der Probe PSPB4.3 in der DSC-Analytik. 63
Abb. 4.12: TEM (Siliziumkontrast) des Polymers PSPB2.4. 65
Abb. 4.13: Microtomierte Oberflächen der Polymere PSPB2.4 im AFM-Phasenmodus. 66
Abb. 4.14: SAXS-Streukurven der Probe PSPB2.4 mit den theoretischen Signallagen der ersten vier Reflexe. 67
Abb. 4.15: SAXS Messdaten einer homogenen Phase (PSPB2.0). 68
Abb. 4.16: TEM-Bild (Siliziumkontrast) der Probe PSPB2.2. 69
Abb. 4.17: AFM-Bild (Phasenmodus) der Schnittfläche von Probe PSPB2.2. 69
Abb. 4.18: SAXS-Diagramm der Probe PSPB2.2 mit den theoretischen Signallagen der ersten vier Reflexe. 70
Abb. 4.19: TEM-Bild (Siliziumkontrast) der Probe PSPB3.2 (links) und PSPB2.4 (rechts); die Skalierung entspricht in beiden Fällen 100nm. 71
Abb. 4.20: AFM-Bild (Phasenmodus) der Schnittoberfläche von Probe PSPB3.2 (links) und PSPB2.4 (rechts). 72
Abb. 4.21: SAXS-Streukurve der Probe PSPB3.2. 72
Abb. 4.22: Abhängigkeit der Langperiode von der Molmasse. 74
Abb. 4.23: TEM-Bild (Siliziumkontrast) des Polymers PSPB3.3 (PS-Zylinder in einer CS-Matrix). 75
Abb. 4.24: AFM-Aufnahme der Probe PSPB3.3. 75
Abb. 4.25: SAXS-Streukurve der Probe PSPB3.3 mit den theoretischen Signallagen der ersten vier Reflexe. 76
Abb. 4.26: Phasendiagramm der hyperverzweigten-linearen Blockcopolymere. 77
Abb. 5.1: Schematische Darstellung der polymeranalogen Funktionalisierung eines hyperverzweigten Polymers in zwei Synthesestufen. 81
Abb. 5.2: Darstellung funktionalisierter hyperverzweigter Polymere durch eine Copolymerisation von AB_2 und AX in einer Synthesestufe. 82
Abb. 5.3: Synthese des Funktionalisierungsreagens (Cholesteryl-undecylether-dimethylsilan). 83
Abb. 5.4: ^{1}H-NMR-Spektrum von Cholesteryl-undecylether-dimethylsilan. 84
Abb. 5.5: GPC-Elutionsdiagramm des Cholesteryl-undecylether-dimethylsilans. 85
Abb. 5.6: Theoretischer Zusammenhang zwischen DP und x_{AX} (Gleichungen 5.1 und 5.4); off-latice Monte Carlo Computersimulation am System AB_2 und AX. 88

Abb. 5.7: Elutionsdiagramme der hyperverzweigten, funktionalisierten Polymere D0, D30, D50, D90, D100, PD25 und PD130. 90
Abb. 5.8: Struktureinheiten eines hyperverzweigten Polymers auf der Basis von AB_2-Monomeren. 93
Abb. 5.9: Struktureinheiten eines funktionalisierten hyperverzweigten Polymers. 93
Abb. 5.10: DB_{Funkt} (oben) und $DB_{Gerüst}$ (unten) aufgetragen gegen den Molenbruch x_{AX}. 94
Abb. 5.11: ^{29}Si-NMR-Spektren der Proben D0, D30, D50, D90 und D100. 95
Abb. 5.12: Verzweigungsgrad in Abhängigkeit des Funktionalisierungsgrades nach den Ergebnissen der ^{29}Si-NMR-Spektroskopie. 96
Abb. 5.13: DSC Aufheizkurve der Proben D0, D30, D50, D90, D100, PD50 und PD130 (Heizrate +25K/min). 97
Abb. 5.14: Abhängigkeit der Umwandlungstemperaturen T_g und T_{si} vom Mesogenanteil. 98
Abb. 5.15: Probe PD130 zwischen gekreuzten Polarisatoren: Textur der „oily streaks“. 99
Abb. 5.16: Probe PD130 zwischen gekreuzten Polarisatoren: Fächertextur. 99
Abb. 5.17: Probe D100 zwischen gekreuzten Polarisatoren: Textur „Malteserkreuze“. 100
Abb. 5.18: WAXS-Streubilder von D90(links) und PD130(rechts). 101
Abb. 5.19: GPC-Elutionsdiagramme der fünf Fraktionen der Probe D90 (RI-Detektion). 102
Abb. 6.1: Reaktionsgleichung zur Darstellung von Netzwerken auf der Basis hyperverzweigter Polymere in einem Reaktionsschritt. 108
Abb. 6.2: Schema der Copolymerisation von AB_3-, AX- und AA-Monomeren. 109
Abb. 6.3: Sol-Anteil und Quellungsgrad in Abhängigkeit des Anteils an AA. 114
Abb. 7.1: Synthese hyperverzweigter Polymere mit der lebenden Polyaddition. 117
Abb. 7.2: Langsame Monomerzugabe zur Synthese linearer-block-hyperverzweigter Polymere. 119
Abb. 7.3: Phasendiagramm der linearen-block-hyperverzweigten Copolymere. 121
Abb. 7.4: Ergebnisse der TEM-, AFM- und SAXS-Untersuchungen der Probe PSPB3.3 mit $m_{\%}$(PS)=44. 122
Abb. 7.5: Schema der unterschiedlichen Syntheserouten zur Darstellung funktionalisierter hyperverzweigter Polymere; oben: polymeranalog; unten: Copolymerisation. 123
Abb. 7.6: Reaktionsschema zur Bildung von Netzwerken auf der Basis hyperverzweigter Polymere durch Copolymerisation von AB_3- und AA-Comonomeren. 125
Abb. 8.1: Schematischer Aufbau der gekoppelten GPC- und HPLC-Anlage mit RI- und UV-Detektor, Fraktionssammler, Peakdetektor und MALDI-TOF-MS-Interface. 128

Abb. 9.1: Polymerisationsapparatur für die lebende Polyaddition (langsame Monomerzugabe). 134

Inhaltsverzeichnis

1 LEBENDE SYNTHESE UND MAKROMOLEKULARE ARCHITEKTUREN 1

1.1 Lineare Blockcopolymere 1

1.2 Sternpolymere 2

1.3 Pfropfblockcopolymere 4

1.4 Dendrimere 7

1.5 Hyperverzweigte Polymere 8

1.5.1 Hyperverzweigte Polycarbosilane 10

1.5.2 Funktionalisierte hyperverzweigte Polymere 11

1.6 Kombinierte Architekturen 12

1.6.1 Kombinierte Topologien mit Sternpolymer-Grundstruktur 12

1.6.2 Kombinierte Topologien mit Graftpolymer-Grundstruktur 13

1.6.3 Kombinierte Topologien mit Blockcopolymer-Grundstruktur 15

2 ZIELSETZUNG 19

3 HYPERVERZWEIGTE POLYCARBOSILANE 25

3.1 Einleitung 25

3.2 Theoretische Grundlagen der langsamen Monomerzugabe 28

3.2.1 Umsatz der funktionellen B-Gruppen des Kernmoleküls B_f 29

3.2.2 Abhängigkeit der Uneinheitlichkeit von der Zahl der Kernfunktionalitäten 31

3.2.3 Langsame Monomerzugabe; lebende Polyaddition? 32

3.2.4 Zusammenfassung 32

3.3 Hyperverzweigte Polymere mittels lebender Polyaddition 33
3.3.1 Monomersynthese 33
3.3.2 Kinetische Voruntersuchungen 34
3.3.3 Synthesebedingungen der lebenden Polyaddition 36
3.3.4 Lebende Polyaddition zur Synthese hyperverzweigter Carbosilane 38

3.4 Charakterisierung 40

3.5 Vergleich der experimentellen Daten mit der Theorie 43
3.5.1 Abhängigkeit der Uneinheitlichkeit von der Kernfunktionalität 44
3.5.2 Abhängigkeit des Kernumsatzes von der zugegeben Monomermenge 45

3.6 Zusammenfassung 46

4 HYPERVERZWEIGT-*BLOCK*-LINEARE COPOLYMERE 49

4.1 Blockcopolymer-Architekturen 49
4.1.1 Verzweigte Blockcopolymer-Architekturen 49
4.1.2 Phasenverhalten von Blockcopolymere 50

4.2 Synthese linearer-*block*-hyperverzweigter Copolymere 54
4.2.1 Charakterisierung der Blockcopolymer-Precursor 55
4.2.2 Synthese der linearen-*block*-hyperverzweigten Copolymere 56

4.3 Molekulare Charakterisierung 58
4.3.1 GPC-Untersuchungen 58
4.3.2 NMR-Spektroskopie 59
4.3.3 Zusammenfassung der Charakterisierung 60

4.4 Morphologie linearer-*block*-hyperverzweigter Copolymere 62
4.4.1 Thermisches Verhalten 62
4.4.2 Methoden zur Morphologiebestimmung 64
4.4.3 Morphologien der linearen-*block*-hyperverzweigten Copolymere 68

4.5 Zusammenfassung 78

5 FUNKTIONALISIERUNG HYPERVERZWEIGTER POLYMERE 81

5.1 Einleitung 81

5.2 Synthese von AX: Cholesteryl-undecylether-dimethylsilan 83

5.3 Polymeranaloge Funktionalisierung hyperverzweigter Polymere 85

5.4 Funktionalisierung durch Copolymerisation 86

5.4.1 Theoretische Betrachtung der Copolymerisation AB_2 mit AX 86

5.4.2 Synthese von funktionalisierten hyperverzweigten Polymeren durch Copolymerisation von AB_2- und AX-Comonomeren 89

5.5 Molmassen und Molmassenverteilungen 89

5.6 Funktionalisierungsgrad 92

5.7 Verzeigungsgrad funktionalisierter hyperverzweigter Polymere 93

5.7.1 Theoretisch Betrachtung des Verzweigungsgrades 93

5.7.2 Experimentelle Bestimmung des Verzweigungsgrades 95

5.8 Flüssigkristallines Verhalten 96

5.8.1 Thermische Verhalten (DSC) 97

5.8.2 Polarisationsmikroskopische Untersuchungen 98

5.8.3 Weitwinkel-Röntgenbeugung (WAXS) 100

5.9 Fraktionierung 102

5.10 Zusammenfassung 103

6 VERNETZTE HYPERVERZWEIGTE POLYMERE 107

6.1 Einleitung 107

6.2 Synthese 108

6.2.1 Synthese hyperverzweigter Netzwerke 108

6.2.2 Synthese funktionalisierter Netzwerke 109

6.3 Charakterisierung 110

6.3.1 Sol-Anteil 110
6.3.2 Quellungsgrad 111
6.3.3 DSC 112

6.4 Zusammenfassung 113

7 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK 115

7.1 Zusammenfassung 115
7.1.1 Kontrollierte Synthese hyperverzweigter Polymere 115
7.1.2 Langsame Monomerzugabe / lebende Polyaddition 115
7.1.3 Hyperverzweigte Carbosilane mittels lebender Polyaddition 116
7.1.4 Synthese von linearen-*block*-hyperverzweigten Copolymeren 119
7.1.5 Phasensegregation der linearen-*block*-hyperverzweigten Copolymere 121
7.1.6 Synthese funktionalisierter hyperverzweigter Polymere 122
7.1.7 Synthese flüssigkristalliner hyperverzweigter Polymere 123
7.1.8 Synthese von Netzwerken auf der Basis hyperverzweigter Polymere 124

7.2 Ausblick 126

8 ANHANG: AUFBAU EINER PRÄP. GPC- UND HPLC-ANLAGE 127

9 EXPERIMENTELLER TEIL 129

9.1 Allgemeine Reaktionsbedingungen 129
9.1.1 Verwendete Chemikalien 129
9.1.2 Apparaturen 129

9.2 Synthese der Monomere 130
9.2.1 Synthese von Diallylmethylsilan (DAMS) 130
9.2.2 Synthese von Triallylsilan (TrAS) 131
9.2.3 Synthese von Methyldiundecenylsilan (MDUS) 132

9.3 Synthese der hyperverzweigten Carbosilane 133
9.3.1 Reaktionskinetik 133
9.3.2 Apparatur für die langsame Monomerzugabe (lebende Polyaddition) 134
9.3.3 Synthese der hyperverzweigten Carbosilane 135

9.4 Synthese der linear-*block*-hyperverzweigten Copolymere 135

9.5 Synthese der LC-funktionalisierten hyperverzweigten Polymere 136

9.5.1 Mesogen Synthese 136

9.5.2 Polymeranaloge Syntheseroute 137

9.5.3 Synthese durch Copolymerisation in Masse 139

9.6 Synthese von Netzwerken auf Basis hyperverzweigter Polymere 139

9.6.1 Synthese der Netzwerke aus AB_3- und AA-Monomeren 139

9.6.2 Synthese der Netzwerke aus AB_3-, AA- und AX-Monomeren 140

9.7 Charakterisierungsmethoden 141

9.7.1 IR-Spektroskopie 141

9.7.2 NMR-Spektroskopie 141

9.7.3 Gelpermeations-Chromatographie (GPC) 141

9.7.4 Differential Scanning Calorimetry (DSC) 142

9.7.5 Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) 142

9.7.6 Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) 142

9.7.7 Polarisationsmikroskopie 142

9.7.8 Transmissionselektronen-Mikroskop (TEM) 142

9.7.9 Rasterkraft-Mikroskop (AFM) 143

10 LITERATUR 145

Verwendete Abkürzungen:

δ	chemische Verschiebung
ϕ	Volumenanteil
AB_m	verzweigendes Monomer mit einer A- und m B-Gruppen
Abb.	Abbildung
abs.	absolut
AFM	*atomic force microskopy* Rasterkraft Mikroskopie
AX	Funktionalisierungsreagenz mit beliebiger X-Einheit
b	Block
bcc	body centered cubic
B_f	Kernmolekül mit f funktionellen B-Gruppen
bzw.	beziehungsweise
ca.	cirka
CH	Cyclohexan
Chol-Si-H	Cholesterylundecenylether-dimethylsilan
CS	Carbosilan
D	dendritische Struktureinheit
d_{MM}	Mesogen-Mesogen-Abstand
d_{SS}	Abstand zwischen zwei smektischen Schichten
DB	Verzweigungsgrad
Decalin	cis, trans Decahydronaphthalin
DP	*degree of polymerization* Polymerisationsgrad
DSC	differential scanning calorimetry
Dx	Diallylmethylsilan copolymerisiert mit x% AX
et al.	und Mitarbeiter
EE	Ethylacetat (Essigester)
f	Zahl der funktionellen Gruppen am Kern
F	Funktionalisierungsgrad
g	*graft* Pfropf

G	Gitterkonstante
gx	Netzwerke auf hyperverzweigter Basis (x: laufender Index)
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde
HPLC	*high pressure liquid chromatography*
HMDS	Hexamethyldisiloxan
IR	Infrarot
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
konz.	konzentriert
kx	Kinetik-Studie (x: laufender Index)
L	lineare Struktureinheit
L	Langperiode
l	Schichtabstand
LC	*liquid crystal* Flüssigkristall
m	Zahl der B-Gruppen am Monomer AB_m
$m_{\%}$	Massenanteil
M_n	zahlenmittlere Molmasse
M_w	gewichtsmittlere Molmasse
MALDI-TOF-MS	*matrix assisted laser desorption and ionisation – time of flight – mass spectroscopy*
min.	Minute
n.b.	nicht bestimmt
Nx	polymere Netzwerke mit x% Vernetzer
NMR	*nuclear magnetic resonance* Kernresonanz
OBDD	*ordered bicontinuous double diamond*
p	Umsatz
PAMAM	Poly(amido-amin)
PB	Polybutadien
PBx.y	Hyperverzweigtes Carbosilan mit PB Kern (x; y laufende Indices)
PCS	Polycarbosilan
PD	Polydispersität
PDx	Poly(diallylmethylsilan) polymeranalog funktionalisiert mit x% AX
PEO	Poly(ethylenoxid)
ppm	parts per million

PS	Polystyrol
PSPB	Polystyrol-*block*-Polybutadien
PSPBx.y	Hyperverzweigtes Carbosilan mit PS-*b*-PB Kern (x; y laufende Indices)
$Pt(COD)Cl_2$	Platin-cyclooctadienyl-dichlorid
Pt(VS)	Platindivinyltetramethylsiloxan
r	Copolymerisationsparameter
SAXS	*small angle X-ray scattering* Kleinwinkel-Röntgenbeugung
sm. A	smektisch A
T	terminale Struktureinheit
TEM	Transmissionselektronen Mikroskopie
TEMPO	2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidyloxyl
T_g	Glasübergangstemperatur
U	Uneinheitlichkeit
V_e	Elutionsvolumen
vgl.	vergleiche
x_{AX}	Molenbruch der AX-Komponente

1 Lebende Synthese und makromolekulare Architekturen

Bei der Klassifizierung von Makromolekülen kann man, gemäß ihrer Architektur, lineare, verzweigte und vernetzte Makromoleküle unterscheiden. Während lineare Polymere und Polymernetzwerke seit den Anfängen der Polymerchemie eine große Rolle spielen, sind verzweigte Polymerarchitekturen erst seit den 1950er Jahren von wissenschaftlichem Interesse.

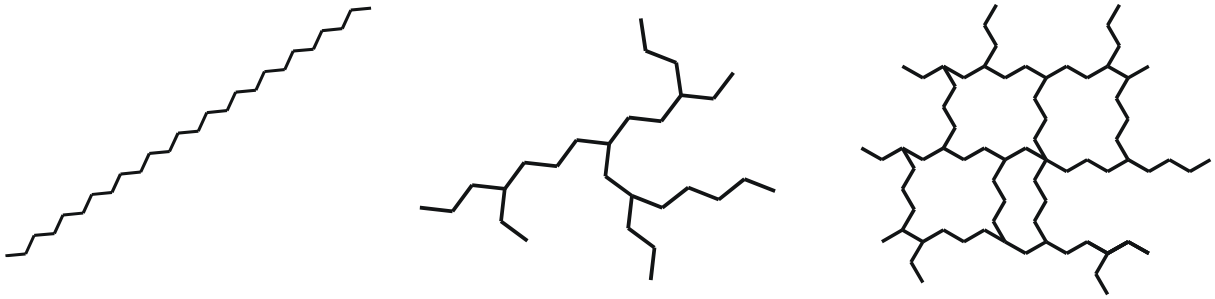

Abbildung 1.1: Lineare, verzweigte und vernetzte Polymere.

Die außergewöhnlichen Eigenschaften, wie beispielsweise ihre geringe Viskosität und die hohe Funktionalität, sind es, die diesem Forschungsgebiet vor allem in den letzten zehn Jahren steigendes Interesse bescheren. Neben den verzweigten Stern- und Pfropfcopolymeren sind auch die folgeverzweigten Dendrimere und hyperverzweigten Polymere in den Blick zahlreicher Arbeitskreise gelangt. Den Ausgangspunkt für eine gezielte Synthese verzweigter Polymerarchitekturen mit definierter Struktur bildet die lebende Polymerisation. Diese Methode wurde zuerst für die Synthese von linearen Blockcopolymeren, wenig später auch für die Synthese der ersten engverteilten Sternpolymere verwendet.

1.1 Lineare Blockcopolymere

Szwarc et al.[1] publizierten 1956 in ihrer grundlegenden Arbeit eine vielseitige Methode zur Synthese von Blockcopolymeren. Der Kettenabbruch und Kettentransfer ist bei der anionischen Polymerisation vernachlässigbar, wodurch das anionische Kettenende auch nach vollständigem Umsatz des Monomers aktiv bleibt. Wird erneut Monomer zugegeben, setzt

sich die Polymerisation an dem aktiven Kettenende fort. Dies führte zu der Bezeichnung lebende Polymere, die Szwarc folgendermaßen definierte: „*These are the polymers that retain their ability to propagate for a long time and grow to a desired maximum size while their degree of termination or chain transfer is still negligible.*“[2] Die Darstellung der Blockcopolymere erfolgte durch Zugabe eines zweiten Monomers B zu lebenden Polymeren AA...A$^-$ oder $^-$AA...AA$^-$. Die Blockcopolymere vom Typ AB (Diblock-Copolymere) und BAB (Triblock-Copolymere) wurden ohne die jeweiligen Homopolymere nach Abbruch mit Methanol gewonnen. Es folgten Arbeiten zu amphiphilen Triblock-Copolymeren durch Richards und Szwarc[3] im Jahre 1959 und zu thermoplastischen Elastomeren, den ersten kommerziellen Blockcopolymeren, durch Milkovich und Holden[4] 1966 bei Shell.
Die lebende Polymerisationstechnik ermöglicht nicht nur die Synthese linearer Blockcopolymere, sondern bietet zusätzlich auch die Möglichkeit, gezielt Verzweigungspunkte einzuführen. Eine Vielzahl an Polymerarchitekturen mit ein oder zwei Verzweigungspunkten konnte in den letzten dreißig Jahren realisiert werden (Hadjichristidis et al.[5,6]).

1.2 Sternpolymere

Sternpolymere sind definiert als (Co)-Polymere mit mindestens drei linearen Homo- oder Blockcopolymer-Armen, verknüpft mit einem zentralen Kern. Es werden A_n und A_nB_m Sterne, sowie Miktoarm-Sterne (ABC[7] und ABCD[8]) unterschieden. Sternblockcopolymere $(AB)_n$ mit Blockcopolymer-Armen stellen eine weitere Klasse der Sternarchitekturen dar. Für die Synthese stehen drei grundsätzliche Methoden zur Verfügung: (i) die Verknüpfung vorgefertigter Arme mit einem Kern[9], (ii) die Polymerisation von einem multifunktionellen Initiator aus[10] und (iii) die Kombination beider Methoden[11].
In einer grundlegenden Arbeit im Jahre 1948 von Schaefgen und Flory[12] über verzweigte Polymere wurde ε-Caprolactam in Anwesenheit von sowohl einer tetra-funktionellen, wie auch einer okta-funktionellen Carbonsäure zu Sternpolymeren polymerisiert. Pfannenmüller et al.[13] synthetisierten Sternmoleküle mit Glykogen und Amylopektin als Kern mit Amylose-Armen.
Die in der Literatur wichtigste Syntheseroute ist die Anbindung von lebenden, anionischen Precursor-Polymeren an Kernmoleküle[14]. Dabei werden zuerst Armmoleküle mit einer aktiven Endgruppe synthetisiert und diese schließlich an einen Kern gebunden. Die häufigsten Methoden zur Verknüpfung der Arme sind die Divinylbenzol- und die Chlorsilanroute.

Rempp et al.[15] und Bi et al.[16] setzten 1969 erstmals Divinylbenzol als zentrales Verknüpfungsreagens ein. Anionische, lebende Polymere werden durch die Copolymerisation mit einem bifunktionellen Reagens vernetzt. Als zentrale Verzweigungseinheit entsteht dabei ein Mikrogel aus vernetztem Divinylbenzol. Die Zahl der Arme ist vergleichsweise hoch, aber nicht exakt einstellbar und zudem polydispers. Durch die Vernetzung von Divinylbenzol in verdünnter Lösung mit n-Buthyl-Lithium, konnten 1973 Burchard et al.[10] ein Mikrogel erzeugen, das als Multi-Initiator für die lebende, anionische Polymerisation zu Sternpolymeren fungierte. Durch die Vernetzung von lebenden, anionischen Polymeren durch Divinylbenzol entstehen pro angeknüpftem Arm ebenfalls je ein Carbanion, das als Initiator für die Polymerisation eines weiteren Monomers genutzt werden kann. Diese gemischten Sternpolymere der allgemeinen Formel A_nB_n wurden erstmals von Burchard et al.[11] vorgestellt.

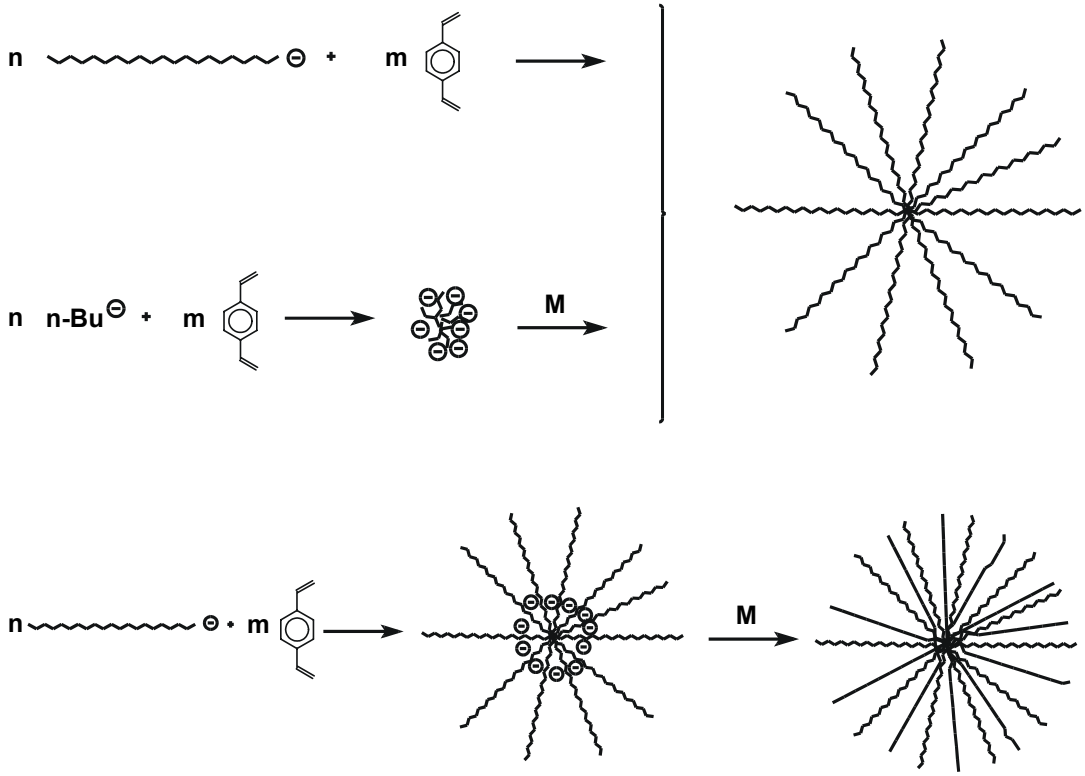

Abbildung 1.2: Synthese von Sternpolymeren.

Morton el al.[17] setzten im Jahre 1962 erstmals Chlorsilane als Linker zur Synthese von Sternpolymeren mit definierter Armzahl ein. Bi und Fetters[18] synthetisierten mit der Chlorsilanroute Sternblockcopolymere vom Typ $(AB)_n$. Inverse Sterne $(AB)_n(BA)_m$, bestehend aus Blockcopolymer-Armen AB, welche abwechselnd über das A- oder B-Ende am Kern angeknüpft sind, wurden von Hadjichristidis et al. [19] synthetisiert. Die Synthese erfolgt über die stöchiometrische Addition von lebenden AB* Blöcken und anschließender Reaktion

mit BA* Blöcken. Zahlreiche weitere Sternarchitekturen wurden von Hadjichristidis[20] beschrieben. Die Chlorsilanroute ist in Abbildung 1.3 beispielhaft verdeutlicht.

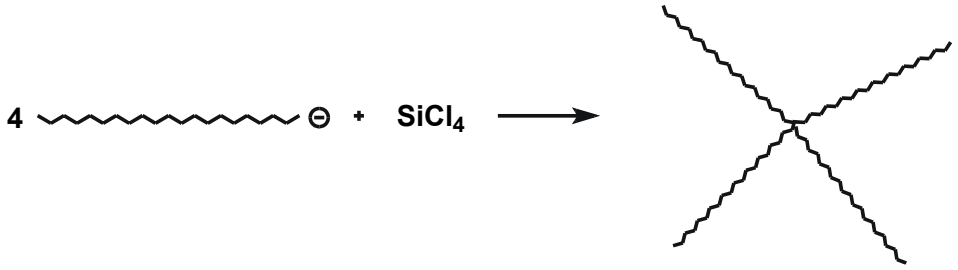

Abbildung 1.3: Synthese von Sternmolekülen über die Chlorsilanroute.

Die kationische Polymerisation[21,22] lässt sich ebenfalls zur Synthese von Sternpolymeren nutzen. Ein neuer Weg zur Synthese von Sternpolymeren wurde durch Storey et al.[23] 1993 mit der kationischen Polymerisation auf der Basis eines tri-funktionellen Initiators entwickelt. Kim und Webster[24] setzten 1992 erstmals folgeverzweigte Polymere als multi-funktionelle Initiatoren für die Synthese von Sternpolymeren ein. Eine Reihe von Arbeiten über die Verwendung von Dendrimeren[25,26] und hyperverzweigten Polymeren[27] als Initiatoren für die Synthese von Sternpolymeren mit großer Armzahl wurden in den letzten sechs Jahren veröffentlicht.

Die Verzweigung in Sternpolymeren führt im Vergleich mit linearen Polymeren zu neuen Lösungseigenschaften. Besonders bei hohen Armzahlen wird ein kompakteres hydrodynamisches Volumen beobachtet. Zudem dienen Sternpolymere in Lösung als Modellverbindung für Mizellen[28].

1.3 Pfropfblockcopolymere

Die Architektur von Sternpolymeren kann als Grenzstruktur der Pfropfpolymere beschrieben werden. Sind die linearen Arme nicht an eine punktförmige Verzweigungseinheit wie bei Sternpolymeren sondern an eine lineare Hauptkette angebunden, so erhält man Pfropfpolymere. Die am Polymerrückgrat kovalent angebundenen Seitenketten sind meist statistisch entlang der Hauptkette verteilt. Unterscheidet sich die Chemie der Seitenketten von der der Hauptkette, so werden sie Pfropfblockcopolymere (engl.: *graft block copolymers*) genannt.

Pfropfblockcopolymere können durch drei generelle Syntheseprinzipien, „*grafting onto*“, „*grafting from*“ und die Polymerisation von Makromonomeren dargestellt werden.

Die Methode des „*grafting onto*“ koppelt lineare Polymere mit reaktiven Endgruppen an ein Polymer mit entsprechenden funktionellen Gruppen entlang der Polymerkette. Hauptkette und Seitenketten können dabei gezielt synthetisiert und charakterisiert werden. Die „*grafting onto*“ Methode ist an einem Beispiel in Abbildung 1.4 verdeutlicht[29].

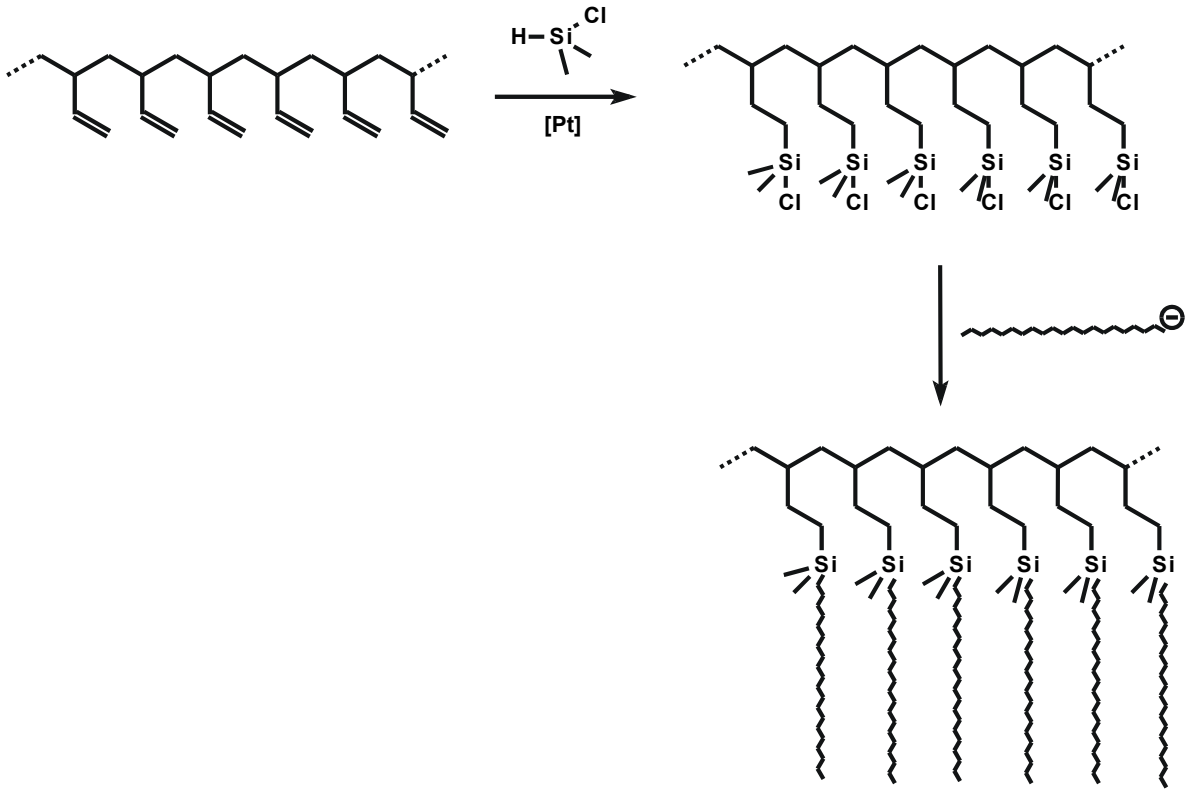

Abbildung 1.4: „grafting onto“ von lebenden, anionischen Polymeren an ein chlorsilanisiertes Polybutadien.

Die Polymerisationsroute „*grafting from*“ erzeugt aktive Zentren entlang der Polymerkette, die eine Polymerisation eines zweiten Monomers initiieren können. Häufig verwendete Methoden sind die Bildung von Radikalen durch Bestrahlung[30] oder Kettentransferreaktionen[31]. Durch Metallierung der polymeren Hauptkette können Initiatoren für die anionische Polymerisation erzeugt werden. Auf diese Weise wurden PB-g-PS Pfropfblockcopolymere von Falk et al.[32] dargestellt. Kennedy et al.[33] beschrieben eine kationische Syntheseroute. Die Polymerisation verläuft jedoch nicht ohne Bildung des entsprechenden Homopolymers und führt zu heterogenen Polymeren. Eine Übersicht über die drei Typen der „grafting from“ Synthese ist in Abbildung 1.5 anhand von Beispielen zusammengestellt.

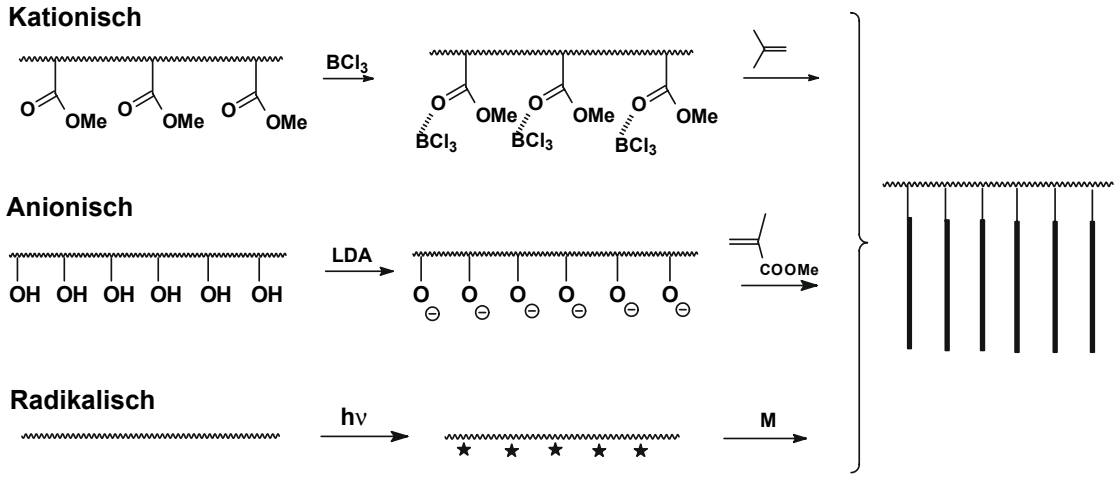

Abbildung 1.5: Kationische, anionische und radikalische „grafting from" Synthese.

Die Polymerisation von Makromonomeren[34] ist die häufigste Methode zur Synthese von Pfropfblockcopolymeren. Ein Makromonomer ist ein Oligomer oder Polymer mit einer polymerisierbaren Endgruppe. Die Makromonomere können mit allen üblichen Polymerisationstechniken hergestellt werden. Durch entsprechende Abbruchsreaktionen oder Initiatoren wird die polymerisierbare Gruppe eingeführt. Zahlreiche Syntheseansätze für Makromonomere sind in Übersichtsartikeln von Rempp[34] und Hadjichristidis[5] zusammengefasst. Die Polymerisation von Makromonomeren wird meist als Copolymerisation mit niedermolekularen Monomeren durchgeführt. Aufgrund von unterschiedlichen Copolymerisationsparametern kann dies jedoch zu Inhomogenität und auch zu phasenseparierten Systemen führen. Die Homopolymerisation von Makromonomeren[5,35] liefert meist nur vergleichsweise geringe Polymerisationsgrade der Hauptkette. Beispielhaft sei die Syntheseroute mit Makromonomeren in Abbildung 1.6 dargestellt.

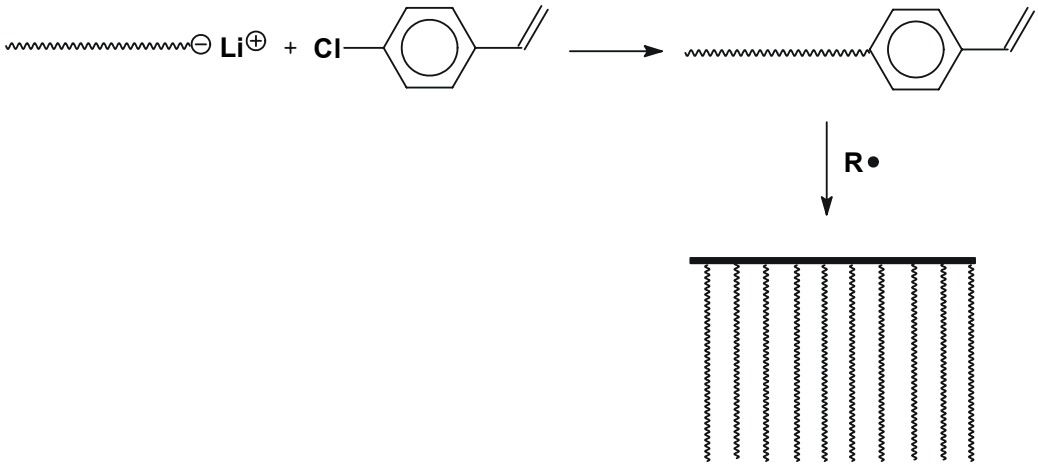

Abbildung 1.6: Beispielhafte Synthese von Pfropfblockcopolymeren mittels Makromonomeren.

In Lösung verhalten sich Pfropfpolymere, die dicht mit Polymerseitenketten funktionalisiert sind, wie sehr steife Moleküle. Sie werden deshalb auch als „zylindrische Bürsten“ bezeichnet.
Die Verzweigungsdichte makromolekularer Verbindungen kann weiter erhöht werden, indem man in die Seitenketten Folgeverzweigungen einbaut. Diese interessante Polymerklasse wird nun im folgenden Kapitel näher betrachtet.

1.4 Dendrimere

Seit der ersten Synthese der Dendrimere 1978 von Vögtle et al. [36], erfreut sich diese Verbindungsklasse immer größerem wissenschaftlichen Interesse[37]. Wie in Abbildung 1.7 schematisch gezeigt, ist die Dendrimer-Struktur generationsweise zentrosymmetrisch vom Kern zur Peripherie hin aufgebaut.

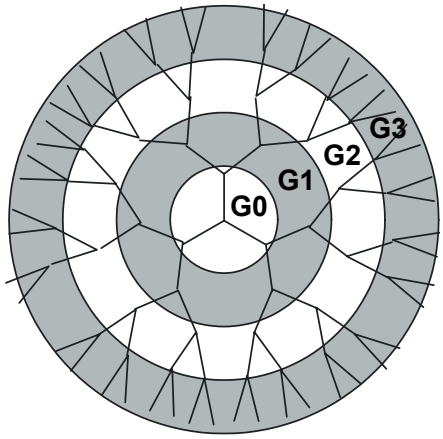

Abbildung 1.7: Schematische Darstellung eines perfekten Dendrimers.

Zur Darstellung dieser perfekt folgeverzweigten Makromoleküle stehen zwei generelle Strategien zur Verfügung: die konvergente Methode von Fréchet et al.[38] und Miller et al.[39], und die divergente Methode von Tomalia et al.[40] und Newkome et al.[41]. Die Vor- und Nachteile beider Syntheserouten sind in der Literatur ausführlich beschrieben[38,42,43]. Beiden Strategien ist jedoch der hohe synthetische wie zeitliche Aufwand gemeinsam; strukturperfekte Dendrimere lassen sich auf beiden Wegen nur bis etwa zur vierten Generation realisieren.
Charakteristisch für Dendrimere ist die große Anzahl an funktionellen Gruppen an der Molekülperipherie. Durch Modifizierung der Dendrimere lassen sich außergewöhnliche Eigenschaften erzielen. Die Verwendung als Träger für katalytische Zentren[44], als uni-

molekulare Mizelle[45,46] oder „*dendritic box*“[47] in der Wirt-Gast-Chemie und zur kontrollierten Freisetzung von Arzneimitteln[48] steht für Dendrimere zur Diskussion.
Aufgrund ihrer kostspieligen Synthese sind für Dendrimere nur Spezialanwendungen denkbar[49]. Hyperverzweigte Polymere stellen für viele Anwendungen eine kostengünstigere Alternative zu Dendrimeren dar.

1.5 Hyperverzweigte Polymere

Topologisch sind hyperverzweigte Polymere wie Dendrimere aus AB_m Monomeren aufgebaut. Begründet in der statistischen Verzweigung besitzen hyperverzweigte Polymere weder einen maximalen Abstand der Wiederholeinheiten zum fokalen Kern (einer äußersten Generation bei Dendrimeren entsprechend), noch eine vollständige Folgeverzweigung. Somit besitzen hyperverzweigte Polymere neben dendritischen und terminalen Wiederholeinheiten auch lineare Struktureinheiten, bei denen nur eine der beiden B-Gruppen umgesetzt wurde. Abbildung 1.8 zeigt schematisch die Molekülcharakteristik hyperverzweigter Polymere, sowie auch die Verzweigungseinheiten: dendritisch (D), linear (L) und terminal (T). Experimentell ist die Topologie hyperverzweigter Polymere über den Verzweigungsgrad (DB)[50] quantifizierbar. Definitionsgemäß ist für lineare Moleküle DB=0 (0%) und für Dendrimere DB=1 (100%). Die gezielte Variation des Verzweigungsgrades wurden intensiv erforscht. So untersuchten Frey und Mitarbeiter[51,52,53] die Einflüsse von AB Comonomeren auf den Verzweigungsgrad. Die Resultate wurden in jüngster Zeit von Moore et al.[54] bestätigt. Die Erhöhung des Verzweigungsgrades auf DB=1 gelang mit einem postsynthetischen Dendrimerschritt an einem vorgebildeten hyperverzweigten Carbosilan durch Lach et al.[55].

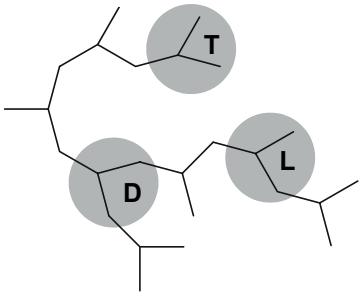

Abbildung 1.8: Schematische Molekülstruktur hyperverzweigter Polymere mit den Verzweigungseinheiten dendritisch (D), linear (L) und terminal (T).

Hyperverzweigte Polymere wurden schon von Friedel und Crafts 1885 synthetisiert[56], wenn auch nicht als solche erkannt. Ebenso besitzt das 1921 publizierte „Lautemanns Rot“[57] eine

hyperverzweigte Topologie. Obwohl die erste gezielte Synthese, sowie erste theoretische Berechnungen zu hyperverzweigten Polymeren bereits 1952 von Flory[58] beschrieben wurden, gab es dazu erst wieder Mitte der 1980er Jahre[59] ein gesteigertes wissenschaftliches Interesse. Bei den Naturstoffen findet sich die hyperverzweigte Struktur beim Amylopektin, einem Bestandteil der Stärke, aber auch bei Dextrinen und anderen Speicherstoffen, wie Glycogen.

Zur Synthese hyperverzweigter Polymere stehen zwei grundsätzliche Synthesekonzepte zur Auswahl: die einstufige Polykondensation in einem Reaktionsgefäß („*one-pot*“) und die jüngst entwickelte langsame Monomerzugabe („*slow monomer addition*“).

Die einfachste Synthese hyperverzweigter Polymere ist die Homopolymerisation von AB_m Monomeren im Eintopfverfahren („*one-pot*“)[58]. Das Monomer wird hierfür mit Katalysator gemischt und in Masse oder Lösung durch Temperaturerhöhung polymerisiert. Diese einfache Syntheseroute ermöglicht keine Reaktionskontrolle hinsichtlich Molmasse und Uneinheitlichkeit. Die beobachteten Polydispersitäten weisen sehr große Werte auf (meist >5). Durch Copolymerisation mit Kernmolekülen der Struktur B_f wurde versucht, die Molmasse einzustellen[60,61,62]. Der Erfolg dieser Synthesemethode war jedoch sehr gering, da Ringbildung und eine statistische Limitierung des Umsatzes der funktionellen Gruppen des Kerns[63] die Kontrolle der Molmasse unmöglich macht. Fawcett et al.[64] und Dušek et al.[65] haben in einigen Arbeiten die Rolle der Zyklisierung bei der Polymerisation von AB_m Monomeren abgeschätzt. Eine Reihe von synthetischen Arbeiten zur Zyklisierung folgte[66,67,68].

Die langsame Monomerzugabe[60,69] als Technik zur gezielten Synthese hyperverzweigter Polymere wurde von Sunder et al.[70] erstmals 1999 erfolgreich auf hyperverzweigtes Polyglycerin angewendet. Die gelungene Kontrolle des Molekulargewichts, geringe Uneinheitlichkeiten und die Unterdrückung der Ringbildung bei der langsamen Monomerzugabe begründeten den mittlerweile bemerkenswerten wissenschaftlichen Erfolg der Methode[54,66,71].

Nach der Realisierung der Synthese eröffnet sich heute die Frage nach Anwendungen für hyperverzweigte Polymere. Aufgrund ihrer großen Anzahl an funktionellen Endgruppen wurden hyperverzweigte Polymere als Trägermaterialien für Chromophore[72] und Arzneistoffe[73], als multifunktionelle Initiatoren[74], Vernetzer bei Reaktivharzen[75] oder als Additiv für Pulverlacke[76] verwendet.

Thema dieser Arbeit sind hyperverzweigte Polycarbosilane, die im folgenden Kapitel einführend vorgestellt werden.

1.5.1 Hyperverzweigte Polycarbosilane

Die Chemie der Carbosilane zeichnet sich aus durch eine große Variationsbreite bei der Monomersynthese. Zudem weisen Poly(carbosilane) eine besondere chemische und thermische Stabilität auf.

Die erste Synthese von hyperverzweigten Polycarbosilanen erfolgte durch Interrante et al.[77,78] im Jahr 1991. Durch Zugabe von Magnesium zu (Chlormethy)trichlorsilan wurde in situ ein AB_3 Monomer dargestellt, welches sofort polymerisierte. Durch Reduktion konnte das Hydrolyse-empfindliche Polymer in das stabile Hydridocarbosilan überführt werden. Die Polymere eigneten sich als Precursor für SiC-Fasern[79]. Die Syntheseroute mittels Grignard-Reaktion führten Yao und Son[80] weiter. Meist wird jedoch die Synthese durch Hydrosilylierung[81] gewählt. Die AB_m-Monomere weisen dabei eine Si-H Gruppe als fokale A-Gruppe auf, sowie C=C Doppelbindungen (B-Gruppen). Eine Zusammenstellung typischer Carbosilan-Monomere für die Hydrosilylierung ist in Abbildung 1.9 aufgeführt.

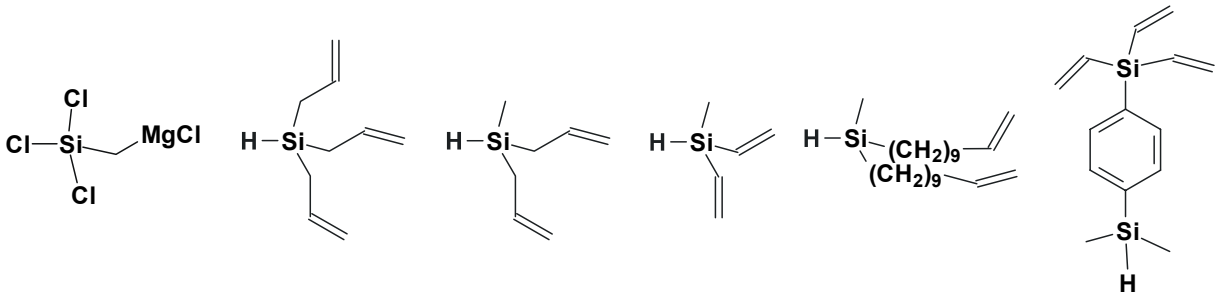

Abbildung 1.9: AB_m Monomere für die Darstellung hyperverzweigter Polycarbosilane.

Der ersten Darstellung durch Muzafarov folgte die experimentelle Bestimmung des Verzweigungsgrades in Übereinstimmung mit der Theorie[50] durch Frey und Mitarbeiter[82]. Den Einfluss der Molekülstruktur auf die Reaktionskinetik untersuchten sowohl Möller et al.[83] als auch Frey et al.[84], die Auswirkungen der Zyklisierung der „fokalen“ Monomereinheit Fréchet et al.[68] und Burgath et al.[85]. 1-Dimethylsilyl-4-trivinylsilylbenzol wurde als AB_3-Monomer für die erste Synthese aromatischer Carbosilan-Polymere von Son und Yoon[86] eingesetzt.

Carbosilane zeichnen sich durch hohe molekulare Flexibilität und die damit verbunden niedrigen Glasübergangstemperaturen aus, weshalb sie sich besonders für die vorliegende Arbeit eigneten. Für maßgeschneiderte Anwendungen ist häufig eine Funktionalisierung der Endgruppen nötig, die zum Aufbau des hyperverzweigten Gerüsts beitragen. Auf diese Weise entstehen hyperverzweigte Polymere mit neuen Eigenschaften.

1.5.2 Funktionalisierte hyperverzweigte Polymere

Charakteristisch für hyperverzweigte Polymere ist eine große Anzahl an funktionellen Endgruppen. Die daraus resultierenden außergewöhnlichen Eigenschaften lassen sich nun durch Funktionalisierung anpassen. Die Funktionalisierung kann dabei mittels Copolymerisation oder durch polymeranaloge Umsetzung eines vorgebildeten Polymers erreicht werden. Beide Syntheserouten sind in Abbildung 1.10 schematisch dargestellt.

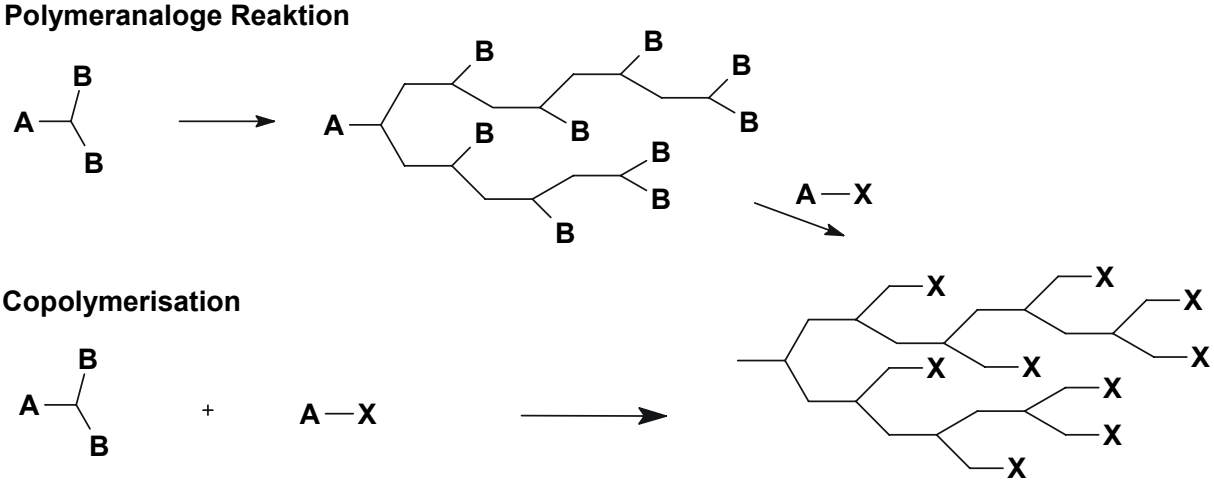

Abbildung 1.10: Schema der postsynthetischen Funktionalisierung hyperverzweigter Polymere (polymeranaloge Umsetzung) und die Copolymerisation AB_2 mit AX.

Meist wird erst nach der Entstehung des Polymergerüsts (postsynthetisch) funktionalisiert. Zahlreiche polymeranaloge Umsetzungen wurden an hyperverzweigten Polymeren durchgeführt. Fréchet und Mitarbeitern[87] veresterten die phenolischen Endgruppen aromatischer hyperverzweigter Polyester. Fettsäureester-modifiziertes hyperverzweigtes Polyglycerin stellten Sunder et al.[88] vor. Weitere Funktionalisierungen am Polyglycerin folgten[89,90]. Schlenk et al.[91] berichteten von hyperverzweigten Carbosilanen, funktionalisiert mit katalytisch aktiven Zentren. Haag et al.[92] nutzten hyperverzweigte Polymere als Träger für die organische Synthese.

Eine weitere Klasse stellen die mesogen-funktionalisierten hyperverzweigten Polymere dar, wodurch flüssigkristallines Verhalten induziert wird. Mesogen-funktionalisierte Dendrimere[93] und hyperverzweigte Polymere[94] stellten Percec et al.[95] 1992. Dabei bildet das Monomer selbst die mesogene Einheit dar. Ramakrishnan und Mitarbeiter[96] knüpfte die Mesogenen Einheiten über Spacer an die Endgruppen folgeverzweigter Polymere durch Copolymerisation eines verzweigenden AB_2-Monomers mit einem Funktionalisierungsreagenz AX an. Diese aromatischen Polyurethane hatten jedoch aufgrund mangelnder Flexibilität keinen flüssigkristallinen Bereich. Smektische Mesophasen wurden hingegen bei

Carbosilan-Dendrimeren mit mesogenen Endgruppen beobachtet[97,98,99]. Ringsdorf et al.[100] publizierten cholesterische hyperverzweigte Polymere. Quincy et al.[101,102,103] nutzten hyperverzweigtes Polyglycerin als Grundgerüst für die Mesogen-Funktionalisierung. Dabei konnten nematische Mesophasen beobachtet werden.

1.6 Kombinierte Architekturen

Außergewöhnliche Polymerarchitekturen lassen sich durch Kombinationen von linearen, Stern-, Pfropf- und dendritischen Polymeren gewinnen[5,6].

1.6.1 Kombinierte Topologien mit Sternpolymer-Grundstruktur

H- und super-H-förmige Polymere stellen eine Kombination von zwei Sternmolekülen dar. Polymere in H-Form beschrieb 1981 Roovers und Toporowski[104]. Super-H Polymere folgten von Hadjichristidis et al.[105]. Die Synthese von „*dumbbell*“ Polymeren[106] in Hantelform ergänzten diese Art der Architektur. Regenschirm-[107] und Regenschirmstern-Polymere[108] stellte Roover und Mitarbeiter vor. Alle diese Architekturen entstanden durch Verknüpfung von lebenden Anionen mit Chlorsilanen. Schappacher und Deffieux[109] kombinierten Stern- mit Pfropfpolymeren. Poly(chlorethylvinylether) mit einer Sternarchitektur wurde mit lebendem Polystyrol-Lithium zu gepfropften Sternmolekülen umgesetzt. Sternpolymere mit hyperverzweigten Armen stellte Lach et al.[61,110] in einer ersten Arbeit vor. Abbildung 1.11 zeigt diese außergewöhnlichen Polymerarchitekturen schematisch.

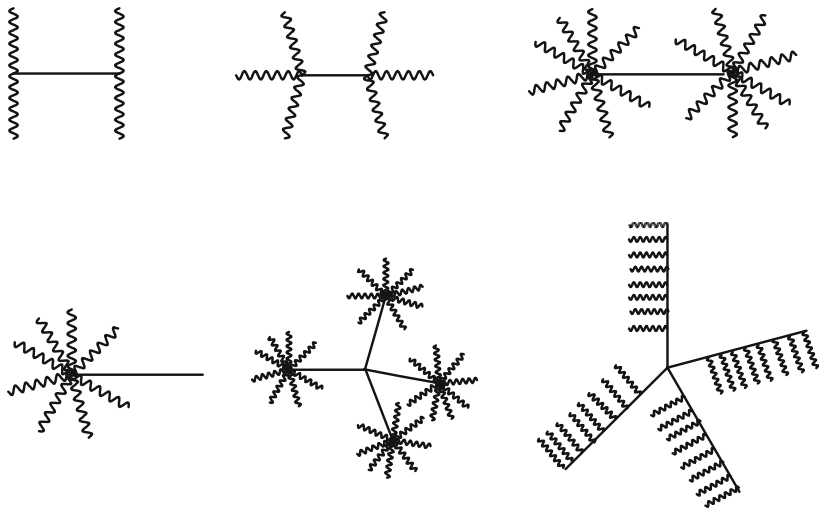

Abbildung 1.11: Verzweigte Polymerarchitekturen auf der Basis von Sternmolekülen: H-, super-H-Polymere, Hantel-, Regenschirm-, Regenschirmstern-, Kammstern- und hyperverzweigte Sternpolymere.

1.6.2 Kombinierte Topologien mit Graftpolymer-Grundstruktur

1.6.2.1 Dendronisierte Polymere

Der Begriff „Dendron“ bezeichnet ein aus AB_m-Monomeren aufgebautes, perfekt folgeverzweigtes Molekülfragment mit einer fokalen A-Gruppe. Der Aufbau der Dendrone erfolgt, entsprechend der Dendrimersynthese, generationsweise. Durch Aufpfropfen solcher Moleküle auf eine lineare Kette mit entsprechenden funktionellen Seitengruppen entstehen den Pfropfpolymeren analoge „dendronisierte“ Polymere [111,112]. Diese Polymere sind im Idealfall an jeder Wiederholeinheit mit perfekt verzweigten Dendronen besetzt. Eine schematische Darstellung dieser Polymerarchitektur ist in Abbildung 1.12 wiedergegeben.

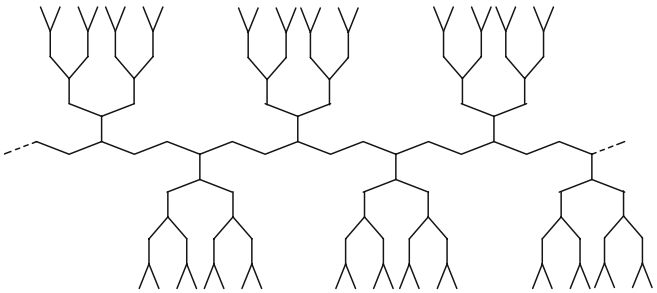

Abbildung 1.12: Schematische Darstellung eines dendronisierten Polymers.

Analog zu den Graftpolymeren gibt es drei verschiedene Wege zur Synthese: divergent („*grafting from*“), konvergent („*grafting onto*“) und mittels Makromonomeren. Die Bezeichnungen konvergent und divergent sind aus der Nomenklatur der Dendrimere (siehe Kapitel 1.4) übernommen.

Die divergente Methode entwickelte Tomalia und Mitarbeiter[113,114]. Ein lineares Polyethylenimin wurde als Kern in der divergenten Synthese von PAMAM eingesetzt.

Schlüter et al.[115] untersuchten die konvergente Synthesestrategie. Benzylether-Dendronen vom Fréchet-Typ wurden mit hydroxyliertem Poly-p-phenylen umgesetzt. Vollständiger Umsatz der Hydroxyl-Gruppen der linearen Hauptkette ist dabei jedoch kaum zu erzielen, vor allem bei höherer Generationszahl der Dendronen[116,117].

Die Nachteile obiger Synthesewege führten zu intensiven Bemühungen auf dem Gebiet der Makromonomere[112] (Dendron-Monomere). Fréchet und Hawker[118] beschrieben bereits 1992 die Polymerisation von Dendron-Monomeren. Der problematische Aspekt bei der Polymerisation von Makromonomeren ist die starke sterische Abschirmung[119,120] der polymerisierbaren fokalen Einheit, besonders bei großen Generationen. Hohe Polymerisationsgrade der Hauptkette konnten auch bei sehr langen Reaktionszeiten nicht erreicht werden. Selbstorganisation der Dendron-Monomeren in Lösung oberhalb der kritischen Konzentration

bewirkte eine Selbstbeschleunigung der Reaktion[121]. Schlüter et al.[117] konnten durch eine Suzuki-Kreuzkupplung mit Dendron-Makromonomeren der vierten Generation[122] funktionalisiertes Poly-p-phenylen mit einem Polymerisationsgrad DP>100 herstellen.

Eine zylindrische Gestalt lässt sich, wie bei den Pfropfpolymeren, auch für die dendronisierten Polymere erwarten. Durch die sterische Abstoßung der voluminösen Seitengruppen kommt es zu einer Versteifung der Hauptkette. Deshalb werden die Anwendungensmöglichkeiten dieser Nanoobjekte im Bereich der Nanotechnologie gesucht. Ihre Persistenzlänge ist im Bereich der Konturlänge (50nm)[112]. Die wurmartige Gestalt der dendronisierten Polymere konnte mittels AFM an Einzelmolekülen visualisiert werden (Abbildung 1.13)[123].

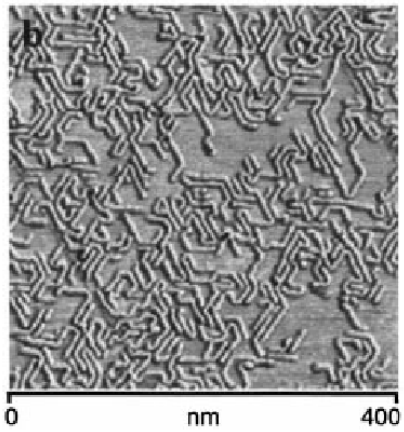

Abbildung 1.13: AFM-Bild dendronisierter Polymere.

1.6.2.2 Hyperverzweigte Pfropfblockcopolymere

Hyperverzweigte Pfropfblockcopolymere stellen zu dendronisierten Polymeren ein statistisch verzweigtes Analogon dar. Abbildung 1.14 zeigt eine schematische Darstellung dieser Verbindungsklasse.

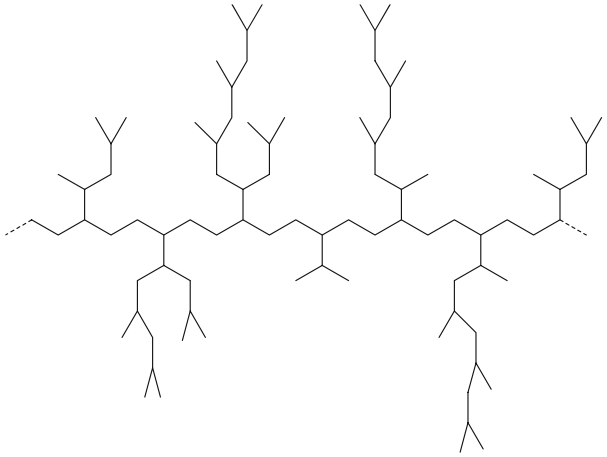

Abbildung 1.14: Pfropfblockcopolymere mit hyperverzweigten Seitenketten.

In der einzigen bislang hierzu publizierten Arbeit stellten Lach et al.[61] hyperverzweigte Carbosilanpolymere mit einer fokalen Oxazolin-Gruppe dar. Lach polymerisierte diese Makromonomere zu linearen Polymeren mit hyperverzweigten Seitenketten, wobei keine großen Polymerisationsgrade der linearen Hauptketten erzielt werden konnten. Weitere polymerchemischen Untersuchungen wurden nicht durchgeführt.
Die Synthese von Pfropfpolymeren mit hyperverzweigten Seitenketten mittels einer „*grafting from*“ Methode sollte im Rahmen dieser Arbeit verwirklicht werden.

1.6.3 Kombinierte Topologien mit Blockcopolymer-Grundstruktur

1.6.3.1 Linear-Pfropfpolymere

Eine Serie von Blockcopolymeren mit linearem und gepfropftem Block beschrieben Hadjichristidis und Mitarbeiter[124] durch eine Kombination aus lebend anionischer und lebend radikalischer (TEMPO) Polymerisation.

1.6.3.2 Linear-dendritische Polymere

Lineare Polymere mit einem Dendron am Molekülende werden in diesem Abschnitt näher betrachtet.
Zur Synthese stehen, wie bei der Dendrimer-Synthese selbst, die konvergente und die divergente Route zur Verfügung. Die konvergente Synthese verbindet ein vorgefertigtes Dendron mit einer linearen Kette. Im Gegensatz dazu wird bei der divergenten Methode von der fokalen Endgruppe eines linearen Kerns aus, generationsweise ein Dendron aufpolymerisiert.
In einer ersten Synthese verknüpfte Fréchet et al.[125,126,127] lineares Polyethylenoxid mit einem Polybenzylether-Dendron. ABA Triblockcopolymere mit zwei dendritischen A-Blöcken beschrieben Fréchet et al.[128]. Die lebende, anionische Natrium/Naphthalin initiierte Styrolpolymerisation wurde mit chlormodifizierten Dendronen zu hantelförmigen ABA Triblockcopolymeren umgesetzt. Amphiphile Blockcopolymere („Superamphiphile“) publizierten Meijer et al.[129,130] im Jahre 1995. An lineares PEO polymerisierten sie mittels divergenter Methode ein PAMAM Dendron auf. Hammond et al.[131,132,133] untersuchten die Grenzflächeneigenschaften dieser linear-dendritischen Blockcopolymere an der Luft-Wasser Grenzfläche. Eine Zusammenstellung dieser Polymerstrukturen ist in Abbildung 1.15 wiedergegeben.

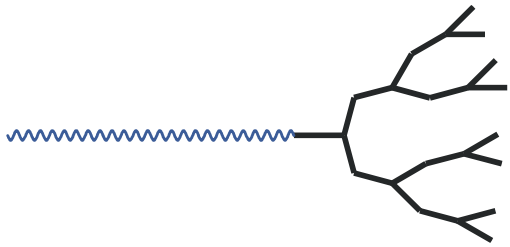

Abbildung 1.15: Schematische Darstellung eines linearen-block-dendritischen Copolymers.

Der Einfluss der verzweigten Molekülarchitektur auf das Phasenverhalten dieser Blockcopolymere stellt eine interessante Frage dar. Leider sind von den oben genannten Arbeiten keine Festkörpereigenschaften, wie die Phasensegregation, beschrieben worden. Die Ursache ist in den recht kleinen dendritischen Blöcken zu suchen. Trotz des extrem hohen Syntheseaufwands konnten bislang keine für eine Phasensegregation ausreichend großen Dendronen dargestellt werden.

1.6.3.3 Linear-dendronisierte Polymere

Die Synthese von Blockcopolymeren mit linearem und dendronisiertem Block beschrieben Hammond et al.[134]. Ausgehend von einem linearen Diblockcopolymer (Polyethylenoxid-*b*-polyethylenimin) wurde der Polyethylenimin Block mit Polyamidoamin (PAMAM) Dendronen in einer divergenten Synthese dendronisiert. Die erhaltenen Blockcopolymere zeigen interessante amphiphile Eigenschaften.

1.6.3.4 Linear-hyperverzweigte Polymere

Eine einfachere Alternative zu schrittweise aufgebauten Dendronstrukturen stellen die hyperverzweigten Polymere dar. Teil dieser Arbeit war die Entwicklung einer neuen Strategie für das Aufpfropfen von hyperverzweigten Ästen an lineare Blockcopolymere-Templaten zur Darstellung von Blockcopolymeren mit linearem und hyperverzweigtem Block. Dazu sollte geklärt werden, ob die Polymerisation von AB_2-Monomeren in einem Kettenwachstums-Mechanismus und damit *lebend* zu realisieren ist. Zudem sollte das Phasenverhalten dieser neuen Blockcopolymerklasse untersucht werden.

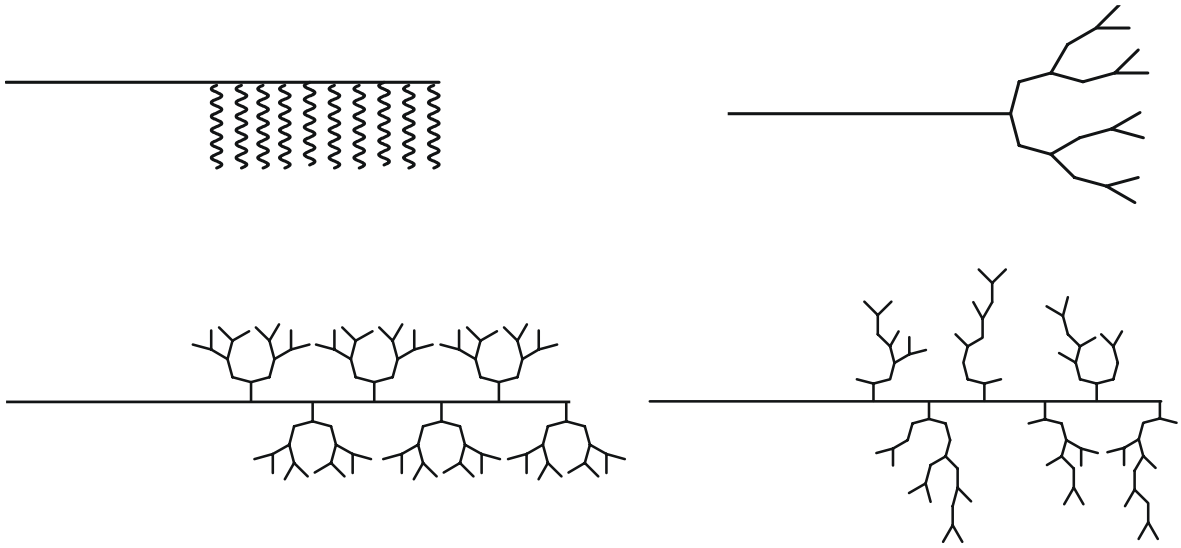

Abbildung 1.16: Schematische Darstellung der Polymerarchitekturen: linear-pfropf, linear-dendritisch, linear-dendronisiert und linear-hyperverzweigt.

2 Zielsetzung

Die Chemie der Carbosilane eignet sich besonders wegen deren Stabilität, Vielseitigkeit und der großen Anzahl an funktionellen Endgruppen für die Synthese neuartiger Polymerarchitekturen. Durch die Anwendung verschiedener Polymerisationsmethoden, Monomere und Funktionalisierungsreagenzien ergeben sich vielseitige Variationsmöglichkeiten.
Ziel dieser Arbeit war die Synthese von neuartigen polymeren Architekturen; Copolymere mit einem linearen und einem hyperverzweigten Block. Die Chemie der Carbosilane sollte dazu verwendet werden, Polymere mit hyperverzweigten Seitenketten mit definierter Molmasse und geringer Uneinheitlichkeit darzustellen. Zudem sollte diese makromolekulare Topologie genutzt werden, neuartige Blockcopolymere mit einem linearen und einem hyperverzweigten Block zu synthetisieren.
Des weiteren sollte die Funktionalisierung hyperverzweigter Polymere zusätzlich zur polymeranalogen Modifizierung durch Copolymerisation von AB_2- und AX-Comonomeren[96,135,136] erfolgen. Mesogen-funktionalisierte, hyperverzweigte Polymere mit flüssigkristallinen Eigenschaften waren damit zu generieren. Daraus ergeben sich folgende Ziele:

1. Kinetische Voruntersuchungen der Polymerisation von Carbosilan-Monomeren
Für die Hydrosilylierungsreaktion stehen Monomere vom AB_m-Typ, wie Diallylmethylsilan, Triallylsilan und Methyldiundecenylsilan, zur Verfügung. Als Katalysatoren für die Hydrosilylierung kommen Platinkomplexe, wie Zeise-Dimer, Cyclooktadienyl-platin(II)-dichlorid, oder Tetramethyldivinyldisiloxan-platin in Frage.
Die Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation dieser Monomere stellt einen wichtigen Aspekt bei der gezielten Synthese hyperverzweigter Polymere dar. Aus diesem Grund sollten die Einflüsse der Monomere, des Katalysators und dessen Menge auf die Kinetik der hyperverzweigenden Polymerisation untersucht werden.

2. Synthese von Polymeren mit hyperverzweigten Seitenketten
Die Polymerisationstechnik der langsamen Monomerzugabe[69] stellt eine geeignete Methode zur Gewinnung hyperverzweigter Polymere mit vorher bestimmbarer Molmasse und enger

Molmassenverteilung dar. Für die Anwendung dieser Methode waren die Reaktionsbedingungen zu ermitteln und zu optimieren. Unter Einbeziehung der Ergebnisse der kinetischen Voruntersuchungen sollte das Monomer-Katalysator System mit der höchsten Geschwindigkeitskonstante gewählt werden. Poly(1.2-butadien) bietet sich als Kernmolekül für die langsamen Monomerzugabe an.

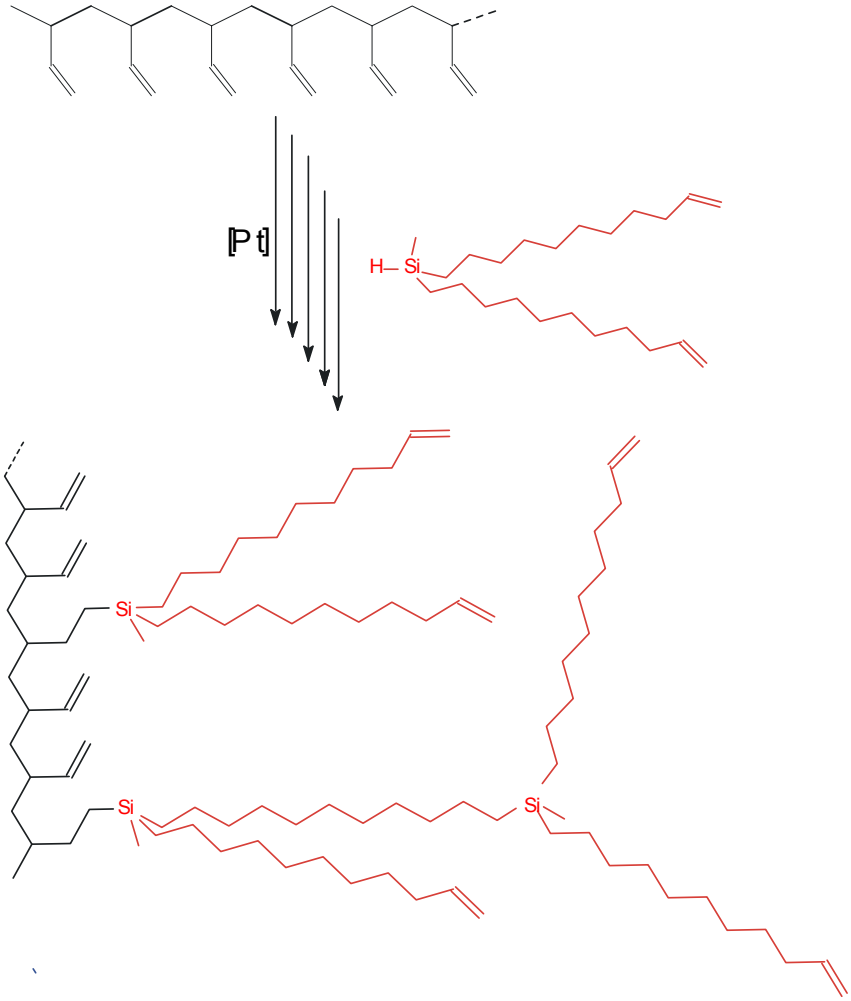

Abbildung 2.1: Reaktionsschema der langsamen Monomerzugabe von Methyldiundecenylsilan zu Poly(1.2-butadien).

Die synthetisierten Polymere mit hyperverzweigten Seitenketten sollten hinsichtlich Umsatz der Kerngruppen und Uneinheitlichkeit in Abhängigkeit des Kerns mit den Ergebnissen theoretischer Arbeiten zu der langsamen Monomerzugabe verglichen werden.

3. Synthese von Blockcopolymeren mit linearem und hyperverzweigtem Block

Die gewonnenen Erkenntnisse aus der Synthese von Polymeren mit hyperverzweigten Seitenketten eignen sich, eine neue Klasse von Blockcopolymeren darzustellen. Die Verwendung eines Blockcopolymers (Polystyrol-*b*-Polybutadien) als Kern bei der langsamen

Monomerzugabe sollte zu Blockcopolymeren mit linearem und hyperverzweigtem Block führen. Eine systematische Variation der Blockverhältnisse durch verschiedene Polymerisationsgrade der hyperverzweigten Komponente bietet eine umfangreiche Untersuchung der Blockcopolymere.

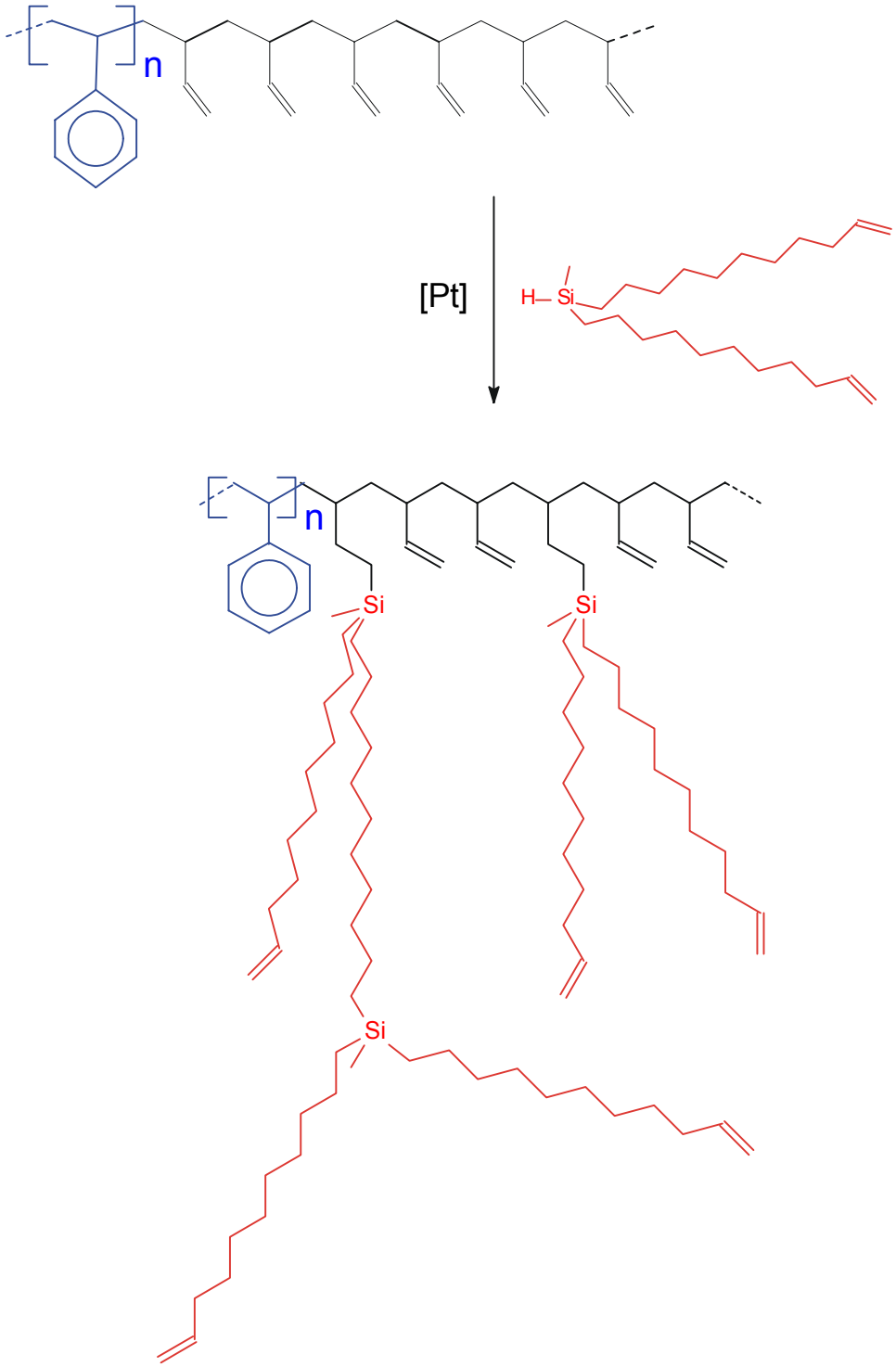

Abbildung 2.2: Reaktionsschema zur Darstellung von Blockcopolymeren mit linearem und hyperverzweigten Block.

Zusätzlich zu der üblichen Charakterisierung makromolekularer Verbindungen war das morphologische Verhalten dieser Blockcopolymere zu untersuchen, sowie mikroskopische und Streuexperimente durchzuführen. Die Ergebnisse sollten der Erstellung eines Phasendiagramms dienen.

4. Funktionalisierung hyperverzweigter Polymere und deren LC-Verhalten

Die Funktionalisierung hyperverzweigter Polymere zur Modifikation ihrer Eigenschaften wurde bereits einleitend erläutert. Zur Erzeugung flüssigkristalliner Eigenschaften kann als Funktionalisierungsagens ein cholesteryl-modifiziertes Silan benutzt werden.

Mesogen-funktionalisierte hyperverzweigte Polycarbosilane waren durch polymeranaloge Umsetzung und Copolymerisation in Masse zu synthetisieren.

Das flüssigkristalline Verhalten der cholesteryl-modifizierten Polymere aus den unterschiedlichen Syntheserouten waren auf ihre Unterschiede und Gemeinsamkeiten hin zu untersuchen.

5. Vernetzung hyperverzweigter Polymere

Entsprechend der Funktionalisierung hyperverzweigter Polymere mit AX Reagenzien lässt sich eine Vernetzung durch die Copolymerisation mit A-A Reagenzien bewirken. Netzwerke auf Basis hyperverzweigter Polymere sollten mit verschiedenem Anteil des Vernetzungsagens A-A dargestellt und auf ihren Sol-Anteil, Quellungsgrad und ihr thermisches Verhalten hin untersucht werden.

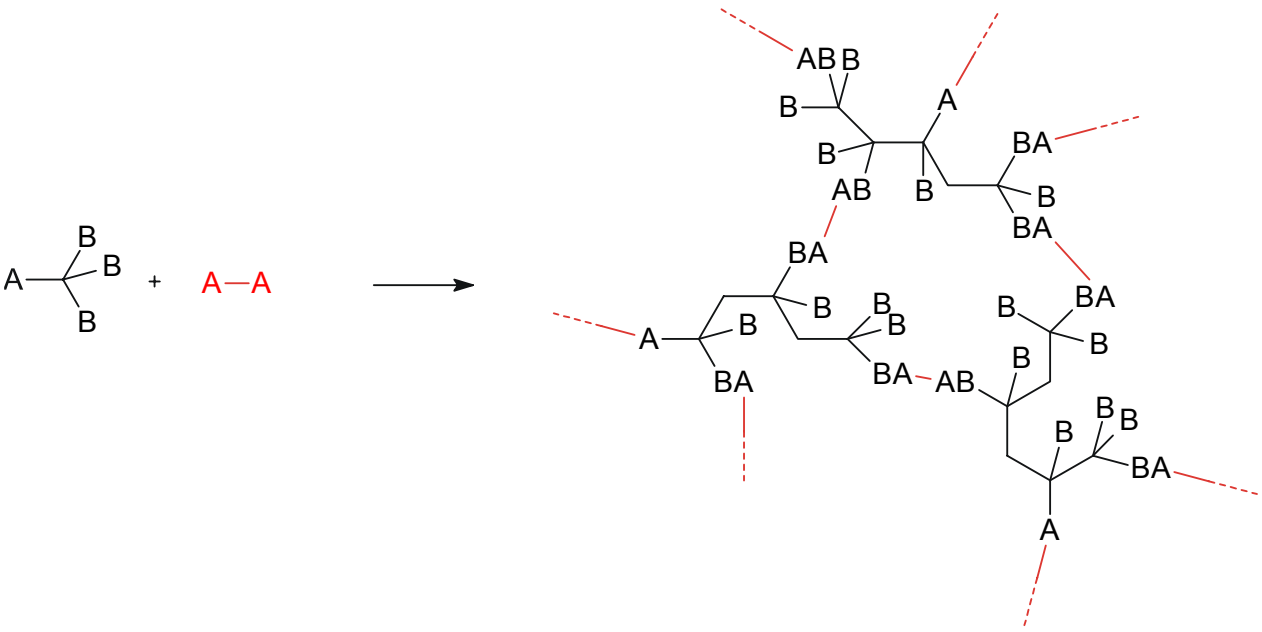

Abbildung 2.3: Reaktionsschema zu Synthese polymere Netzwerke auf Basis hyperverzweigter Polymere.

6. Aufbau einer präparativen GPC- und HPLC-Anlage

Im Rahmen der Aufreinigung der Polymerproben war eine präparative GPC-Anlage mit angekoppelter HPLC aufzubauen und in Betrieb zu nehmen.

3 Hyperverzweigte Polycarbosilane

3.1 Einleitung

Polymere mit hyperverzweigter Struktur wurden bereits in den 1950er Jahren von Flory[58] dargestellt. In einer grundlegenden Arbeit beschäftigte sich Flory mit der Synthese, der Kinetik und der Topologie von Polymeren, dargestellt aus AB_m-Monomeren (mit $m \geq 2$). Berechnungen des Polymerisationsgrades (*DP*) basieren auf der Carothers-Gleichung für Stufenwachstumsreaktionen. Die modifizierte Carothers-Gleichung für die hyperverzweigende AB_m-Polymerisation in Gleichung 3.1 verdeutlicht, dass nur für sehr hohe Umsätze (*p*) hochmolekulare Verbindungen gewonnen werden können.

$$DP = \frac{1}{1 - p_A} = \frac{1}{1 - m \cdot p_B} \tag{3.1}$$

Die Polydispersität (*PD*) der hyperverzweigten Polymere wurde von Flory als abhängig vom Polymerisationsgrad berechnet. *PD* nimmt nach Gleichung 3.2 [137,138] im Vergleich zur linearen Polykondensation sehr große Werte an.

$$PD \approx \frac{DP}{2} \tag{3.2}$$

In den siebziger Jahren erfolgte als erste Arbeit zur Struktur hyperverzweigter Polymere die Berechnung der Trägheitsradien durch Burchard[139,140]. Die Lichtstreuung wurde zur experimentellen Untersuchung der Trägheitsradien von Amylopektin herangezogen.

Die Synthese hyperverzweigter Polymere, eingeleitet von zahlreichen Arbeiten über Dendrimere, ist seit den 1990er Jahren erneut im Blickpunkt der Forschung. Hawker[141] und Kim[142] führten die theoretischen Aspekte mit der Einführung des Verzweigungsgrades (*DB*) fort. Die experimentell leicht zugängliche Größe wurde zunächst als Maß der Topologie folgeverzweigter Makromoleküle für den Spezialfall großer Polymerisationsgrade bei der Polymerisation von AB_2-Monomeren eingeführt. Hölter et al.[50] entwickelten eine allgemeine Definition des Verzweigungsgrades für alle AB_m-Polymerisationen. Gleichung 3.3 definiert den Verzweigungsgrad für AB_2-Monomere.

$$DB = \frac{2D}{2D + L} \tag{3.3}$$

Hölter berechnete zudem den Verzweigungsgrad für Copolymerisationen von AB_m- und AB_n-Monomeren (mit $m \neq n$). Experimentelle Arbeiten zur Steuerung des Verzweigungsgrades entstanden als Konsequenz dieser theoretischen Vorarbeiten[51].

Kricheldorf et al.[62,143] stellten 1994 erste Überlegungen zur Kontrolle der Synthese bezüglich der Molmasse an. Kricheldorf versuchte die Molmasse der Polymere durch eine Copolymerisation von AB_m-Monomeren und B_f-Kernmolekülen (*f* ist die Zahl der funktionellen B-Gruppen des Kerns) zu steuern[144,145,146]. Diese Copolymerisation wird jedoch, wie im Anschluss beschrieben, durch einen limitierten Umsatz der Kerngruppen und Ringbildungsreaktionen deutlich beeinflusst. Zunächst soll die Nebenreaktion Ringbildung näher betrachtet werden.

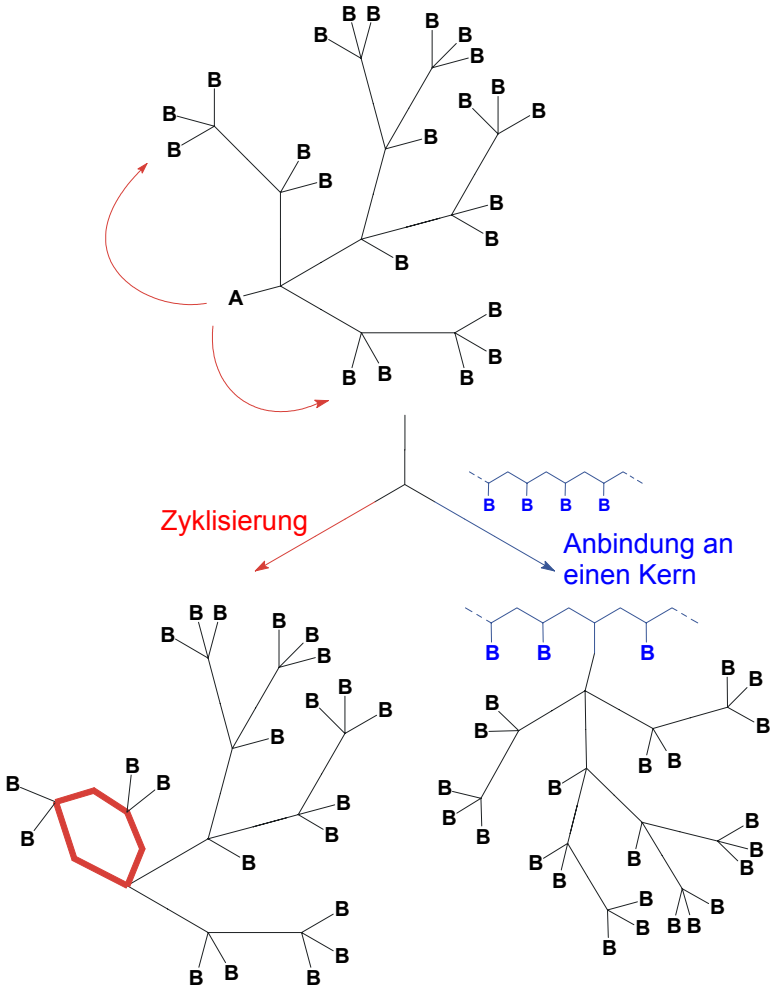

Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Zyklisierung als Konkurrenzreaktion zur Anbindung an das Kernmolekül.

Die Polymerisation von AB_m-Monomeren führt mit jedem addierten Monomer zu einer um *m*-1 steigenden Zahl an endständigen B-Gruppen. Die Wahrscheinlichkeit, dass die fokale A-Gruppe in einer intramolekularen Reaktion einen Ring bildet, wächst daher im Laufe der Reaktion. Die zyklisierte Spezies trägt dann keine fokale A-Gruppe mehr und kann nicht mehr an ein Kernmolekül anbinden, sondern stellt selbst ein neues Kernmolekül dar (Abbildung 3.1).

Durch die Bildung neuer Kernmoleküle wird der erreichbare Polymerisationsgrad herabgesetzt. Eine Kontrolle des Polymerisationsgrades durch das Verhältnis Monomer / B_f-Kernmolekülen wird unmöglich. Erste intensive Überlegungen zur Rolle der Ringbildung bei der Polymerisation von AB_m-Monomeren in Masse stellten Dušek[65] und Fawcett [64] an. Es konnte theoretisch wie auch im Experiment gezeigt werden, dass für hohe Umsätze zyklische Verbindungen die Hauptfraktion ausmachen.

Ein zweiter Aspekt bei der Copolymerisation von AB_m und B_f bildet der Umsatz der funktionellen Gruppen des Kerns p_B. Der Wert von p_B ergibt sich aus dem Verhältnis der A- zu B-Gruppen. Dies ist festgelegt durch das Monomer / Kern Verhältnis und der Zahl der B-Gruppen des Monomers und des Kerns. Für die Copolymerisation von x AB_m + y B_f ist der Umsatz p_B nach Gleichung 3.4[63]:

$$p_B = \frac{x}{xm + yf} \tag{3.4}$$

Zur Veranschaulichung ist der Umsatz der Kerngruppen p_B in Abbildung 3.2 gegen das Monomer / Kern-Verhältnis $r=x/yf$ für AB_3-Monomere aufgetragen. Man erkennt, dass aus rein statistischen Gründen der Umsatz der B-Gruppen, damit auch der funktionellen Gruppen des Kerns, auf ⅓ limitiert ist. Dies wirkt sich direkt auf den Umsatz der Kernmoleküle selbst aus. Der Einsatz von Kernmolekülen bei der Polymerisation in Masse führt aufgrund der Ringbildung und einem statistisch limitierten Umsatz der Kerngruppen nicht zu einer Kontrolle des Polymerisationsgrades.

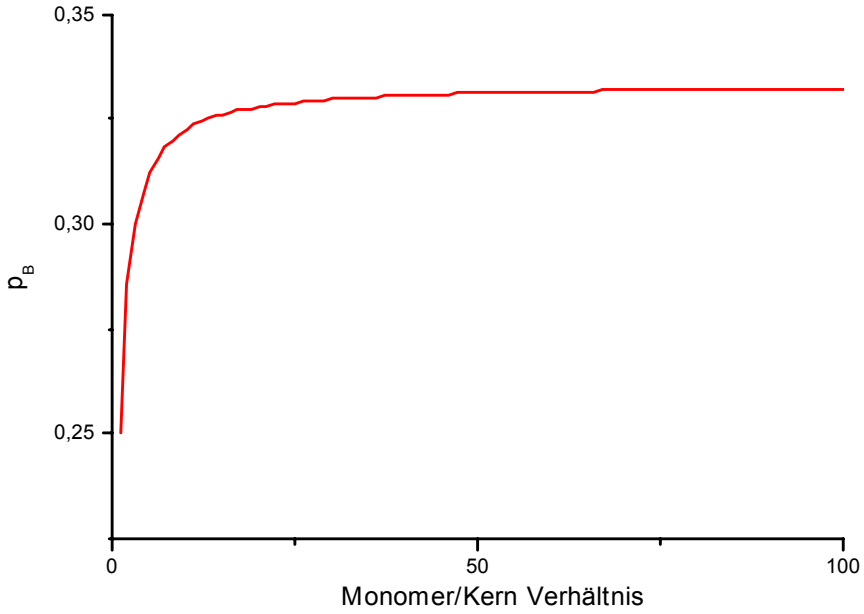

Abbildung 3.2: Umsatz der B-Gruppen des Kerns gegen das Monomer zu Kern-Verhältnis r bei der Copolymerisation von AB_3 mit B_f.

Weitere Versuche zur Steuerung der Molmasse wurden 1995 von Malmström und Hult[147] unternommen. In Arbeiten dieser Gruppe wurden hyperverzweigte aliphatische Polyester untersucht. Der Versuch durch die portionsweise Zugabe von 2,2-bis(hydroxymethyl)-propionsäure (AB_2-Monomer) zu 2-ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol (B_3-Kern) zu steuern, führte jedoch nicht zum erwünschten Ziel[148]. Die portionsweise Zugabe entspricht formal einer Aneinanderreihung von „*one-pot*“ Reaktionen, wodurch deren Nachteile in diese neue Methode mit übernommen wurden.
Schließlich konnte das Konzept der langsamen Monomerzugabe[149,150,151] erste Erfolge verzeichnen. Durch eine Zugabe des Monomers in infinitesimal kleinen Mengen kann eine Kontrolle erreicht werden. Im nächsten Abschnitt soll die Methode der langsamen Monomerzugabe und deren theoretischer Hintergrund erörtert werden.

3.2 Theoretische Grundlagen der langsamen Monomerzugabe

Die langsame Monomerzugabe basiert auf der Idee, AB_m-Monomere „einzeln“ zu B_f-Kernmolekülen zu geben. Die Kupplungsreaktion A+B muss dabei erheblich schneller ablaufen als die Zugabe des Monomers. Den Kernmolekülen kommt die Rolle eines Startmoleküls (nicht eines kinetischen Starters) zu. Die Reaktionskinetik ändert sich dabei von einer Stufenwachstumsreaktion zu einer Kettenreaktion. Für den idealen Fall kann die Ringbildung

ausgeschlossen werden, da die erneute Monomerzugabe erst nach vollständigem Umsatz erfolgt. Für die ideale langsame Monomerzugabe ist der Polymerisationsgrad durch das Verhältnis Monomer zu Kern bestimmt (Gleichung 3.5).

$$DP = \frac{[Monomer]}{[B_f Kern]} \tag{3.5}$$

3.2.1 Umsatz der funktionellen B-Gruppen des Kernmoleküls B_f

Die statistische Limitierung des Umsatzes der funktionellen B-Gruppen des Kerns bei der Polymerisation in Masse ist in dem vorangegangenen Abschnitt bereits dargestellt. Im Folgenden wird geprüft, inwieweit diese Einschränkung bei der Verwendung von Kernmolekülen auch für die langsame Monomerzugabe zutrifft.

Die Reaktion der B-Gruppen des Kerns lässt sich im Fall der langsamen Monomerzugabe nicht wie für die Polymerisation in Masse als Copolymerisation beschreiben, da es sich nicht um einen statistischen Stufenwachstums- sondern um einen Kettenwachstumsmechanismus handelt.

Zur Unterscheidung werden die funktionellen Gruppen des Kerns B´- und die der Monomere B-Gruppen genannt. Jedes zugegebene Monomer kann entweder mit einer B´-Gruppe des Kerns oder mit einer B-Gruppe eines bereits angebundenen Monomers reagieren. Die Wahrscheinlichkeit, mit der das nächste Monomer an einer B- oder B´-Gruppe anbindet, wird durch das Verhältnis der B- zu B´-Gruppen bestimmt. Mit $p_{\mathrm{Kern}}(DP)$ [$p_{\mathrm{Monomer}}(DP)$] wird die Reaktionswahrscheinlichkeit beschrieben, mit der das Monomer zu einem gegebenen Polymerisationsgrad DP an den Kern [ein Monomer] anbindet. Die Zahl der Kerngruppen h und die Zahl an Monomergruppen g werden in h_{Kern} [g_{Kern}] oder $h_{Monomer}$ [$g_{Monomer}$] unterschieden, je nachdem an welcher Stelle das Monomer anbindet. Die Gleichungen 3.6 bis 3.9 fassen diese Ausdrücke zusammen.

$$h_{\mathrm{Kern}}(DP) = h_{\mathrm{Kern}}(DP-1) - 1 \tag{3.6}$$

$$h_{\mathrm{Monomer}}(DP) = h_{\mathrm{Monomer}}(DP-1) \tag{3.7}$$

$$g_{\mathrm{Kern}}(DP) = g_{\mathrm{Kern}}(DP-1) + m \tag{3.8}$$

$$g_{\mathrm{Monomer}}(DP) = g_{\mathrm{Monomer}}(DP-1) + m - 1 \tag{3.9}$$

Die Wahrscheinlichkeiten p_{Kern} und $p_{Monomer}$ lassen sich damit iterativ aus den Verhältnissen der Kern [Monomer] zu allen B-Gruppen berechnen (siehe Gleichungen 3.10 und 3.11).

$$p_{\mathrm{Kern}}(DP) = \frac{h_{\mathrm{Kern}}(DP-1)}{h_{\mathrm{Kern}}(DP-1) + g_{\mathrm{Kern}}(DP-1)} \tag{3.10}$$

$$p_{Monomer}(DP) = \frac{g_{Monomer}(DP-1)}{h_{Monomer}(DP-1) + g_{Monomer}(DP-1)} \tag{3.11}$$

Die Häufigkeitsverteilung der Anzahl an reagierten B´-Gruppen eines B_{50}-Kerns bei unterschiedlichen Polymerisationsgraden ist für die Copolymerisation von AB_2-Monomeren mit B_{50}-Kernen in Abbildung 3.3 beschrieben.

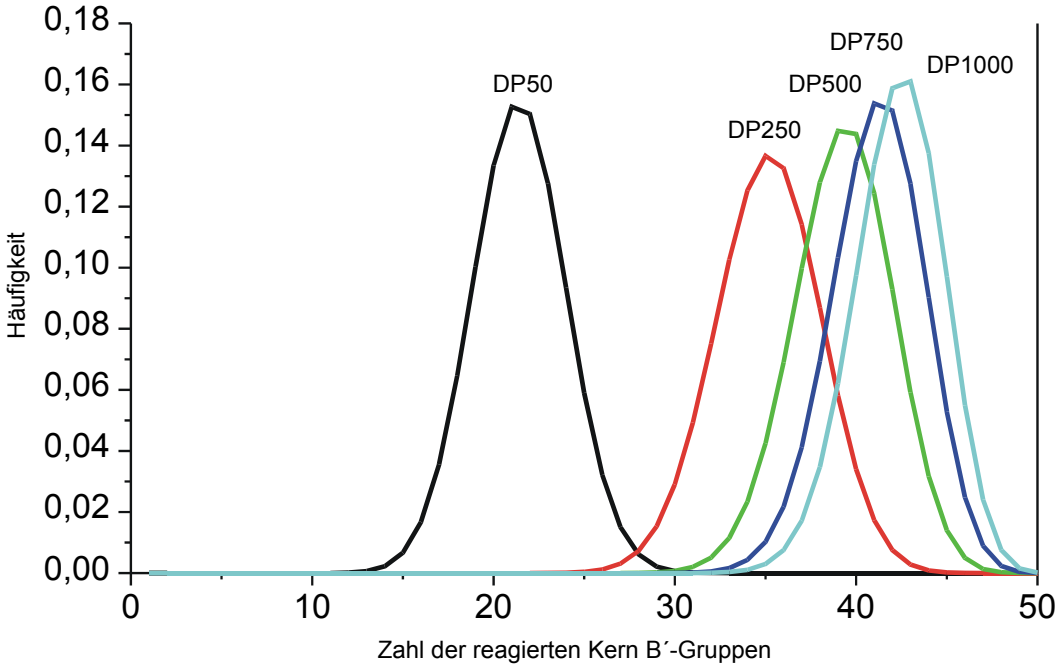

Abbildung 3.3: Wahrscheinlichkeitsverteilung der Anzahl an reagierten B´-Gruppen für die Polymerisation von AB_2-Monomeren zu einem B_{50}-Kern.

Wird statt des Polymerisationsgrades das Verhältnis Monomer / Kernfunktionalität eingeführt, erhält man einen von *f* unabhängigen Zusammenhang. In Abbildung 3.4 sind die Maxima der Verteilungskurven gegen dieses Monomer / Kern-Verhältnis aufgetragen. Aus dieser Auftragung kann der theoretische Umsatz der Kerngruppen unabhängig vom verwendeten Kern für jeden Polymerisationsgrad abgelesen werden.

Wie aus Abbildung 3.4 ersichtlich, wird vollständiger Umsatz an Kerngruppen bei der langsamen Monomerzugabe für hohe Polymerisationsgrade angenähert. Unterschiede zu den theoretischen Berechnungen bei der Polymerisation in Masse mit ihrer statistischen Limitierung auf $<1/m$ werden deutlich aufgezeigt. Die stochastische Berechnung beinhaltet jedoch keine sterischen oder elektronischen Nachbargruppeneffekte, sondern stellt ein stark vereinfachtes Modell dar.

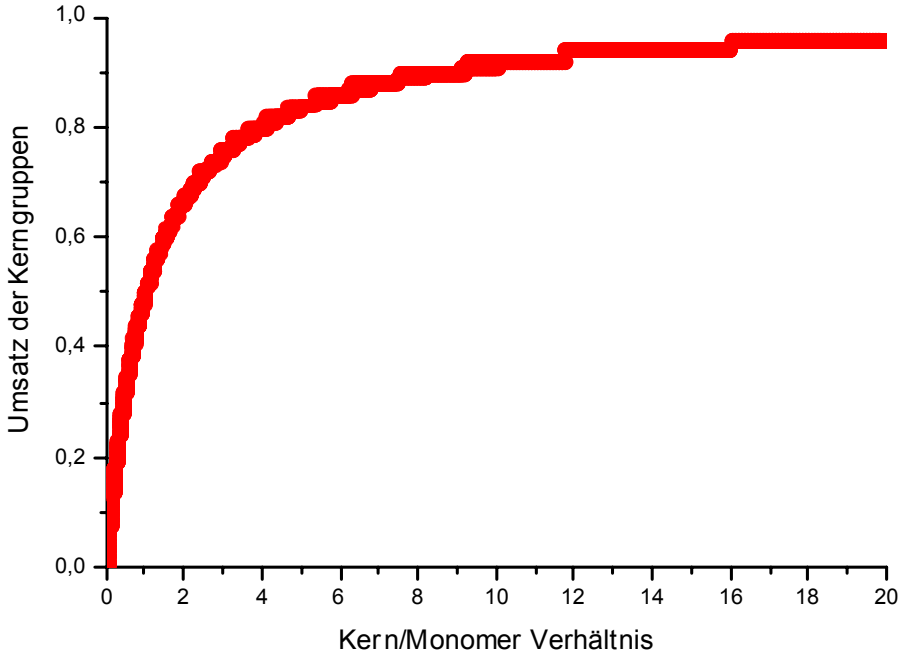

Abbildung 3.4: Umsatz der B´-Gruppen in Abhängigkeit des Monomer/ Kerngruppen Verhältnisses.

3.2.2 Abhängigkeit der Uneinheitlichkeit von der Zahl der Kernfunktionalitäten

Wie bereits einleitend erwähnt, spielen B_f-Kernmoleküle eine entscheidende Rolle bei der langsamen Monomerzugabe. Welchen Einfluss übt die Zahl *f* an funktionellen B-Gruppen des Kerns auf die Polymerisation aus?

Hanselmann et al.[151] untersuchten mittels Computersimulation die Copolymerisation von AB_m-Monomeren mit unterschiedlichen B_f-Kernen bei der langsamen Monomerzugabe und fand für große Polymerisationsgrade eine umgekehrte Proportionalität zwischen *PD* und *f*. Als Ergebnis konnte Gleichung 3.12 aus den Simulationen abgeleitet werden. Müller et al.[60] berechneten die Uneinheitlichkeit in Abhängigkeit von *f* für die langsame Monomerzugabe am Beispiel der SCVP und gelangten, unabhängig von Hanselmann, zu diesem Zusammenhang.

$$PD \approx 1 + \frac{1}{f} \tag{3.12}$$

Die Folgerung aus Gleichung 3.12 ist, dass hyperverzweigte Polymere mit definierter und engverteilter Molmasse durch die Verwendung polyfunktioneller Kernmoleküle mittels langsamer Zugabe hochreaktiver AB_m-Monomere synthetisiert werden können.

Die Verwendung polyfunktioneller Kernmoleküle für die langsame Monomerzugabe bildet die Grundlage der vorliegenden Arbeit.

3.2.3 Langsame Monomerzugabe; lebende Polyaddition?

Die langsame Monomerzugabe als Technik zur Synthese hyperverzweigter Polymere ist seit 1998 bekannt[149]. Sie ermöglicht die Synthese hyperverzweigter Polymere mit definierter, engverteilter Molmasse. In diesem Abschnitt soll nun diskutiert werden, ob diese Polymerisationstechnik die Kriterien einer lebenden Polymerisation erfüllt.

Der Begriff „lebende Polymere“ wurde 1956 von Szwarc eingeführt: „*These are the polymers that retain their ability to propagate for a long time and grow to a desired maximum size while their degree of termination or chain transfer is still negligible*.“[2] Zahlreiche weitere Kriterien wurden erstellt, die eine lebende Polymerisation charakterisieren. Diese Kriterien werden nun für die langsame Monomerzugabe überprüft.

Bedingt durch die definierte, langsame Zugabe der Monomere ändert sich der Polymerisationsmechanismus von einer Stufen- zu einer Kettenreaktion[152]. Das Vorliegen eines Kettenwachstumsmechanismus stellt die Grundvoraussetzung für lebendes Verhalten dar. Kettenabbruchs- oder Übertragungsreaktionen sind für alle irreversiblen Additions- und Kondensationsreaktionen ausgeschlossen. Die Molmasse ist zu jedem Zeitpunkt der langsamen Zugabe durch das Verhältnis Monomer zu Kern gegeben. Folglich steigt die Molmasse bei gleichmäßiger Monomerzugabe linear mit dem Umsatz. Dieser lineare Verlauf der Umsatz-Kurve ist charakteristisch für eine lebende Polymerisation. Die hyperverzweigten Moleküle, polymerisiert mittels langsamer Monomerzugabe, zeigen die für lebend polymerisierte Polymere typischen engen Molmassenverteilungen. Sunder et al.[90] polymerisierten in einem ersten Schritt Glycidol zu hyperverzweigtem Polyglycerin mittels langsamer Monomerzugabe. Durch anschließende langsame Zugabe von Propylenoxid wurden im zweiten Schritt kurze Polypropylenoxidketten an die Hydroxyl-Endgruppen des Polyglycerins polymerisiert. Diese Sternpolymere auf Basis von hyperverzweigten Polymeren bilden Analoge zu lebend synthetisierten, linearen Blockcopolymeren.

Die langsame Monomerzugabe entspricht damit allen Kriterien einer lebenden Polymerisation und wird im Folgenden als lebende Polyaddition bezeichnet.

3.2.4 Zusammenfassung

Durch die theoretischen Betrachtungen hyperverzweigter Polymere wird deutlich, dass die Polymerisation in Masse keine in Bezug auf Molmasse und Molmassenverteilung kontrollierte Synthese zulässt. Ringschlussreaktionen führen zur unkontrollierbaren Entstehung neuer Kernmoleküle. Mangelnder Umsatz der funktionellen B´-Gruppen des Kerns

führt zu nicht umgesetzten Kernmolekülen. Beide Effekte verhindern eine Kontrolle der Molmasse [63].

Eine Lösung für die angesprochenen Probleme bietet die langsame Monomerzugabe: Die Monomere werden im idealisierten Fall einzeln zu B_f-Kernmolekülen zugegeben. Für diesen Idealfall ist keine Homoreaktion zwischen zwei Monomermolekülen möglich und folglich auch keine Ringschlussreaktionen. Damit wird die Molmasse als der Quotient aus Monomer- zu Kernmenge berechenbar. Der Umsatz der B´-Gruppen des Kerns nähert sich für hohe Polymerisationsgrade asymptotisch 100% an. Die Uneinheitlichkeit ergibt sich nach der Computersimulation und theoretischen Berechnungen als umgekehrt proportional zur Zahl *f* an funktionellen B-Gruppen des Kernmoleküls. Polyfunktionelle Kernmoleküle sollten folglich zu engen Molmassenverteilungen führen. Die langsame Monomerzugabe erfüllt alle Kriterien lebender Polymerisationen und wird im Folgenden lebende Polyaddition genannt.

Die theoretischen Überlegungen führen zu dem Schluss, dass hyperverzweigte Polymere mit definierter und engverteilter Molmasse durch die Verwendung polyfunktioneller B_f-Kernmoleküle bei der lebenden AB_m-Polymerisation dargestellt werden können.

3.3 Hyperverzweigte Polymere mittels lebender Polyaddition

Die experimentelle Umsetzung der theoretischen Betrachtungen beschreibt der folgende Abschnitt. Zuerst wurden die Synthesebedingungen für die lebende Synthese von hyperverzweigten Carbosilanen bestimmt.

3.3.1 Monomersynthese

Die Monomere Triallylsilan (TrAS), Diallylmethylsilan (DAMS) und Methyldiundecenylsilan (MDUS) vom AB_3- bzw. AB_2-Typ sind aus der Literatur[83] für die Synthese hyperverzweigter Polymere bekannt. Die Darstellung erfolgte nach Standardreaktionen aus den entsprechenden Alkenylgrignard-Verbindungen mit Chlorsilanen. Abbildung 3.5 zeigt das Syntheseschema exemplarisch für DAMS.

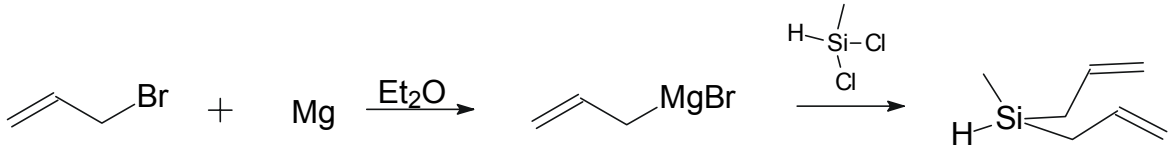

Abbildung 3.5: Syntheseroute für Diallylmethylsilan (DAMS).

3.3.2 Kinetische Voruntersuchungen

Die erfolgreiche Umsetzung des Synthesekonzepts der lebenden Polyaddition setzt eine schnelle, quantitative Reaktion voraus. Die Art und die Menge des Katalysators bestimmen bei der Hydrosilylierung die Kinetik ebenso wie die Art des Monomers. Zur Bestimmung der Reaktion mit der größten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten *k* wurden kinetische Vorversuche durchgeführt.

Der Reaktionsverlauf wurde IR-spektrometrisch anhand der Abnahme der Si-H Schwingungsbande erstellt. Anhand der Si-H Schwingungsbande lässt sich die Anzahl der nicht reagierten A-Gruppen des Monomers $[A]_t$ zu jedem Zeitpunkt bestimmen. Bei bekannter Anzahl der A-Gruppen zu Beginn der Reaktion $[A]_0$ ist der Umsatz der A-Gruppen p_A nach Gleichung 3.13 gegeben zu:

$$p_A = \frac{[A]_0 - [A]_t}{[A]_0} \tag{3.13}$$

Exemplarisch ist der Umsatz der Reaktion für k5 (siehe Tabelle 3.1) von 500µl TrAS mit 5µl Pt(VS) Lösung als Katalysator in Abbildung 3.6 dargestellt.

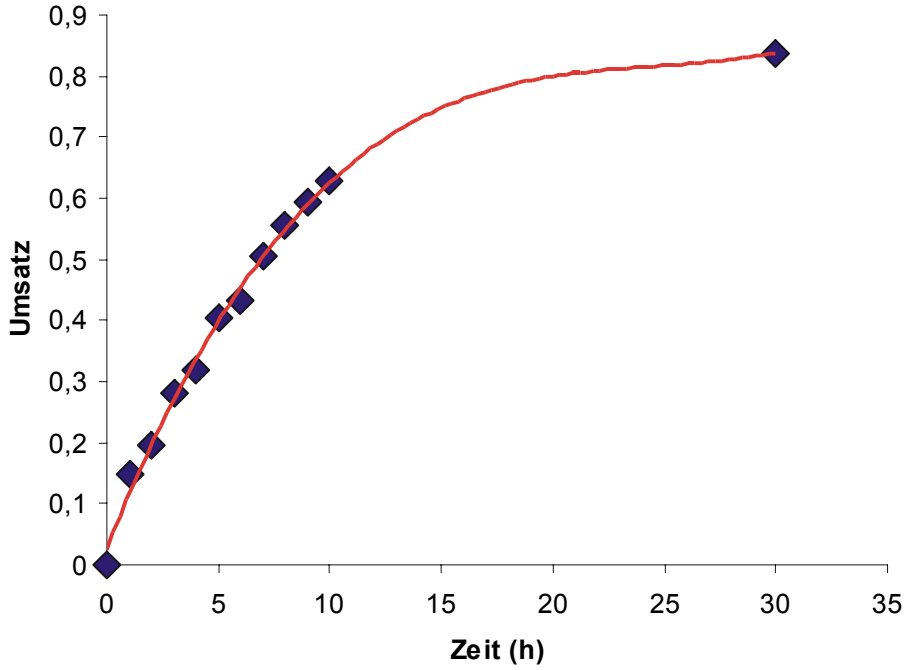

Abbildung 3.6: Umsatz der Si-H-Gruppen im Laufe der Reaktionszeit von k5.

Eine theoretische Arbeit von Lee et al.[153] über die Kinetik der hyperverzweigenden AB_m-Polymerisation hatte die Errechnung der Geschwindigkeitskonstante *k* zum Thema. Die Reaktionskinetik wird dabei durch Gleichung 3.14 beschrieben.

$$-\frac{d[A]_t}{dt} = k[A]_t([A]_t + (m-1)[A]_0)^2 \tag{3.14}$$

$$\ln\frac{m-p}{1-p} - \frac{m-1}{m-p} = (m-1)^2[A]_0^2 kt + \ln(m) - \frac{m-1}{m} \tag{3.15}$$

Durch Integration erhält man die in Gleichung 3.15 wiedergegebene Formel. Trägt man $(\ln\frac{m-p}{1-p} - \frac{m-1}{m-p})$ gegen die Zeit auf, so sollte eine Gerade erhalten werden, aus deren Steigung man die Geschwindigkeitskonstante bestimmen kann (Abbildung 3.7). Die Reaktion wird bei hohen Umsätzen aufgrund einer Zunahme in der Viskosität diffusionskontrolliert. Deshalb wurde für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten *k* nur der lineare Anfangsbereich ausgewertet.

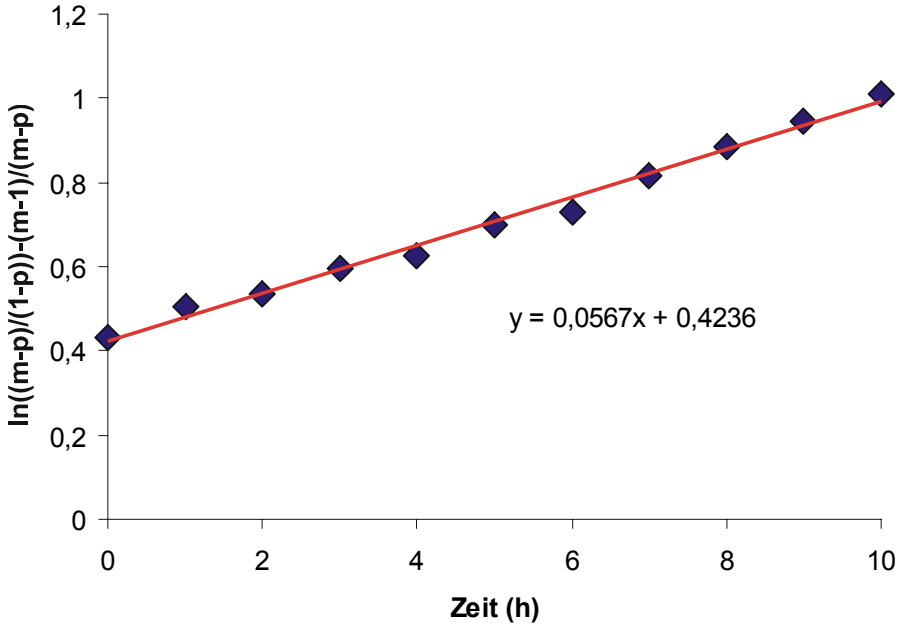

Abbildung 3.7: Auswertung der kinetischen Messungen am Beispiel k5.

Kinetisch untersucht wurden zum einen verschiedene Monomere, zum anderen verschiedene Katalysatoren und Katalysatormengen. Die Art des verwendeten Katalysators bewirkt einen deutlichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Zeise-Dimer als Katalysator führt zu der größten Geschwindigkeitskonstante. Wird die Katalysatormenge erhöht, so steigt auch die Geschwindigkeitskonstante *k*. Die Monomere TrAS, DAMS und MDUS zeigen beachtliche Unterschiede in ihrer Reaktionskinetik. Das AB_2-Monomer DAMS besitzt eine größere Geschwindigkeitskonstante als sein AB_3-Analogon (TrAS). Die schnellste Reaktion konnte für die Homopolymerisation von MDUS mit Pt(VS) gefunden werden. Eine um drei Größenordnungen höhere Reaktionsgeschwindigkeitskonstante *k* als bei den Allylmonomeren ergibt

das am besten geeignete System für eine lebende Polyaddition. Alle Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.1: Ergebnisse der kinetische Untersuchungen

Kinetik	Katalysator	Katalysatormenge	Monomer	k [ml^3/mol^3]
k1	$Pt(COD)Cl_2$	0,56mg	TrAS	0,23
k2	$Pt(COD)Cl_2$	1,06mg	TrAS	0,51
k3	Zeise-Dimer	0,86mg	TrAS	1,03
k4	Zeise-Dimer	2,58mg	TrAS	3,53
k5	Pt(VS)	5µl	TrAS	0,04
k6	Pt(VS)	10µl	TrAS	0,12
k7	Pt(VS)	25µl	TrAS	0,39
k8	Pt(VS)	10µl	TrAS	0,12
k9	Pt(VS)	10µl	DAMS	1,78
k10	Pt(VS)	10µl	MDUS	2266,23

Alle lebenden Polyadditionen wurden auf der Grundlage der Kinetik mit Methyldiundecenylsilan (MDUS) als AB_2-Monomer und Platin(divinyltetramethylsiloxan) als Katalysator durchgeführt.

3.3.3 Synthesebedingungen der lebenden Polyaddition

Zwei wichtige Parameter der Synthesebedingungen wurden mit der Wahl des Monomers und des Katalysators bereits festgelegt. Dieser Abschnitt befasst sich mit den Auswirkungen der Polymerisationsanlage, des Lösungsmittels, der Katalysatormenge und der Reaktionstemperatur.

Die lebende Polyaddition erfordert die Zugabe des Monomers in infinitesimal kleinen Mengen. Die Verwendung von Standard-Dosierpumpen war ungeeignet, da die Wärmeentwicklung in der Pumpe zu einer Verdampfung des niedrigsiedenden Lösungsmittels (n-Pentan) führte. Dies verhinderte eine weitere Pumpleistung aufgrund der guten Komprimierbarkeit von Gasen. Deshalb wurden für die kontrollierte, langsame Zugabe des Monomers die in Abbildung 3.8 gezeigten Apparaturen verwendet. Anlage 1 steuert die Zutropfrate durch ein elektrisch steuerbares Magnetventil über einen elektrischen Impulsgeber mit einstellbaren Zeitintervallen. Sowohl die Zeit zwischen zwei Impulsen als auch die Impulsdauer war

programmierbar. Über einen Niveauregulierungsapparat wurde der hydrostatische Druck auf das Ventil konstant gehalten. Damit sollte die Zutropfrate kontrolliert werden. Aufgrund von Wärmeentwicklung und Quellung von Dichtungen im Magnetventil der Anlage 1 setzte die Zugabe der Monomerlösung aus.

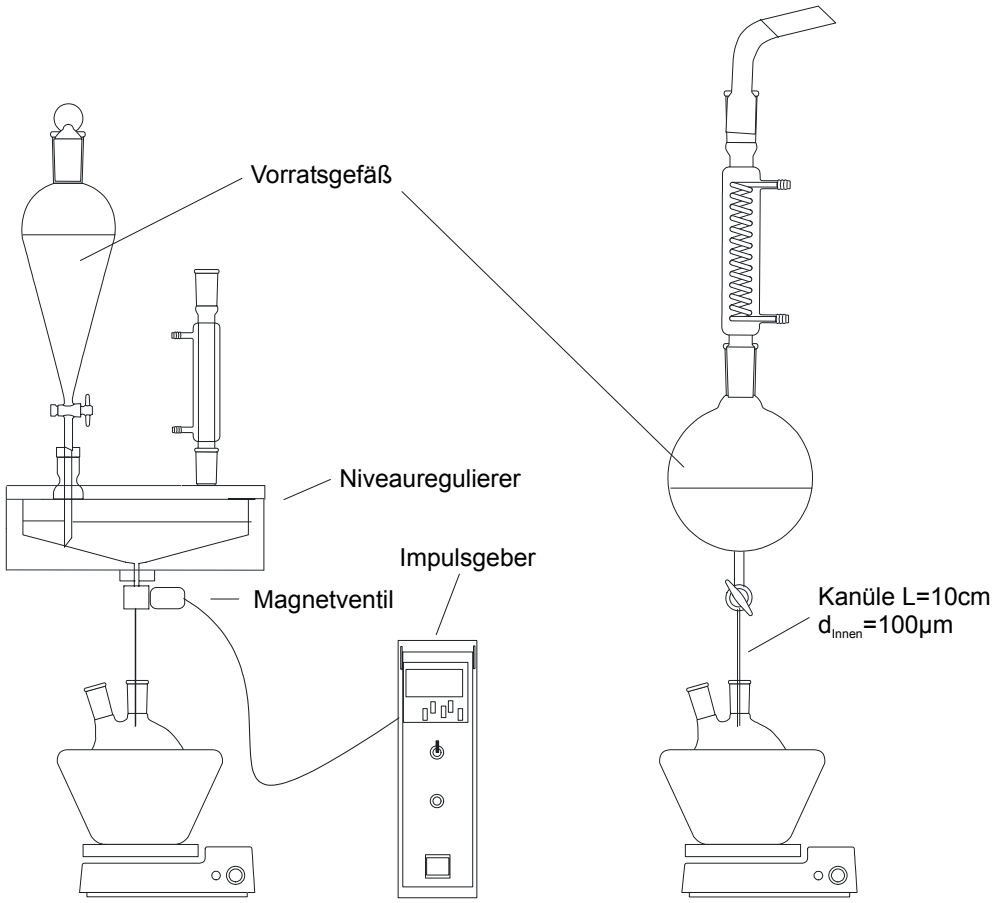

Abbildung 3.8: Polymerisationsanlagen: links Anlage 1 und rechts Anlage 2.

Im Gegensatz dazu wird bei Anlage 2 die Zutropfrate durch die Länge und den Durchmesser einer Kapillare bestimmt. Die Zutropfrate einer Kanüle ist nicht exakt reproduzierbar und zudem abhängig von der Menge der überstehenden Monomerlösung. Dennoch konnten aufgrund von Dichtungsproblemen bei Anlage 1 nur mit Anlage 2 eine kontrollierte langsame Monomerzugabe erzielt werden.

Die Konzentration der Reaktionslösung wird durch die Zugabe einer sehr verdünnten Monomerlösung stark vermindert. Dies kann die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzen und nach dem Ruggli-Ziegler-Verdünnungsprinzip zu Ringbildungen führen. Aus diesem Grund wird das Monomerlösungsmittel während der Reaktion ständig abdestilliert. Dafür ist ein leichtflüchtiges Lösungsmittel unerlässlich. n-Pentan wurde als unpolares Lösungsmittel für MDUS gewählt. Das Lösungsmittel für das Polymerisationsgemisch muss unpolar genug sein, um die Edukte wie auch die Produkte zu lösen. Zudem darf es bei der Reaktionstemperatur

nur wenig flüchtig sein. Das Gemisch aus cis- und trans- Decahydronaphthalin (Decalin) erwies sich als gutes Lösungsmittel für die lebende Polyaddition.

Zur Bestimmung der optimalen Katalysatormenge wurde mit 10µl und 25µl Katalysatorlösung polymerisiert. Da der Anteil an zyklischen Verbindungen bei der Verwendung von 10µl Katalysatorlösung in der GPC-Analytik deutlich zu erkennen war, wurden 25µl der Lösung bevorzugt. Eine ideale langsame Zugabe kann dennoch nicht realisiert werden. Deshalb finden sich zyklische Nebenprodukte in allen Polymeren. Mittels präparativer GPC lassen sich solche Nebenprodukte abtrennen.

Die Vorteile eine Reaktionstemperatur von 70°C gegenüber 40°C sind das schnellere Abdestillieren des Monomerlösungsmittels, sowie eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit. Als Nachteil wurden ein erhöhtes Risiko an thermischer Vernetzung der olefinischen Doppelbindungen sowie die Platin-katalysierte Isomerisierung der terminalen Doppelbindungen akzeptiert.

Die allgemeine Synthesevorschrift lautet: n-Pentan als Lösungsmittel für MDUS (0,2%ige Lösung), Decalin als Lösungsmittel für die Polymerisationslösung (c=0,05g/ml) und 25µl Pt(VS)-Lösung als Katalysator bei einer Temperatur von 70°C in der Polymerisationsanlage 2. Nach erfolgreicher Optimierung der Reaktionsbedingungen wurden die ersten hyperverzweigten Carbosilan-Polymere mittels lebender Polyaddition synthetisiert.

3.3.4 Lebende Polyaddition zur Synthese hyperverzweigter Carbosilane

Die lebende Polyaddition soll nun angewendet werden, um hyperverzweigte Carbosilan Polymere mit definierter Molmasse und enger Verteilung zu synthetisieren.

Als Kernmolekül bietet sich Poly(1.2-butadien) an. Die seitenständigen Doppelbindungen eignen sich, wie aus der Literatur bekannt ist, für die Hydrosilylierung[154]. Die Zahl der B-Gruppen des Kerns f ist durch den Polymerisationsgrad gegeben. Petro Figueiredo[155] aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. Gronski stellte Poly(1.2-butadien)-Proben mit Polymerisationsgraden von DP=23; 32; 77 und 208 zur Verfügung. Die molekularen Daten der anionisch synthetisierten Polybutadiene sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Zur Synthese der hyperverzweigten Polymere wurden etwa 100mg des jeweiligen Polybutadiens in 1ml abs. Decalin gelöst, mit 25µl Pt(VS) Katalysatorlösung versetzt und auf 70°C erhitzt. 50ml bis 1000ml einer 0,2%igen Lösung von MDUS in abs. n-Pentan wurden zu dem Reaktionsgemisch (Kern und Katalysator) zugetropft. Die Zutropfrate konnte mittels einer Kanüle von 10cm Länge und einem Innendurchmesser von 100µm zu einem Tropfen pro 7 bis 15 Sekunden kontrolliert werden.

Tabelle 3.2: GPC-Daten der verwendeten Poly(1.2-butadien)e (RI-Detektion).

Probe	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_w/M_n-1	f
PB23	1330	1470	0,11	23
PB32	1790	2020	0,13	32
PB77	4200	4360	0,04	77
PB208	11270	11540	0,02	208

Drei Synthesereihen wurden durchgeführt: (i) zu vier unterschiedlichen PB-Kernen (*f*=23, 32, 77 und 208) wurde jeweils 500ml Monomerlösung addiert, (ii) zu einem Kern mit *f*=100 die Monomermenge von 50ml bis 500ml variiert und (iii) zu den vier verschiedenen Kernen jeweils eine Monomermenge zugegeben, die in einer Molmasse von 16000; 20000 und 23000g/mol resultieren sollte.

Tabelle 3.3: Syntheseansätze für die lebende Polyaddition von MDUS zu Poly(1.2-butadien).

Probe	verwendeter Kern	Kern [mg]	Monomerlösung [ml]	$M_{theoretisch}$ [g/mol]
PB1.1	PB23	102,7	500	12200
PB1.2	PB32	100,6	500	17400
PB1.3	PB77	105,7	500	40300
PB1.4	PB208	104,8	500	142500
PB2.1	PB208	101,5	50	21300
PB2.2	PB208	103,9	100	30900
PB2.3	PB208	102,4	250	61100
PB2.4	PB208	104,8	500	142500
PB3.1	PB23	104,0	990	23000
PB3.2	PB32	100,7	452	16000
PB3.3	PB77	104,6	154	16000
PB3.4	PB208	102,8	48	20000

In Tabelle 3.3 sind die durchgeführten Syntheseansätze zusammengestellt. Die Probenbezeichnung setzt sich wie folgt zusammen. Durch die Bezeichnung PB wird der Poly-

butadien-Kern beschrieben, die erste Ziffer gibt die Synthesereihe, die zweite Ziffer den jeweiligen Syntheseansatz wieder.

Die GPC-Analytik zeigte in allen Fällen eine Menge an nicht mit dem Kern verbundenen Zyklen auf, die von der realen, nicht idealen, Reaktionsführung herrühren. Diese Nebenprodukte konnten mittels präparativer GPC abgetrennt werden. Der Anteil dieser Nebenprodukte steigt mit dem Polymerisationsgrad auf bis zu 37%. In einer Ausnahme (PB1.1) waren 55% des zugegebenen Monomers nicht an den Kern angebunden. Im Allgemeinen betrug die Ausbeute jedoch 90%.

Die aufgereinigten Polymere wurden schließlich hinsichtlich ihrer Molekulargewichte, Zusammensetzung und Polydispersität untersucht.

3.4 Charakterisierung

Zur Charakterisierung der lebend synthetisierten, hyperverzweigten Polymere wurden NMR- und GPC-Untersuchungen durchgeführt.

Die NMR-Spektroskopie erlaubt eine Berechnung des Polymerisationsgrades und des Umsatzes der funktionellen B-Gruppen des Kerns. Beispielhaft ist das ^{1}H-NMR-Spektrum der Probe PB3.4 in Abbildung 3.9 dargestellt.

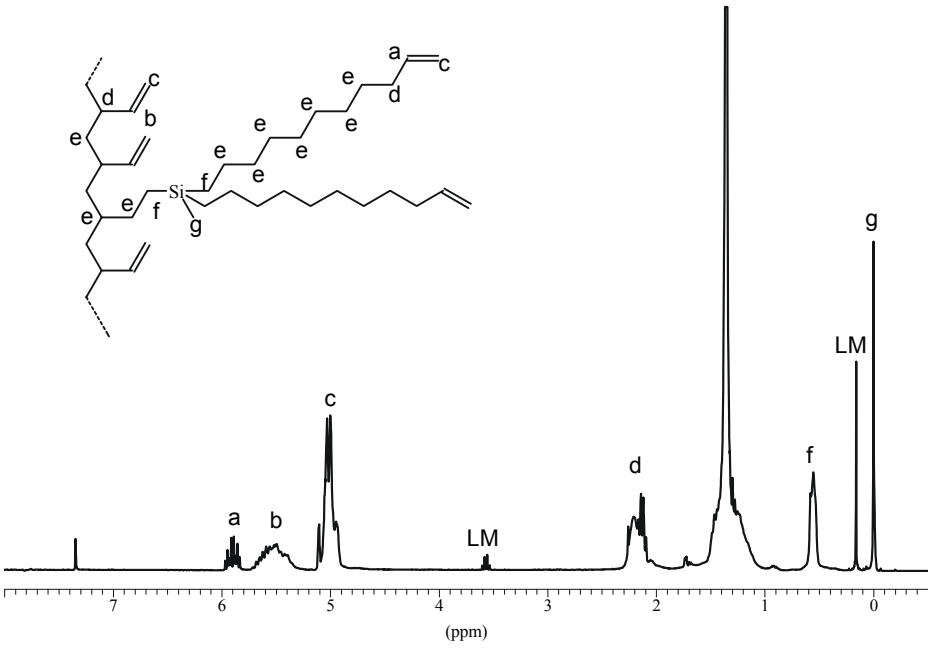

Abbildung 3.9: ^{1}H-NMR Spektrum der Probe PB3.4.

Die Zahl an reagierten Kerndoppelbindungen f_r lässt sich NMR-spektroskopisch bestimmen, da sich das Signal der olefinischen CH-Einheit der Kerngruppen (b) bei 5,5ppm von den CH-

Einheiten der Monomerendgruppen (c) bei 5,1ppm unterscheidet. Der Umsatz der funktionellen Kruppen des Kerns p_f ist gemäß Gleichung 3.16 gegeben durch:

$$p_f = \frac{f_r}{f_{ges}} = \frac{3a + b - \frac{1}{2}c - \frac{2}{3}e}{3a + 3b - \frac{1}{2}c - \frac{2}{3}e} \tag{3.16}$$

Die erreichten Umsätze der Kern-Gruppen sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst und im folgenden Abschnitt mit den theoretischen Berechnungen verglichen.

Zusätzlich kann der Polymerisationsgrad der Carbosilan-Seitenäste bei bekanntem DP(PB) bestimmt werden. Der entsprechende Zusammenhang zwischen DP(CS) und DP(PB) ist in Gleichung 3.17 wiedergegeben.

$$DP(CS) = \frac{4e}{6a + 6b + 3c - e} DP(PB) \tag{3.17}$$

Die Ergebnisse der Molmassen-Bestimmung aus den NMR-Spektren fasst Tabelle 3.4 zusammen.

Die Molmassen und deren Verteilungen wurden zudem mit GPC bestimmt. Die GPC trennt Moleküle nach ihrem hydrodynamischen Volumen auf. Dieses Volumen folgt für lineare Polymere einer linearen Abhängigkeit von der Molmasse. Die Berechnung der Molmassen erfolgt daher durch Eichung mit linearem PS-Standards. Hyperverzweigte Polymere weisen eine von linearen Molekülen verschiedene Abhängigkeit der Molmasse von dem hydrodynamischen Volumen auf. Dies führt zu einer Abweichung der gemessenen zur tatsächlichen Molmasse. Bei gleicher Zusammensetzung sind jedoch hyperverzweigte Polymere untereinander in ihren GPC-Ergebnissen vergleichbar.

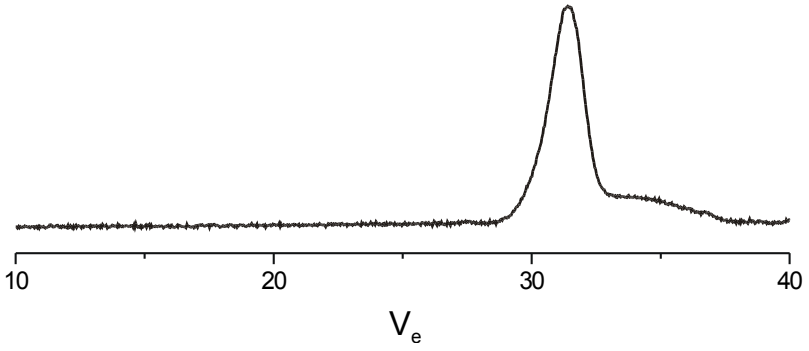

Abbildung 3.10: GPC-Elutionsdiagramm von PB3.4 (RI-Detektion).

Da die Molmassen nicht absolut bestimmt werden konnten, wurden die Massen aus den GPC-Messungen unter dem oben genannten Vorbehalt verwendet. Exemplarisch ist das Elutionsdiagramm der Probe 3.4 in Abbildung 3.10 dargestellt. Man erkennt neben der Hauptmode

eine kleine Schulter, die von nicht angebundnen hyperverzweigten Carbosilanen (im wesentlichen zyklische Nebenprodukte) herrührt.

Die GPC-Ergebnisse der hyperverzweigten Polymere sind zusammen mit den Ergebnissen der ^{1}H-NMR-Spektroskopie in Tabelle 3.4 eingetragen.

Tabelle 3.4: Molekulare Daten der hyperverzweigten Polymere

Probe	f	p_f [%] NMR	$M_{theoretisch}$ [g/mol]	M_n [g/mol] NMR	M_n [g/mol] GPC-RI	M_w [g/mol] GPC-RI	M_w/M_n-1 GPC
PB1.1	23	29	12200	6150	3260	11060	1,4
PB1.2	32	17	17400	17800	25600	44300	0,7
PB1.3	77	10	40300	31600	26850	34140	0,3
PB1.4	208	19	142500	94120	55820	61590	0,1
PB2.1	208	9	21300	21300	18780	20090	0,07
PB2.2	208	14	30900	37900	27040	29130	0,08
PB2.3	208	16	61100	56600	38040	41190	0,08
PB2.4	208	19	142500	94120	55820	61590	0,10
PB3.1	23	n.b.	23000	n.b.	4660	19850	3,3
PB3.2	32	18	16000	14800	22500	30540	0,4
PB3.3	77	18	16000	16200	11700	15630	0,3
PB3.4	208	8	20000	20800	20680	23100	0,1

Die Molmasse der NMR- und der GPC-Analytik sind in Abbildung 3.11 gegeneinander aufgetragen.

Man erkennt, dass die Molmassen der GPC-Analytik in ihrer Größenordnung tendenziell mit den Ergebnissen der NMR-Spektroskopie übereinstimmen. Große Molmassen werden jedoch in der GPC unterschätzt. Die geringe Differenz der gemessenen zu den theoretischen Molmassen (Tabelle 3.4), die über das Monomer / Kern-Verhältnis bei einer theoretischen vollständigen Anbindung an den Kern erhalten wird, lässt schließen, dass die nicht angebundenen Nebenprodukte nur zu geringem Anteil anfallen. Meist war der Anteil dieser Nebenmode kleiner 10%; bei großen Polymerisationsgraden konnte jedoch ein Anteil an Nebenprodukten von 37% nicht unterschritten werden.

Die Uneinheitlichkeiten der Hauptmoden, nach der Aufarbeitung mittels präparativer GPC, sinken mit steigendem *f*. Steigender Polymerisationsgrad der Proben PB2.1, PB2.2, PB2.3

und PB2.4 hat bei gleichem Kern (konstantem *f*) keinen signifikanten Einfluss auf die Uneinheitlichkeit.

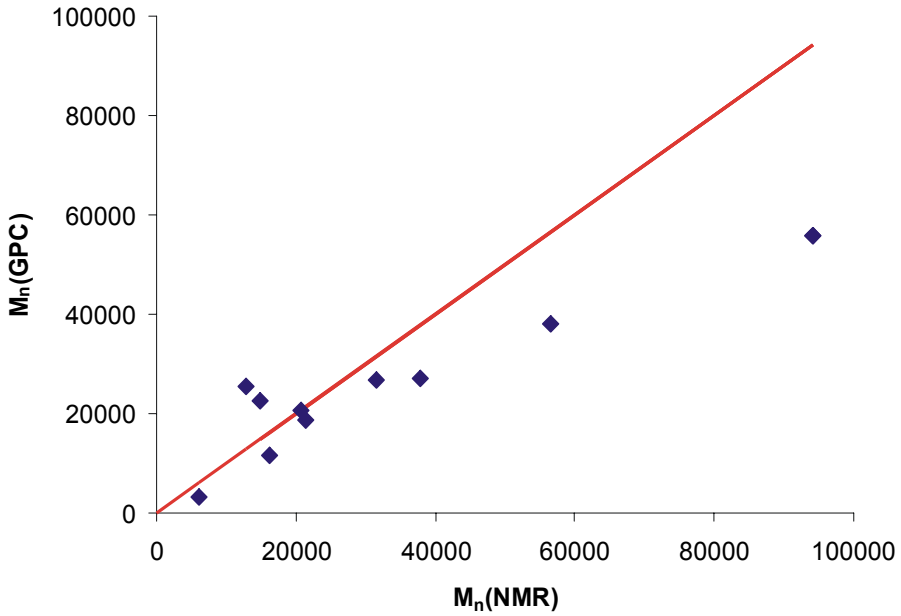

Abbildung 3.11: Molmasse der NMR-Analytik gegen die Molmasse der GPC. Die Linie entspricht gleichem Ergebnis aus beiden Methoden.

Aus der Charakterisierung kann man schließen, dass die lebende Polymerisation von AB_2-Monomeren mit B_f-Kernen für die Carbosilan-Chemie erfolgreich umgesetzt werden konnte. Die Molmassen konnten bedingt über das Monomer / Kern-Verhältnis und die Uneinheitlichkeit über den Polymerisationsgrad des Kerns (hier *PD(PB)=f)* eingestellt werden.
Im folgenden Abschnitt werden diese Ergebnisse den theoretischen Berechnungen gegenübergestellt.

3.5 Vergleich der experimentellen Daten mit der Theorie

Die theoretischen Überlegungen zur Synthese hyperverzweigter Polymere mittels lebender Polyaddition wurden bislang nur für kleine Kerne (*f=1; 2; 4; 5; 6 und 12)* experimentell überprüft[54]. Die engen Molmassenverteilungen[149] bei der Synthese hyperverzweigten Polyglycerins mittels lebender Polyaddition (langsamer Monomerzugabe) folgten ebenso der Tendenz der Theorie und Computersimulation. Jedoch wurden die Zahl der funktionellen B-Gruppen der Kerne nicht gezielt auf ihren Einfluss auf die Uneinheitlichkeit hin variiert.

3.5.1 Abhängigkeit der Uneinheitlichkeit von der Kernfunktionalität

Eine Computersimulation von Hanselmann et al.[151] sagt mit steigender Anzahl *f* an funktionellen Gruppen des Kerns eine zunehmend enger werdende Molmassenverteilung voraus. Simuliert wurde eine zufällige Addition von AB_m-Monomeren zu einem B_f-Kernmolekül, ohne sterische Einflüsse zu berücksichtigen. Müller et al.[60] bestätigten die Ergebnisse durch theoretische Berechnungen am Beispiel der SCVP (vgl. Kapitel 3.2.2).
Abbildung 3.12 zeigt die theoretische Abhängigkeit der Uneinheitlichkeit von der Zahl *f* an funktionellen Gruppen des Kernmoleküls gemäß Gleichung 3.18 für große *PD*.

$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{1}{f} \tag{3.18}$$

Zudem wurden mit der Computersimulation von Hanselmann folgende, in Tabelle 3.5 aufgelistete, Kern/Monomer-Verhältnisse zur Simulation der Uneinheitlichkeit eingesetzt.

Tabelle 3.5: Kern/Monomer-Verhältnisse für die Computersimulation.

Simulation	f	Zahl der Kerne	Zahl der Monomere
S1	10	100	600
S2	20	100	2000
S3	50	100	5100
S4	100	100	11400

Die Ergebnisse der Simulation sind zusammen mit den theoretischen Werten in Abbildung 3.12 dargestellt, ebenso die experimentellen Werte der Uneinheitlichkeiten der Proben PB1.1, PB1.2, PB1.3 und PB1.4.
Man erkennt, dass die experimentellen Werte zwar tendenziell der Theorie folgen, jedoch um eine Größenordnung größer sind. Die Simulation zeigt, dass für kleine Polymerisationsgrade die Uneinheitlichkeit etwas größere Werte annimmt, als durch Gleichung 3.17 gegeben. Zusätzlich wurde die Uneinheitlichkeit mit einem Kernmolekül der Molmasse M=600g/mol und Uneinheitlichkeit von U=0,11 simuliert. Der Wert der Uneinheitlichkeit von U=0,129 unterscheidet sich jedoch nicht signifikant von der eines monodispersen Kerns (U=0,124).
Die Abhängigkeit der moleklaren Uneinheitlichkeit von der Zahl der funktionellen Gruppen des Kerns *f* konnte experimentell untersucht werden. Die von Moore et al.[54] gefundene Abnahme mit steigendem *f* (für f=1 bis 12) wurden auch für polymere Kerne (f=23; 32; 77

und 208) bestätigt. Die Ergebnisse der idealisierten Theorie konnten jedoch nur tendenziell erreicht werden.

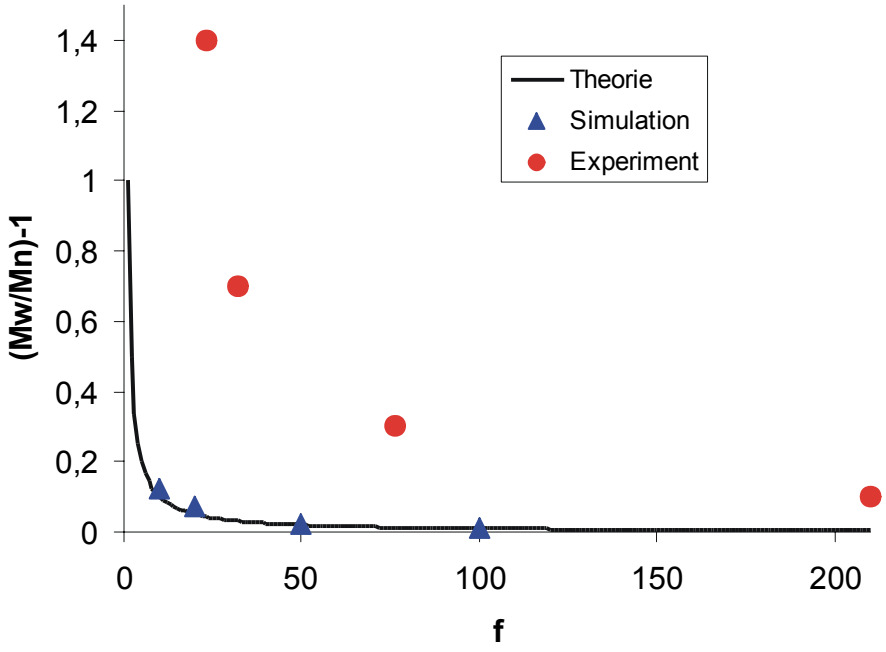

Abbildung 3.12: Uneinheitlichkeit gegen Kernfunktionalität f. ▬ -Theorie; ▲-Computer-simulation; ●-experimentelle Ergebnisse.

3.5.2 Abhängigkeit des Kernumsatzes von der zugegeben Monomermenge

Der Umsatz der Kernfunktionalitäten p_f stellt einen weiteren Gesichtspunkt der theoretischen Betrachtung der lebenden Polyaddition dar. Die Theorie besagt, dass der Umsatz der funktionellen Gruppen des Kerns mit der Monomermenge steigt und sich für große Polymerisationsgrade auf 100% annähert.

Experimentell zugänglich ist der Umsatz der Kerngruppen durch die ^{1}H-NMR-Spektroskopie. Für die Bestimmung des Umsatzes wurde ein Messfehler von ca.5% angenommen. Abbildung 3.13 zeigt den theoretischen, wie auch den experimentellen Zusammenhang.

Im Vergleicht zu den theoretisch berechneten sind experimentell nur kleinere Umsätze erreichbar. Dies lässt sich durch sterische Effekte erklären die in dem einfachen theoretischen Modell nicht berücksichtigt sind. Es wird deutlich, dass im Fall der lebenden Polyaddition der Umsatz der Kern-Gruppen für kleine Polymerisationsgrade nur geringe Werte annimmt. Für Kerne mit kleinem *f* folgt daraus auch ein unvollständiger Umsatz der Kernmoleküle selbst. Man kann schließen, dass Kernmoleküle mit einer ausreichend großen Anzahl an funktionellen Gruppen für eine erfolgreiche lebende Polyaddition gewählt werden müssen.

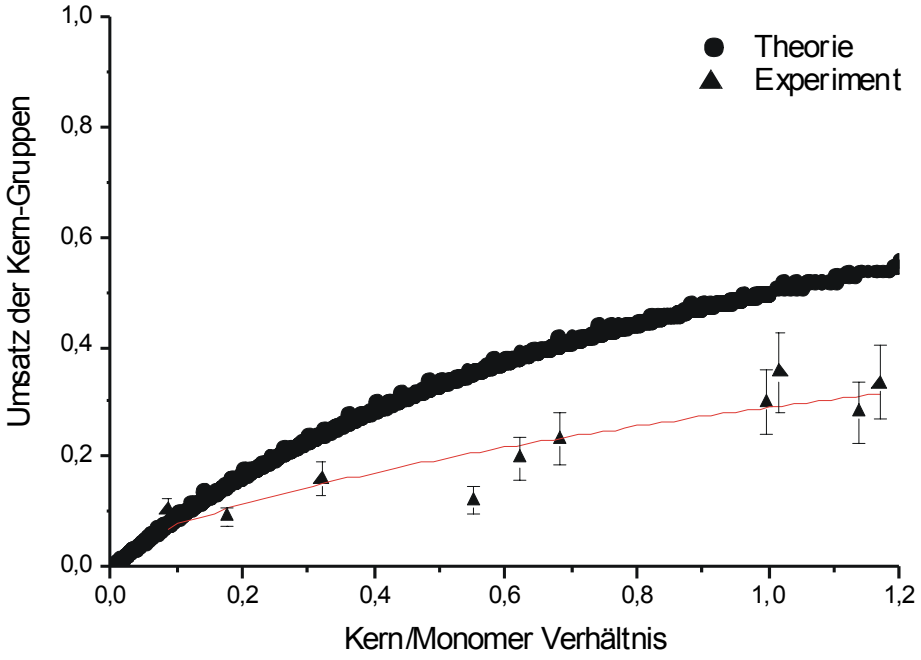

Abbildung 3.13: Kernumsatz gegen das Monomer / Kern-Verhältnis.

Die statistischen Berechnungen zeigen den maximalen Umsatz der Kern-Gruppen an, der im Experiment - wahrscheinlich durch sterische Effekte - nur zu etwa 55% erreicht wird.

3.6 Zusammenfassung

Die Darstellung synthetischer hyperverzweigter Polymere ist seit den 1950er Jahren von Interesse. Erste Ergebnisse von Flory wurden von Kim und Webster in den 1980er Jahren wieder aufgegriffen. Seitdem wird intensiv geforscht an der kontrollierten Synthese hyperverzweigter Polymere im Hinblick auf Verzweigungsgrad, Molmasse und deren Verteilung. Die langsame Monomerzugabe erwies sich als einzige Syntheseroute für die definierte Darstellung hyperverzweigter Polymere.

Es konnte gezeigt werden, dass die langsame Monomerzugabe alle Kriterien einer lebenden Polymerisation erfüllt und folglich als lebende Polyaddition bezeichnet werden kann.

Aus den Computersimulationen von Hanselmann resultierte eine umgekehrte Proportionalität der Uneinheitlichkeit zu der Kernfunktionalität *f*. Unter Verwendung dieser Grundlage sollten engverteilte, hyperverzweigte Polymere entstehen, wenn polyfunktionelle Kernmoleküle in einer lebenden Polyaddition eingesetzt werden.

Die lebende Polyaddition konnte auf die Carbosilan-Chemie übertragen und die Reaktionsbedingungen optimiert werden. Mit ausführlichen kinetischen Studien konnte das Monomer-

Katalysator-System ermittelt werden, das die größte Reaktionsgeschwindigkeitskonstante aufweist, was für die lebende Polyaddition zwingend ist. Dabei stellte sich das System aus Methyldiundecenylsilan (AB_2-Monomer) und Platin-divinyltetramethyldisiloxan (Katalysator) als optimal heraus. Schließlich wurden die Synthesebedingungen (Lösungsmittel, Polymerisationsanlage, Katalysatormenge und Reaktionstemperatur) erarbeitet.

Poly(1.2-butadien) als Kernmoleküle und Methyldiundecenylsilan als AB_2-Monomer dienten in einer lebenden Polyaddition der Darstellung von hyperverzweigten Carbosilanen. Kernmoleküle der Funktionalität f=23, 32, 77 und 208 standen zur Verfügung. Die Monomermenge wurde im Bereich von 50 bis 1000ml einer 0,2%igen Lösung in n-Pentan variiert.

Die erhaltenen Polymere wurden mittels NMR-Spektroskopie und GPC hinsichtlich ihrer molekularen Struktur untersucht. Mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie wurde der Umsatz der Kern-Gruppen bestimmt. Der Umsatz der Kern-Gruppen steigt mit dem Polymerisationsgrad an. Dieser Zusammenhang wurde auch theoretisch gefunden. Die experimentellen Umsätze erreichen jedoch nicht mehr als ca. 45% der Theorie. Dies ist auf sterische Effekte zurückzuführen, die in dem einfachen Modell der statistischen Berechnungen nicht berücksichtigt werden konnten.

Die Charakterisierung der Polymere wurde mit ^{1}H-NMR-Spektroskopie und GPC durchgeführt. Die Übereinstimmung der beiden Methoden nimmt dabei mit zunehmender Molmasse immer mehr ab. Dies lässt sich auf die Eichung der GPC mit linearen Molekülen zurückführen, sodass hyperverzweigte Polymere in ihrer Molmasse unterschätzt werden. Die Kontrolle der Molmasse durch die Einwaage in der lebenden Polyaddition von MDUS zu 1.2-PB konnte gezeigt werden.

Die mittels GPC bestimmte Molmassen-Verteilung wurde mit den theoretischen Berechungen von Müller und den Ergebnissen der Computersimulation von Hanselmann verglichen. Die Simulation umfasste eine zufällige Addition von AB_m-Monomeren zu B_f-Kernen, ohne den Einfluss sterischer Effekte zu berücksichtigen. Die absoluten Werte der Uneinheitlichkeit liegen experimentell um eine Größenordnung über der Theorie. Die Tendenz jedoch, dass mit steigendem f die Uneinheitlichkeit sinkt, konnte experimentell an Kernen mit f=23; 32; 77 und 208 bestätigt werden. Ein Einfluss des Polymerisationsgrades auf die Uneinheitlichkeit war nicht feststellbar.

Die erfolgreiche, lebende Polymerisation von MDUS mit Poly(1.2-butadien)en lässt sich nun als Grundlage verwenden, um neue Polymerarchitekturen zu synthetisieren.

4 Hyperverzweigt-*block*-lineare Copolymere

4.1 Blockcopolymer-Architekturen

Blockcopolymer-Architekturen sind aufgrund ihrer außergewöhnlichen Eigenschaften von großer Bedeutung in der Wissenschaft und Technik[156,157]. Die Eigenschaften von Blockcopolymeren sind nicht allein geprägt von der chemischen Natur, den Blocklängen und dem Verhältnis der Blocklängen, sondern auch von der Verzweigungsnatur der Blöcke. Blockcopolymere mit verzweigter Architektur[5] werden neben den klassischen, linearen Blockcopolymeren vom AB, ABA oder ABC Typ schon seit den 1950er Jahren untersucht. Es handelt sich hierbei um die im folgenden Abschnitt dargestellten Architekturen.

4.1.1 Verzweigte Blockcopolymer-Architekturen

Im einleitenden Kapitel wurden mit Kamm-, Stern-, Mictoarmstern-, H-Polymere und π-Polymere[6] verzweigte Polymer-Architekturen vorgestellt. Besitzen die Blöcke unterschiedliche chemische Zusammensetzungen, so spricht man von verzweigten Blockcopolymeren. In Abbildung 4.1 zeigt verzweigte Blockcopolymer-Architekturen.

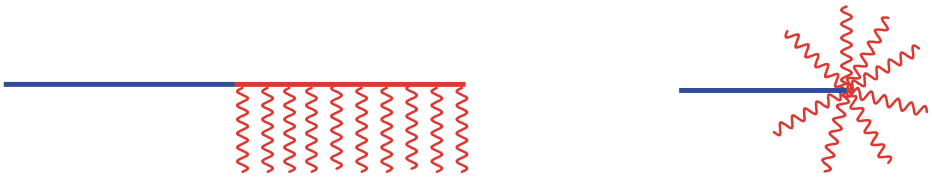

Abbildung 4.1: Schematische Darstellung verzweigter Blockcopolymer-Architekturen. Links: linear-b-pfropf Copolymer; rechts: linear-b-stern Copolymer.

Charakteristisches Merkmal dieser Polymere ist, dass die Seitenarme keine weiteren Verzweigungspunkte tragen. Folgeverzweigte Seitenarme erschließen eine weitere Polymerklasse, die linear-folgeverzweigten Blockcopolymere. Frechét und Mitarbeiter[158,159] und Hammond et al.[131,132] publizierten Arbeiten zur Synthese linear-dendritischer Blockcopolymere. Fréchet setzte TEMPO-modifizierte Dendrone der vierten Generation als Makroinitiatoren für die lebende radikalische Polymerisation ein. Die Verwendung eines polymeren

Kernmoleküls mit einer fokalen B-Einheit in der divergenten Dendrimersynthese nutzte Hammond für die Synthese dieser folgeverzweigten Blockcopolymer-Architektur. Die wichtigsten Vertreter dieser Blockcopolymer-Klasse sind in Abbildung 4.2 zusammengestellt. Hammond et al.[134] berichteten in einer ersten Arbeit die Synthese lineare-*b*-dendronisierter Polymere. Auf lineares Poly(ethylenoxid)-*b*-Poly(ethylenimin) wurde mit der divergenten Syntheseroute Poly(amidoamin) bis zur zweiten Generation aufpolymerisiert. Eine Beschreibung der Eigenschaften dieser Blockcopolymere wurde bislang nicht veröffentlicht.

Abbildung 4.2: Schematische Darstellung folgeverzweigter Blockcopolymer-Architekturen. Links: linear-b-dendritisches Copolymer; rechts: linear-b-dendronisiertes Copolymer.

Hyperverzweigte Polymere gelten als leicht zugängliche Alternative zu perfekt verzweigten Dendrimeren. Dennoch wurden Blockcopolymere mit linearem und hyperverzweigtem Block bis heute nicht publiziert. Eine wohldefinierte Copolymerisation von AB_m-Monomeren und A-*b*-B_f-Kernen in Masse scheitert aufgrund der in Kapitel 3 aufgeschlüsselten Aspekte (Ringbildung und limitierter Umsatz des Precursor-Kerns). Als Lösung wurde in jenem Kapitel die lebende Polyaddition von AB_2-Monomeren auf B_f-Kernen vorgestellt. Die Verwendung eines Blockcopolymer-Precursors vom Typ A-*b*-B_f ermöglicht folglich die Synthese des neuen Blockcopolymerarchitektur-Typus (linear-hyperverzweigt).

Neben der Synthese dieser neuen Architektur ist die Abhängigkeit der Eigenschaften von der molekularen Struktur von großem wissenschaftlichem Interesse. In der Literatur wurden bereits Stern-Blockcopolymere in Abhängigkeit der Armzahlen auf ihre Morphologie untersucht. Das Phasenverhalten von Blockcopolymeren mit unterschiedlicher Architektur wird im Anschluss diskutiert.

4.1.2 Phasenverhalten von Blockcopolymere

4.1.2.1 Lineare Blockcopolymere[160]

Polymere unterschiedlicher chemischer Natur sind im Allgemeinen nicht miteinander mischbar. Die Phasen separieren sich sowohl bei Polymermischungen (Blends), als auch bei kovalent verknüpften Blockcopolymeren. Die Phasentrennung von Blockcopolymeren spielt sich im Gegensatz zu Polymerblends auf kleinerer Größenordnung (10-100nm) ab. Die

Phasentrennung resultiert in geordneten, regelmäßigen Strukturen für Blockcopolymere einheitlicher Blocklängen. Typische Morphologien linearer AB-Blockcopolymere sind, mit steigendem Anteil des A-Blocks, bcc Kugeln (*body centered cubic*), Zylinder (hexagonal gepackt) und Lamellen. Steigt der Anteil des A-Blocks weiter an, so bilden sich inverse Strukturen aus. In seltenen Fällen treten zusätzliche Phasen wie beispielsweise OBDD (*ordered bicontinuous double diamond*) auf. Die typischen Morphologien von linearen AB-Blockcopolymeren sind in Abbildung 4.3 aufgeschlüsselt.

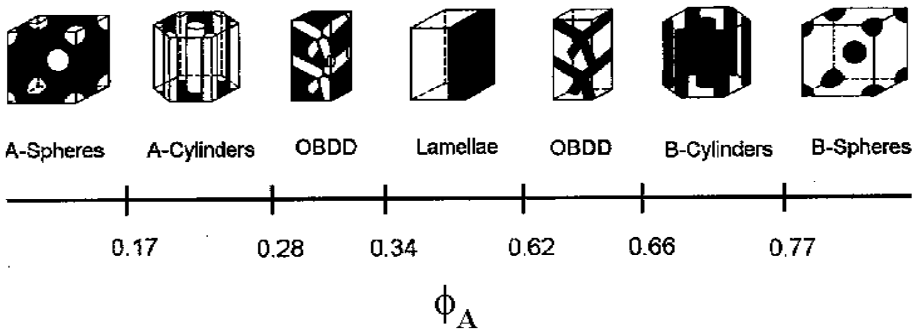

Abbildung 4.3: Phasen von AB-Blockcopolymeren: sphärische, zylindrische, OBDD und lamellare Phasen[160] abhängig vom Volumenanteil des A-Blocks.

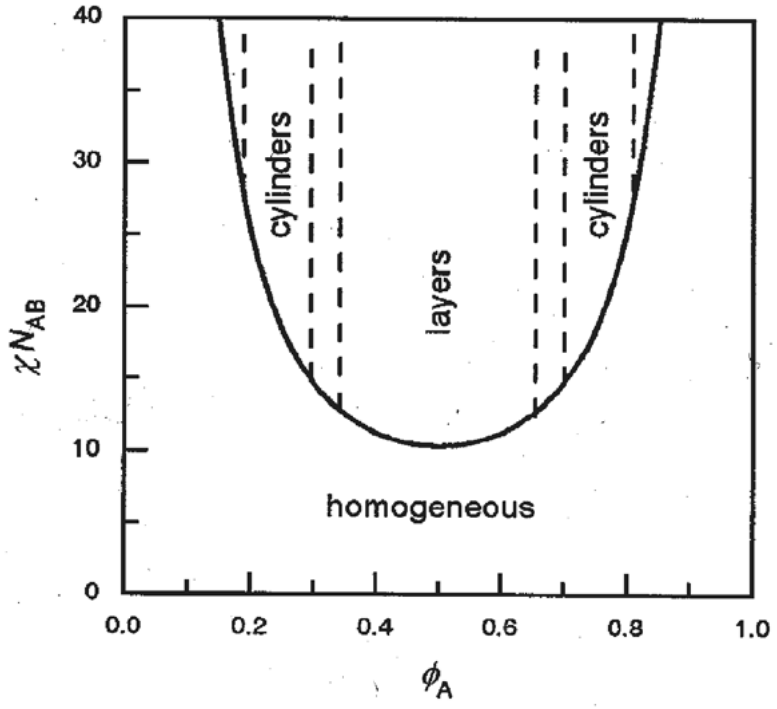

Abbildung 4.4: Typisches Phasendiagramm von linearen Blockcopolymeren [160].

Das Vorliegen einer bestimmten Mikrophase wird von den Volumenanteilen, der Temperatur, der chemischen Natur der Blöcke (χ-Parameter) und dem Gesamtpolymerisationsgrad N_{AB} der Blockcopolymere bestimmt[161]. Die Variable χ ist ein Maß für die Verträglichkeit der beiden

Blöcke, N_{AB} gibt den Gesamtpolymerisationsgrad an und ϕ_A den Volumenanteil des A-Blocks. Ist das Produkt aus χN_{AB} bekannt, lassen sich die Morphologien linearer Blockcopolymere für die verschiedenen Blockverhältnisse in einem Phasendiagramm darstellen. Das Phasendiagramm für lineare Blockcopolymere zeigt Abbildung 4.4.

Folgender Abschnitt erklärt den Einfluss der Verzweigung als weiterer Struktur-Parameter auf die Morphologie.

4.1.2.2 Verzweigte Blockcopolymere

Verzweigungen ändern die Konformation von Polymeren. So ist bekannt, dass folgeverzweigte Polymere aufgrund ihrer stark verzweigten Struktur weniger zu Verschlaufungen neigen als ihre linearen Pendants. Die Pfropfung kann eine Kettenversteifung bewirken und Kristallisation verhindern. All diese Einflüsse der Verzweigungsstellen wirken sich schließlich auch auf das Phasenverhalten aus.

Erste theoretische Berechnungen für die Morphologie von asymmetrischen A_nB_m-Sternen wurden von Milner[162] durchgeführt. Milner berechnete durch Minimierung von Grenzflächenenergien für A_nB_m-Sternpolymere das zugehörige Phasendiagramm. Unter der Voraussetzung, dass für eine starke Segregation χ als konstant angesehen werden kann, entwickelte er einen Asymmetriefaktor ε, mit dem er die Architektur einfließen ließ. Der Faktor ε (siehe Gleichung 4.1) beinhaltet neben den Armzahlen n und m auch die mittleren freien Kettenlängen in der Schmelze, l_A und l_B:

$$\varepsilon = \frac{n}{m}\left(\frac{l_A}{l_B}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{4.1}$$

Das entsprechende theoretische Phasendiagramm für asymmetrische Sternpolymere vom A_nB_m-Typ ist in Abbildung 4.5 dargestellt.

Man erkennt, dass die A_nB_m-Sternpolymere in Abhängigkeit ihrer Asymmetrie eine deutliche Verschiebung der Phasengrenzen im Vergleich zu ihren linearen Analoga (ε=1) aufweisen[163].

Gido et al.[164,165] untersuchten das morphologische Verhalten von asymmetrischen I_2S Polymeren mit zwei Polyisopren-Armen (I_2) und einem Polystyrol-Arm (S). Diese Polymerarchitektur bildet eine neue Gleichgewichtsmorphologie, die statistisch orientierte, wurmartige Mizellen aufweist. Die experimentellen Phasengrenzen weichen zwar leicht von denen der Milnerschen Berechnungen ab, aber die Verschiebung der Phasengrenzen mit steigender Asymmetrie konnte experimentell nachvollzogen werden.

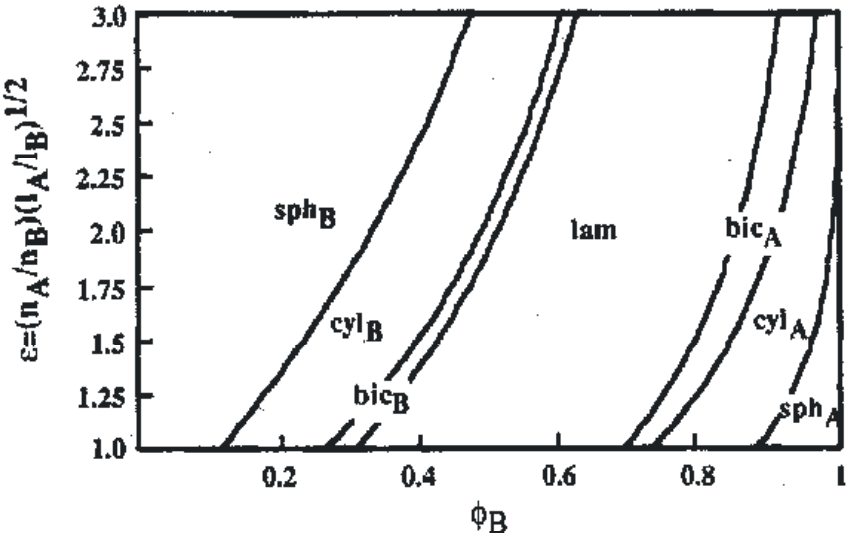

Abbildung 4.5: Phasendiagramm von asymmetrischen A_nB_m-Sternpolymeren mit stark phasenseparierenden Armen[162].

Die Abhängigkeit der Morphologie von der Armzahl untersuchten Price et al.[166] sowie Alward et al.[167] an symmetrischen Sternpolymeren mit Blockcopolymer-Armen $(AB)_n$. Ein neuer Strukturtypus, der (*ordered bicontinuous*) wurde für Sterne mit großer Armzahl gefunden. Hadjichristidis beobachtet eine weitere Mikrophase, (*tricontinuous cubic*)[19,168] Struktur, bei symmetrischen, inversen Miktoarmsternpolymeren $(PS\text{-}PI)_n$-$(PI\text{-}PS)_n$. Eine umfassende Zusammenstellung der Morphologie von Sternblockcopolymeren wurde von Ishizu und Uchida[169] publiziert.

Blockcopolymere mit folgeverzweigtem Block bilden eine stark asymmetrische Architektur, die sich nicht mit der Milnerschen Theorie beschreiben lässt. Ein Einfluss der Architektur auf die Phasengrenzen kann man jedoch auch für folgeverzweigte Blockcopolymere erwarten. Meijer et al.[170] beschrieben in einer ersten Arbeit die Morphologie von Blockcopolymeren mit linearem und dendritischem Block. Der lineare Block wird aus PS gebildet, der dendritische aus Säure-funktionalisiertes Polypropylenimin mit 4, 8, 16 und 32 Endgruppen. In Abhängigkeit der Dendrimer-Generation konnten Zylinder- und Lamellen-Morphologien unterschieden werden. Die Morphologie des Polymers mit 32 Endgruppen konnte nicht aufgeklärt werden. Das Phasenverhalten für Polymere mit kleinem dendritischen Block unterscheidet sich jedoch nur marginal von linearen Blockcopolymeren.

Die morphologische Untersuchung von Blockcopolymeren mit hyperverzweigtem Block war Teil der vorliegenden Arbeit, doch zunächst soll die Synthese dieser stark asymmetrischen Blockcopolymer-Architektur dargestellt werden.

4.2 Synthese linearer-*block*-hyperverzweigter Copolymere

Nach erfolgreicher Synthese hyperverzweigter Carbosilan-Polymere durch die lebende Polyaddition (vgl. Kapitel 3) kann nun die Polymerisationstechnik angewendet werden um Blockcopolymere mit einem linearem und einem hyperverzweigten Block zu synthetisieren. Die Synthese erfolgte nach dem in Abbildung 4.6 gezeigten Reaktionsschema.

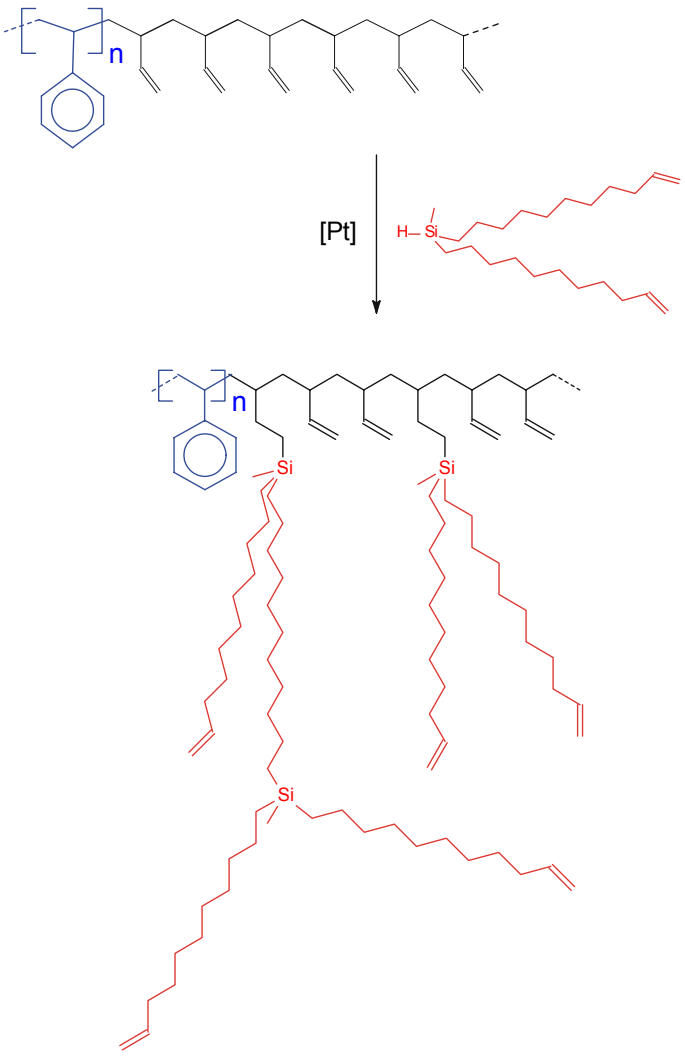

Abbildung 4.6: Schema für die Synthese von Blockcopolymeren mit linearem und hyperverzweigtem Block aus MDUS und PS-b-1.2-PB.

Der lineare A-*b*-B_f-Precursor wird in einer lebenden Polyadditionsreaktion mit AB_2-Monomeren umgesetzt. Die Zugabe des Monomers erfolgt dabei sehr langsam und in hoher Verdünnung. Als Precursor wurden PS-*b*-1.2-PB Polymere mit unterschiedlichen Blockverhältnissen von Steffen Geppert aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. Gronski zur Verfügung gestellt. Die linearen Blockcopolymere wurden wie folgt charakterisiert.

4.2.1 Charakterisierung der Blockcopolymer-Precursor

Für die lebende Polyaddition von MDUS wurde Polystyrol-*block*-poly(1.2-butadien) als polyfunktionellen Kern gewählt. Der Polystyrol-Block wird bei der Hydrosilylierung nicht verändert und bildet schließlich den linearen Block. Tabelle 4.1 fasst die verwendeten Kernmoleküle zusammen.

Tabelle 4.1: GPC-Ergebnisse der verwendeten PS-b-1.2-PB Precursor (RI-Detektion).

Probe	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_w/M_n
PSPB1.0	29700	30500	0,03
PSPB2.0	60100	61400	0,02
PSPB3.0	29400	31600	0,08
PSPB4.0	36400	39000	0,07

Die Blockverhältnisse lassen sich aus den ^{1}H-NMR-Spektren bestimmen. Unter Verwendung der Molmasse aus der GPC lassen sich damit die Polymerisationsgrade der einzelnen Blöcke zurückrechnen. In Abbildung 4.7 ist das ^{1}H-NMR-Spektrum des Polymers PSPB4.0 gezeigt.

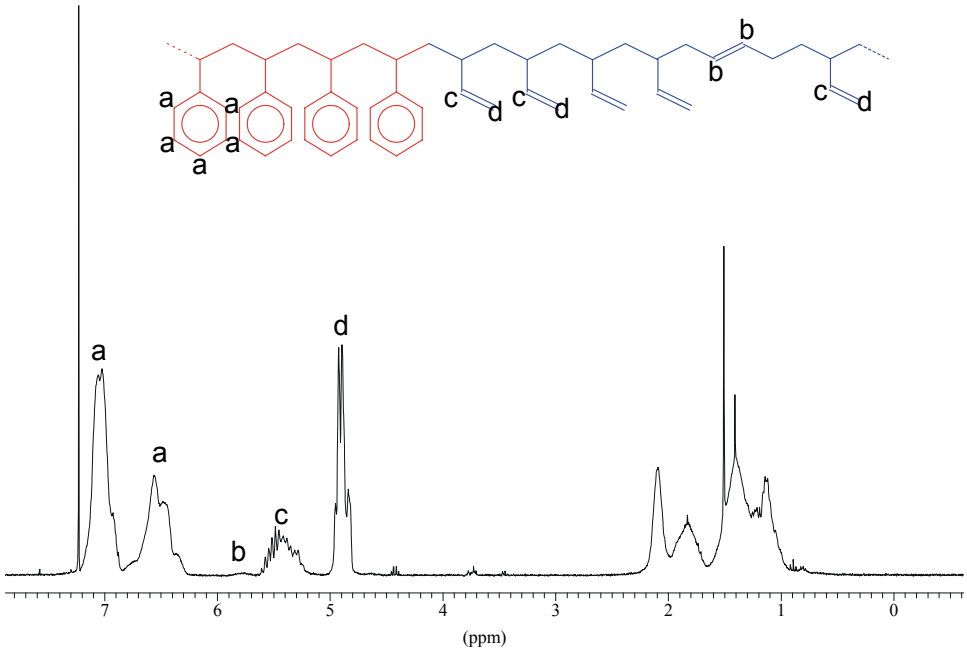

Abbildung 4.7: ^{1}H-NMR-Spektrum von PSPB4.0.

Aus den Integrationen der aromatischen Signale (a) mit einer chemischen Verschiebung von 6,2-7,1ppm und denen der olefinischen mit δ=5,6-5,8ppm (b) und δ=4,7-4,9ppm (d) sind die Blocklängen gegeben durch die Gleichungen 4.2 und 4.3.

$$DP(PS) = \frac{M_n}{(104\,g/mol + 54\,g/mol \cdot (\frac{5(b+d)}{2a})} \tag{4.2}$$

$$DP(PB) = DP(PS) \cdot (\frac{5(b+d)}{2a}) \tag{4.3}$$

Tabelle 4.2 fasst die Ergebnisse der NMR-Spektroskopie zusammen. Die Polymere sind nach aufsteigendem DP(PB) von 60 bis 205 sortiert. Der Massenanteil $m_{\%}$(PS) variiert zwischen 70 und 94%.

Tabelle 4.2: Molekulare Charakteristika der verwendeten Blockcopolymer-Precorsor.

Probe	DP(PS)	DP(PB)	$m_{\%}$(PS)
PSPB1.0	254	60	89
PSPB2.0	543	67	94
PSPB3.0	214	132	76
PSPB4.0	244	205	70

Die linearen Blockcopolymer-Precursor wurden ohne weitere Aufreinigung direkt in der lebenden Synthese eingesetzt.

4.2.2 Synthese der linearen-*block*-hyperverzweigten Copolymere

Die Synthese von Blockcopolymeren mit einem hyperverzweigten Block erfolgte durch eine lebende Polyaddition von MDUS und PS-*b*-1.2-PB unter Platinkatalyse. Der lineare PS-*b*-1.2-PB-Precursor fungiert als polymeres Kernmolekül und prägt die Blockstruktur vor.

Die folgenden Polymerisationsbedingungen wurden aus Kapitel 3.3.4 übernommen: zur Synthese wurden etwa 200mg des jeweiligen PS-*b*-1.2-PB Blockcopolymers in 2ml abs. Decalin gelöst, mit 25µl Pt(VS)-Katalysatorlösung versetzt und auf 70°C erhitzt, dazu eine 0,2%ige Lösung von MDUS in abs. n-Pentan zugetropft. Die Monomermenge wurde zwischen 50 und 500ml Lösung variiert. Die Zutropfrate konnte zwischen 7 und 17 Sekunden je Tropfen kontrolliert werden.

In Tabelle 4.3 sind die verwendeten Polymerisationsansätze aufgeführt. Die Bezeichnung der Polymerproben setzt sich wie folgt zusammen: die Synthese von Blockcopolymeren spiegelt sich in der Bezeichnung PSPB wider; die Indizierung gibt mit der ersten Zahl das verwendete Kernmolekül an und im zweiten Index die addierte Monomermenge. Die Werte von 1 bis 4 entsprechen einem Volumen an zugegebener Monomerlösung von 50, 100, 250 und 500ml.

Der theoretische Polymerisationsgrad der hyperverzweigten Seitenäste *DP(CS)* ergibt sich zwischen 40 und 400.

Tabelle 4.3: Eingesetzte Menge an Kern und Monomer:

Probe	Kern [mg]	Monomerlösung [ml]	DP(CS) Einwaage
PSPB1.1	200,4	50	39
PSPB1.2	200,7	100	77
PSPB1.3	200,5	250	193
PSPB1.4	200,9	500	387
PSPB2.1	200,2	50	78
PSPB2.2	205,5	100	156
PSPB2.3	206,2	250	390
PSPB2.4	213,8	500	779
PSPB3.1	204,1	50	37
PSPB3.2	200,8	100	74
PSPB3.3	203,6	250	185
PSPB3.4	207,5	500	369
PSPB4.1	200,8	50	48
PSPB4.2	200,7	100	96
PSPB4.3	200,9	250	239
PSPB4.4	200,4	500	478

Die Proben PSPB1.4, PSPB3.4 und PSPB4.4 waren nach der Polymerisation in gängigen organischen Lösungsmitteln nicht mehr löslich. Trotz dreimaliger Wiederholung der Synthese konnten keine löslichen Proben dieser Zusammensetzungen erhalten werden. Die löslichen Polymerproben wurden zur Abtrennung niedermolekularer Nebenprodukte in n-Pentan gegeben und durch Zugabe von Methanol ausgefällt.

Schließlich wurden die Polymere auf ihre molekularen und morphologischen Eigenschaften untersucht.

4.3 Molekulare Charakterisierung

4.3.1 GPC-Untersuchungen

Die GPC-Analytik wurde zur Bestimmung der Molmassen und der Reinheit herangezogen. Da die lebende Polyaddition nicht unter idealen Bedingungen durchgeführt werden kann, müssen die Polymere vor der Charakterisierung von zyklischen Nebenprodukten vollständig aufgereinigt werden. Die fraktionierte Fällung in n-Pentan/Methanol erwies sich als wirkungsvolle Reinigungsmethode. Die Ausbeute, bezogen auf angebundene im Vergleich zu zugegebener Monomermenge, wurde mit durchschnittlich 25% bestimmt (Tabelle 4.4). Das Elutionsdiagramm nach der fraktionierten Fällung zeigt am Beispiel der Probe PSPB2.4 Abbildung 4.8.

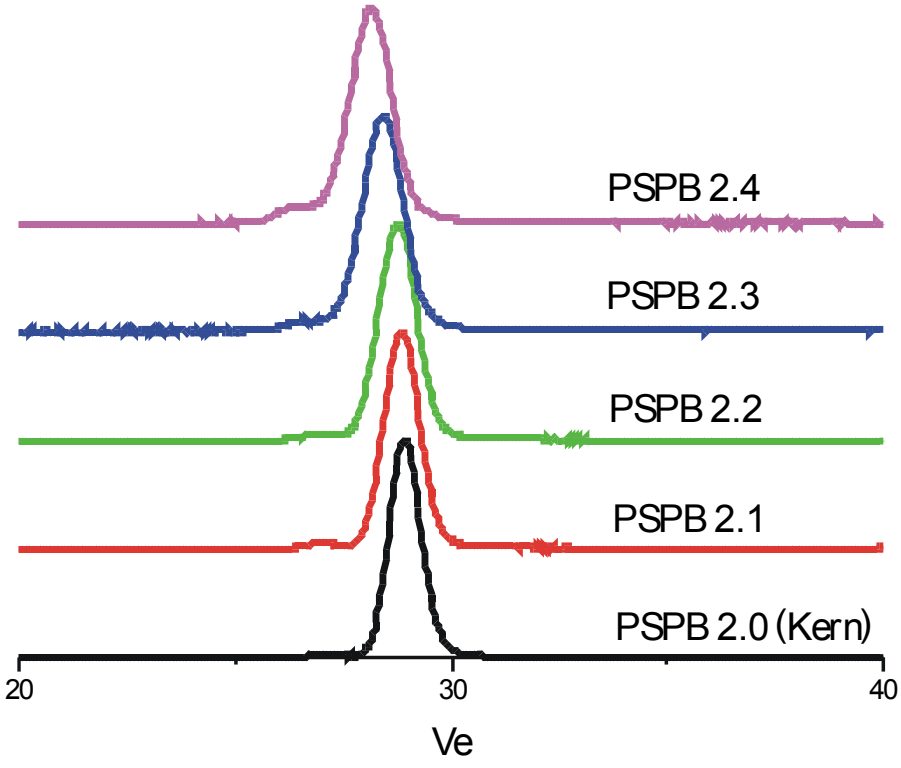

Abbildung 4.8: PSPB2.4 nach der Aufreinigung durch fraktioniertes Fällen (RI-Detektion).

Man erkennt eine Hauptmode bei V_e=28ml und eine kleine Nebenmode bei V_e=26ml. Diese Nebenmode mit doppelter Molmasse konnte nicht abgetrennt werden. Sauerstoffspuren führten bei der anionischen Synthese der Blockcopolymer-Precursor zur Dimerisierung einzelner Ketten. Diese Dimere bleiben durch die gesamte Synthese hinweg erhalten. Die zyklischen Nebenprodukte, die nicht an den Kern angebunden waren, konnten dagegen vollständig abgetrennt werden.

Die Schwierigkeiten der Molmassen-Bestimmung hyperverzweigter Polymere mittels GPC-Analyse wurden bereits an anderer Stelle diskutiert. Die Eichung der GPC mit linearen PS-Standards ergibt für stark verzweigte Polymere keine sinnvollen Molekulargewichte. Untereinander sind die Massen aus der GPC von hyperverzweigten Polymeren jedoch vergleichbar. Die experimentellen Werte der GPC sind mit den im folgenden Abschnitt besprochenen NMR-Ergebnissen im Abschnitt 4.3.3 zusammengefasst.

4.3.2 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektroskopie liefert Auskunft über die Blockgrößenverhältnisse der Polymere. Die Signale des ^{1}H-NMR-Spektrum der Probe PSPB2.4 sind in Abbildung 4.9 den Protonen eines typische Molekülausschnitts zugeordnet.

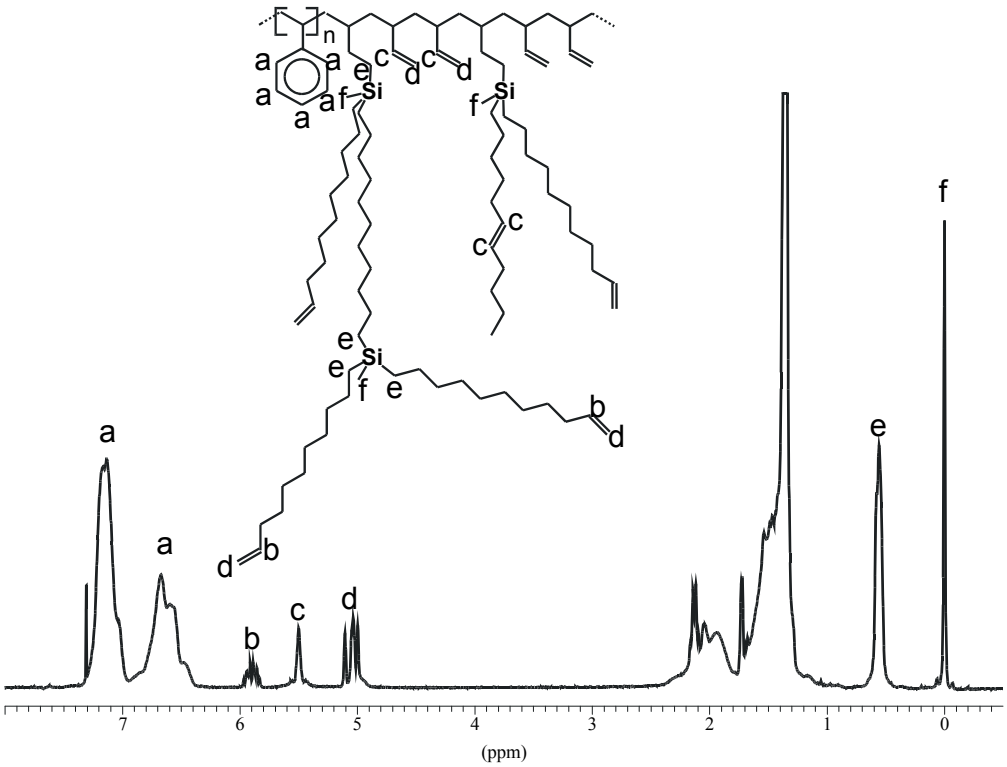

Abbildung 4.9: ^{1}H-NMR-Spektrum von PSPB2.4.

Die ^{1}H-NMR Spektroskopie ermöglicht die Berechnung des Zahlenmittels der Molmassenverteilung. Die Protonensignale der Aromaten (a), relativ zu denen der Methylsilangruppe (f), ergeben den Polymerisationsgrad der hyperverzweigten Carbosilane (DP(CS)) bei bekanntem Polystyrol-Polymerisationsgrad (DP(PS)). Gleichung 4.4 zeigt die Abhängigkeit des DP(CS) von der Signalintensität der Methylsilanprotonen (f).

$$DP(CS) = \frac{5}{3} \cdot \frac{f}{a} \cdot DP(PS) \qquad (4.4)$$

Mit dem Polymerisationsgrad der hyperverzweigenden Carbosilane können, da das Kernmolekül erhalten bleibt, die Blockverhältnisse PS zu PB zu PCS bestimmt werden. Die Ergebnisse aus der NMR-Spektroskopie aller dargestellten Blockcopolymere sind im folgenden Abschnitt zusammengetragen.

4.3.3 Zusammenfassung der Charakterisierung

Die erhaltenen Molmassen wurden in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Man erkennt, dass die NMR-Analytik in guter Übereinstimmung mit der GPC liegt. Hohe Molmassen werden von der GPC etwas unterschätzt.

Tabelle 4.4: Molekulare Daten der synthetisierten Blockcopolymere und der Blockcopolymer-Precursor.

Probe	M_n [g/mol] ^{1}H-NMR	M_n [g/mol] GPC(RI)	M_w [g/mol] GPC(RI)	M_w/M_n-1 GPC(RI)	DP(PS)	DP(PB)	DP(CS)	Umsatz [%]
PSPB1.0	-*)	29800	30400	0,02	254	60	0	-
PSPB1.1	33400	36400	37500	0,03	254	60	10,2	26
PSPB1.2	36400	39500	41500	0,05	254	60	19,0	25
PSPB1.3	44000	45200	48400	0,07	254	60	40,4	21
PSPB2.0	-*)	60000	61200	0,02	543	67	0	-
PSPB2.1	63800	62000	63900	0,03	543	67	10,8	14
PSPB2.2	66800	64300	66300	0,03	543	67	19,4	12
PSPB2.3	80100	73700	75900	0,03	543	67	57,4	15
PSPB2.4	98800	86300	88000	0,02	543	67	110,9	14
PSPB3.0	-*)	29000	29600	0,02	214	132	0	-
PSPB3.1	31800	31400	32300	0,03	214	132	8,1	22
PSPB3.2	37500	38400	41500	0,08	214	132	24,2	33
PSPB3.3	50600	46600	50300	0,08	214	132	61,8	33
PSPB4.0	-*)	36900	38400	0,04	244	205	0	-
PSPB4.1	47400	47200	48600	0,03	244	205	30,1	63
PSPB4.2	45800	46400	48300	0,04	244	205	25,5	27
PSPB4.3	60300	62700	72100	0,15	244	205	66,8	28

*)Die Molmassen der Kernmoleküle können nicht mittels NMR-Spektroskopie bestimmt werden.

Die Uneinheitlichkeiten sind, wie für lebend synthetisierte Polymere erwartet wird, äußerst engverteilt. Die Blockverhältnisse und die Polymerisationsgrade der einzelnen Blöcke konnten ^{1}H-NMR-spektroskopisch ermittelt werden. Bei den Blockverhältnissen ist zu beachten, dass die molare Masse einer Wiederholeinheit des Carbosilans 350g/mol beträgt, während die der Butadien-Einheit nur 54g/mol und die der Styrol-Einheit 104g/mol ausweist. Dies wirkt sich drastisch auf die Massenverhältnisse und damit auf die Volumenverhältnisse der Blöcke aus. Die Ausbeute bei der Synthese der Blockcopolymere mit einem hyperverzweigtem Block ist recht gering. Nur etwa 25% der Monomere binden an die Kernmoleküle an. In Abbildung 4.10 sind die Blockcopolymere mit hyperverzweigtem Block entsprechend ihrer Blockverhältnisse in einem ternären Diagramm dargestellt. Man erhält die Blockverhältnisse für jede Probe durch Projektion der Punkte auf die jeweilige Basislinie. Die Molmassen können aus dieser Auftragung nicht abgeleitet werden.

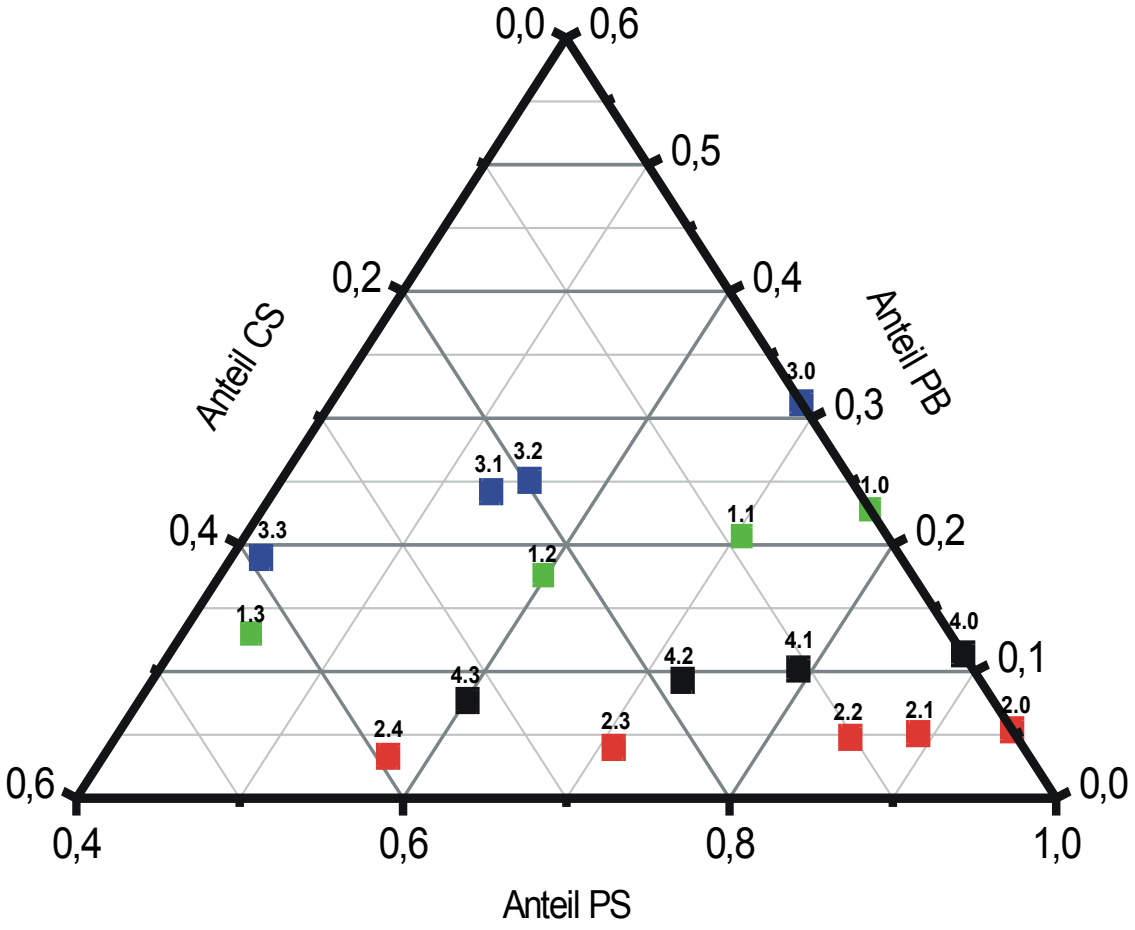

Abbildung 4.10: Block-Verhältnisse der dargestellten Polymere.

Zur Vervollständigung der Analytik wurden zudem ^{13}C-NMR-Spektren aufgenommen. Diese geben jedoch zur Bestimmung der molekularen Eigenschaften keine zusätzlichen Erkenntnisse. Aufgrund der langen Alkylketten zwischen den verzweigenden Siliziumatomen

ist mittels ^{29}Si-NMR-Spektroskopie keine Unterscheidung terminaler, linearer oder dendritischer Einheiten möglich. Deshalb kann der Verzweigungsgrad experimentell nicht bestimmt werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die lebende Polyaddition neben engverteilten hyperverzweigten Polymeren auch zu zyklischen Nebenprodukten führt. Diese lassen sich auf die realen Synthesebedingungen zurückführen, bei denen die Monomerzugabe nicht einzeln erfolgen kann. Die erforderliche Aufreinigung und Abtrennung zyklischer, nicht angebundener Carbosilane konnte durch Umfällen erreicht werden. Mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie und GPC konnten die Molmassen und die Blockverhältnisse bestimmt werden. Der Polymerisationsgrad der hyperverzweigten Carbosilane konnte zwischen *DP(CS)*=8 und *DP(CS)*=111 kontrolliert werden. Die Molmassenverteilung aus der GPC-Analytik hat einen sehr engen Verlauf (U<0,15), wie für eine lebende Polymerisation zu erwarten ist. Die Blockverhältnisse konnten mit der ^{1}H-NMR-Spektroskopie für alle Polymere bestimmt werden.

Blockcopolymere mit definierten Blockverhältnissen bilden phasenseparierte Überstrukturen mit typischen Morphologien aus. Deshalb wurde das morphologische Verhalten dieser neuen Polymerarchitektur untersucht.

4.4 Morphologie linearer-*block*-hyperverzweigter Copolymere

Einleitend wurde der Einfluss der Architektur auf die Morphologie bereits beschrieben. In diesem Abschnitt wird die Morphologie der Blockcopolymere mit linearem und hyperverzweigtem Block in Abhängigkeit der molekularen Architektur untersucht.

Zur Untersuchung des Mikrophasenverhaltens wurden thermische, mikroskopische Analysen, sowie Kleinwinkel-Röntgenbeugungs Messungen durchgeführt.

4.4.1 Thermisches Verhalten

Das thermische Verhalten von Polymeren wird im Allgemeinen mittels DSC (*differential scanning calorimetry*) analysiert. Charakteristisches Merkmal im thermischen Verhalten von amorphen Polymeren ist das Auftreten eines Glasübergangs. Phasenseparierte Polymermischungen zeigen im Gegensatz zu homogenen Phasen zwei Glasübergänge. Das Auftreten zweier Glasübergänge kann somit als erstes Indiz für ein phasensepariertes System dienen.

Zur Untersuchung des thermischen Verhaltens wurden jeweils etwa 10mg Substanz eingewogen und mit einer Heizrate von ±10K vermessen. Zur Auswertung der Übergangstemperaturen wurde jeweils die zweite Aufheizkurve herangezogen.

Für die Probe PSPB4.3 ist die DSC-Aufheizkurve in Abbildung 4.11 dargestellt. Man erkennt den Carbosilan-Glasübergang bei T_{g1}=-70°C und einen weiteren T_{g2}=100°C, der vom PS-Block herrührt.

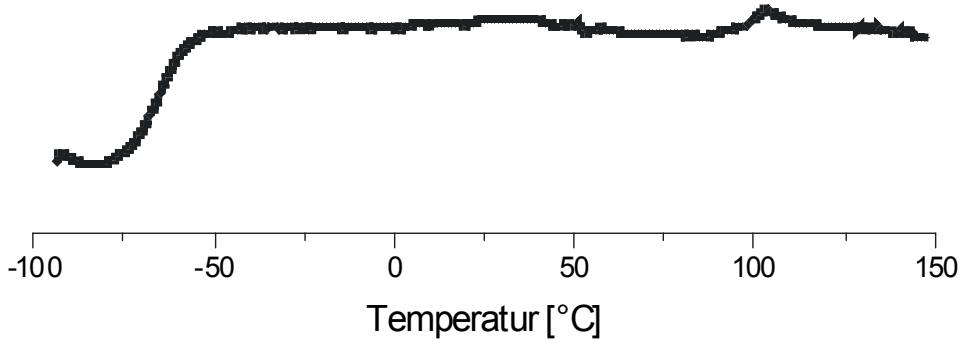

Abbildung 4.11: Zweite Aufheizkurve der Probe PSPB4.3 in der DSC-Analytik.

Tabelle 4.5: Glasübergangstemperaturen der linearen-hyperverzweigten Blockcopolymere.

Probe	T_{g1} [°C]	T_{g2} [°C]
PSPB1.0	-	80
PSPB1.1	-57	90
PSPB1.2	-57	95
PSPB1.3	-69	93
PSPB2.0	-	80
PSPB2.1	-63	75
PSPB2.2	-66	91
PSPB2.3	-70	104
PSPB2.4	-70	100
PSPB3.0	3	92
PSPB3.1	-36	86
PSPB3.2	-46	91
PSPB3.3	-66	97
PSPB4.0	4	97
PSPB4.1	-39	93
PSPB4.2	-46	90
PSPB4.3	-64	100

Eine Zusammenstellung der Glasübergänge aller Blockcopolymere findet sich in Tabelle 4.5. Das Vorhandensein zweier Glasübergangstemperaturen stellt ein erstes Indiz dar für das Vorliegen einer phasenseparierten Probe dar. Lediglich die ursprünglichen Kernmoleküle PSPB1.0 und PSPB2.0 besitzen nur einen Glasübergang. Dies deutet darauf hin, dass diese Polymere als homogene Phase vorliegen. Die Kernmoleküle PSPB3.0 und PSPB4.0 weisen neben dem Glasübergang der Polystyrol-Phase bei ca. 100°C einen T_g für die Polybutadien-Phase bei ca. 4°C auf. Alle Polymere mit hyperverzweigten Carbosilan-Seitenketten zeigen einen Phasenübergang zwischen –36°C und –70°C.
Elektronenmikroskopische und röntgenographische Untersuchungen wurden zur weiteren detaillierten Charakterisierung der Mikrophasensegregation eingesetzt.

4.4.2 Methoden zur Morphologiebestimmung

4.4.2.1 Transmissions-Elektronenmikroskopie

Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) ist die übliche Technik für die Visualisierung von Morphologien im festen Zustand. Die Transmission von Elektronen kann nur bei dünnen Proben (<100nm) zur Bildgebung genutzt werden. Deshalb werden zur Untersuchung der Morphologie in Masse Dünnschnitte von Polymerproben angefertigt. Zur Abbildung der Morphologie ist ein Kontrast in der Elektronendichte der unterschiedlichen Phasen notwendig. Ist der Kontrast nicht ausreichend wird die Probe, üblicherweise mit Osmiumtetraoxid, selektiv kontrastiert.
Die dargestellten Blockcopolymere machen eine Kontrastierung überflüssig, da der Silizium-Anteil in der hyperverzweigten Carbosilan-Phase zur Kontrastierung ausreicht. Zur Ausbildung der Morphologie wurden die Proben für circa eine halbe Stunde bei 150°C getempert und anschließend mit einem Diamantmesser in dünne (<100nm) Scheiben geschnitten. Das Bild der Transmissionselektronen-Mikroskopie von PSPB2.4 ist beispielhaft in Abbildung 4.12 dargestellt. Die dunklen Bereiche repräsentieren den Silizium-haltigen, hyperverzweigten Carbosilan-Block.

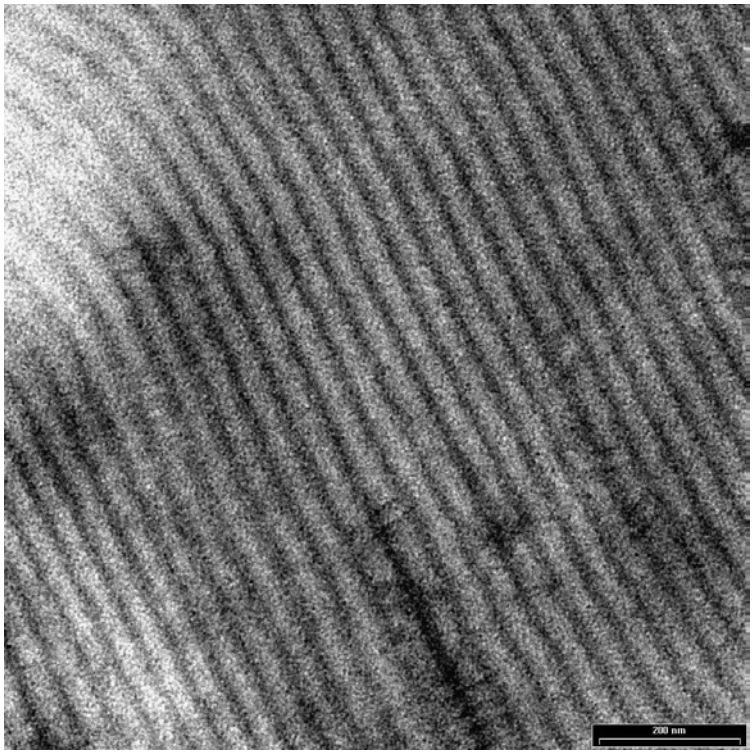

Abbildung 4.12: TEM (Siliziumkontrast) des Polymers PSPB2.4.

TEM-Aufnahmen lassen sich auch quantitativ auswerten. Die Schichtabstände, die Langperiode und Zylinder-Durchmesser lassen sich aus den TEM-Bildern abmessen. Da jedoch TEM eine Projektion einer relativ zu den untersuchten Strukturen dicke Scheibe abbildet, die zudem nicht unbedingt senkrecht zur Struktur verläuft, ist die Bestimmung von Abständen und Radien nur begrenzt möglich. Als gängiges Mittel zur Bestimmung von Größenordnungen wird, wie später diskutiert, die Röntgenbeugung eingesetzt.
Zur weiteren Visualisierung der Morphologie wurden Oberflächenbilder mittels Rasterkraftmikroskopie an Schnitten angefertigt.

4.4.2.2 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM) eignet sich als Methode zur direkten Abbildung von Oberflächenstrukturen. Wird die Oberfläche durch die Phasensegregation strukturiert, so lässt sich AFM zur Visualisierung solcher Oberflächenstrukturen heranziehen.
Die zu untersuchende Oberfläche wird bei der AFM-Methode mit einer feinen Nadel abgerastert. Zwei unterschiedliche Methoden stehen hierfür zur Auswahl: (i) die Nadel wird über die Oberfläche gefahren. Durch attraktive und abstoßende Wechselwirkungen zwischen Nadel und Substrat wird ein Höhenprofil sichtbar; oder (ii) die Nadel wird in eine Schwingung versetzt und rastert die Probe im sogenannte „*tapping mode*“ ab. Auswerten lässt sich im „*tapping mode*“ die Änderung der Amplitude (relative Höhe), der Höhe (absolute Höhe) und

der Schwingungsphase. Die Phasenänderung basiert auf einer inelastischen Schwingungsdämpfung und gibt damit Auskunft über die relative Härte des Substrats.

AFM bildet Oberflächen ab. Die Struktur von Oberflächen wird maßgeblich durch Oberflächenphänomene erzeugt. Zur Untersuchung der Masse Morphologie[171] werden mit einem Diamantmesser sehr glatte Oberflächen erzeugt. Diese Schnittoberfläche ermöglicht die Darstellung der Massen-Morphologie mittels AFM. Aufgrund der präparierten Oberfläche ist die Auswertung des Höhen-, oder Amplitudenmodus nicht aussagekräftig. Nur der Phasenmodus kann zur Interpretation der Morphologie herangezogen werden.

Für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Blockcopolymere mit einem „harten“ PS- und einem „weichen“ PB/CS-Block lassen sich die Massen-Morphologien im Phasenmodus abbilden. Beispielhaft ist das AFM-Phasenbild der Probe PSPB2.4 in Abbildung 4.13 wiedergegeben.

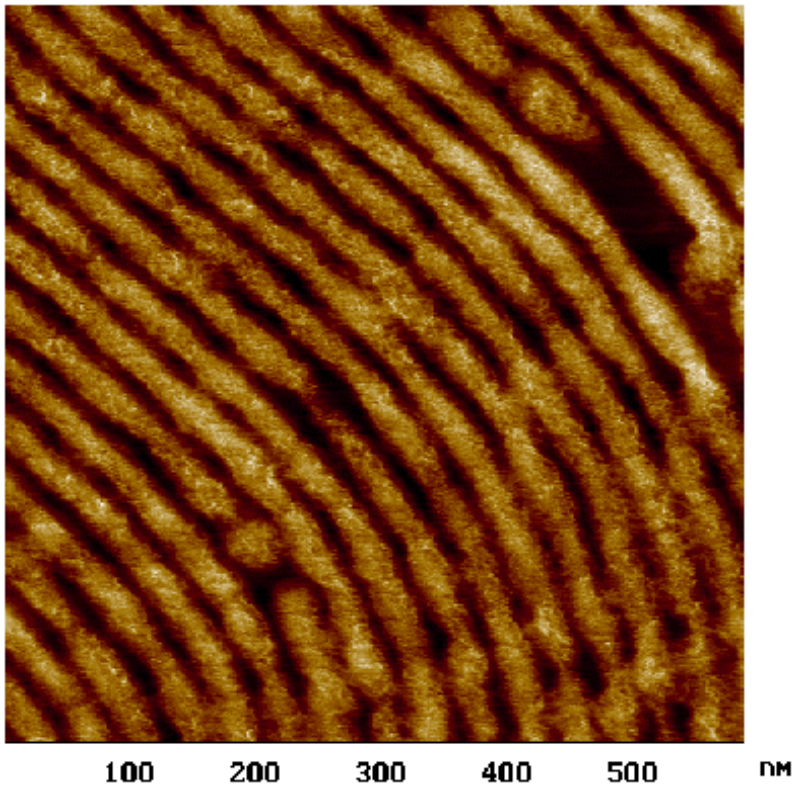

Abbildung 4.13: Microtomierte Oberflächen der Polymere PSPB2.4 im AFM-Phasenmodus.

Die elektronenmikroskopischen Methoden sind beide auf einen kleinen Probenausschnitt beschränkt. Zur Untersuchung des gesamten Probenvolumens eignet sich die Röntgenbeugung. Die SAXS-Methode (smal angle X-ray scattering) liefert außer der Information über die Morphologie auch Abstände und Radien.

4.4.2.3 Kleinwinkel-Röntgenbeugung

Regelmäßig angeordnete Strukturen erzeugen diskrete Röntgen-Reflexe. Entsprechend der Bragg-Gleichung wird der Beugungswinkel umso kleiner, je größer Abstände und Radien der Probe sind. Zur Detektion von Strukturen im Bereich von 10 bis 100nm werden die Kleinwinkelreflexe (SAXS) herangezogen.

SAXS-Untersuchungen ermöglichen Aussagen über die Art der Morphologie (Lamellen, Zylinder oder Kugeln), sowie die Größenordnungen der Strukturen. Die Lage der Reflexe wird üblicherweise durch die Miller-Indices [*hkl*] beschrieben. Aufgrund ihrer eindimensionalen Struktur erzeugen Lamellen-Morphologien die Röntgenreflexe [001], [002], [003], und allgemein [00*l*]. Zylinder zeigen typischerweise die Reflexe [*hk0*]; das heißt [100], [110], [200], [210], und [300]. Kugel-Morphologien erzeugen die Röntgenreflexe [110], [200], [211], [220], [222] und [310]. Je nach Symmetrie können auch einzelne Reflexe fehlen, oder höhere Ordnungen auftreten. Zusätzlich erhält man Informationen über die Größe von Radien und Perioden. Exemplarisch ist die Streukurve der Polymerprobe PSPB2.4 in Abbildung 4.14 dargestellt.

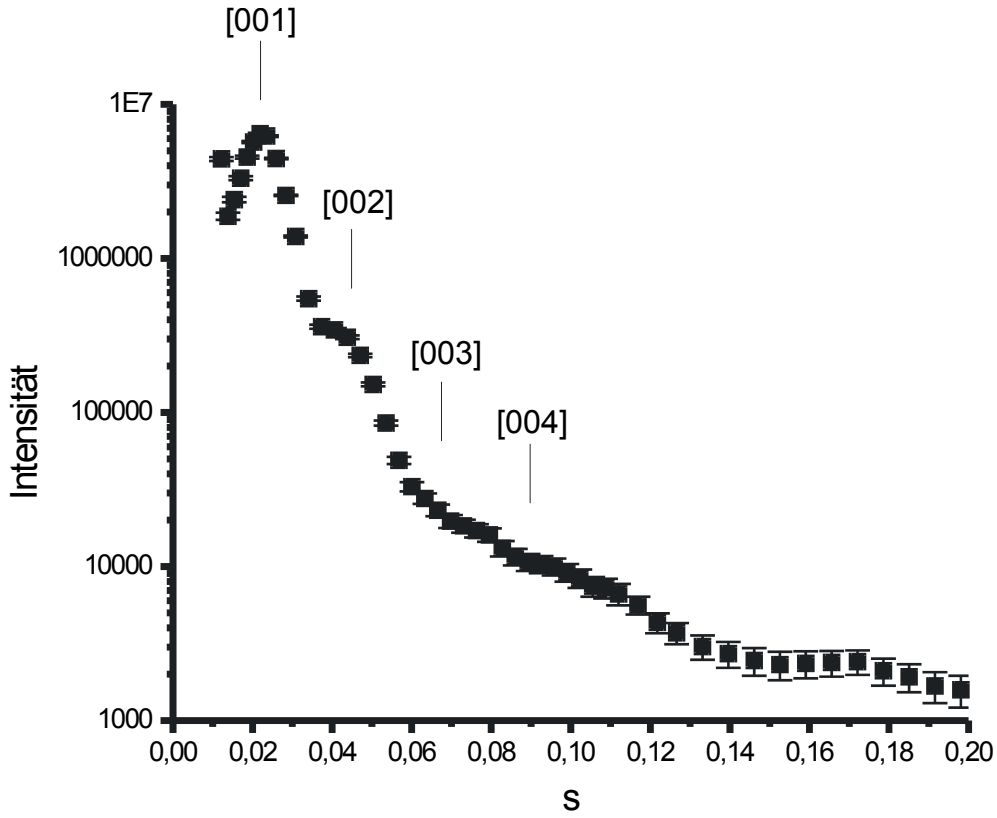

Abbildung 4.14: SAXS-Streukurven der Probe PSPB2.4 mit den theoretischen Signallagen der ersten vier Reflexe.

4.4.3 Morphologien der linearen-*block*-hyperverzweigten Copolymere

In dem vorangegangenen Abschnitt wurden Methoden zur Bestimmung von Blockcopolymer-Morphologien vorgestellt. Diese sollen nun zur Charakterisierung der unterschiedlichen Morphologien angewendet werden.

4.4.3.1 Homogene Phasen

Polymere mit sehr unterschiedlichem Blockverhältnis liegen in homogener, nicht entmischter Phase vor. In der DSC wird nur ein Glasübergang, mit elektronenmikroskopischen Methoden wird keine Morphologie gefunden. Die Röntgenbeugung nicht entmischter Polymere zeigt einen typischen Leibler-Verlauf[161].

Anzeichen für das Vorliegen einer homogenen Phase wurden in der DSC bei den Polymeren PSPB1.0 und PSPB2.0 vorgefunden. Der typische Leibler-Verlauf der SAXS-Messkurve für homogene Phasen ist in Abbildung 4.15 für die Polymerprobe PSPB2.0 gezeigt.

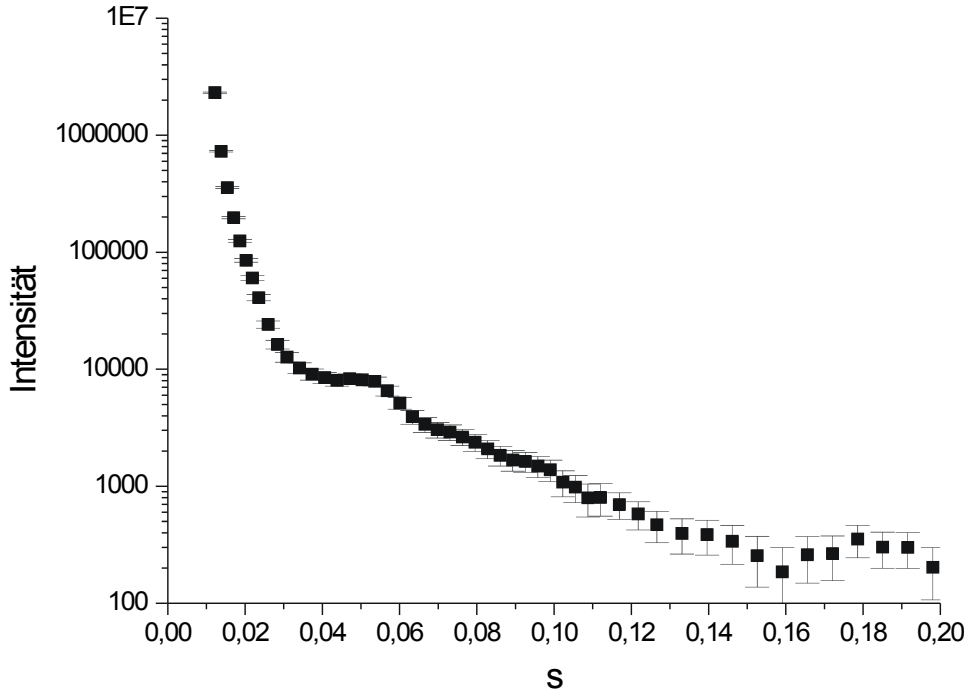

Abbildung 4.15: SAXS Messdaten einer homogenen Phase (PSPB2.0).

4.4.3.2 Zylinder aus dem hyperverzweigten Block in einer Matrix des PS-Blocks

Polymerproben mit großem PS-Anteil bilden weiche CS-Zylinder in einer PS-Matrix. Beispielhaft für eine Zylindermorphologie wird im Weiteren die Probe PSPB2.2 besprochen.

Das TEM-Bild zeigt Abbildung 4.16. Die siliziumhaltige, hyperverzweigte CS-Phase besitzt eine größere Elektronendichte als die PS-Phase, womit ein ausreichender Kontrast erzeugt wird. Man erkennt an den dunklen Ovalen schräg angeschnittene Zylinder in einer hexa-

gonalen Packung. Da die Probe in einem Winkel zur Zylinderachse geschnitten wurde, ist die hexagonale Zelle leicht verzerrt. Der kürzeste Abstand zwischen zwei Zylindern wurde deshalb als Gitterkonstante (G=43nm) gewählt. Der Zylinderradius lässt sich auf r=9nm abschätzen.

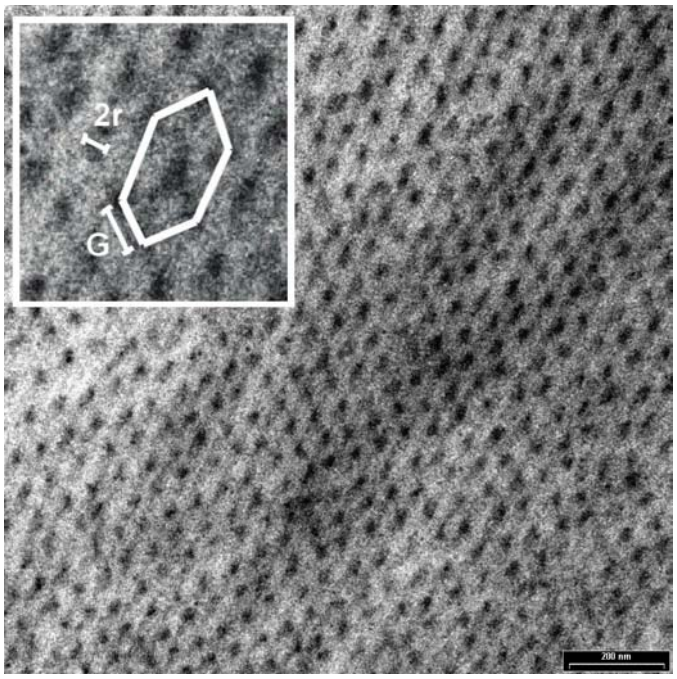

Abbildung 4.16: TEM-Bild (Siliziumkontrast) der Probe PSPB2.2.

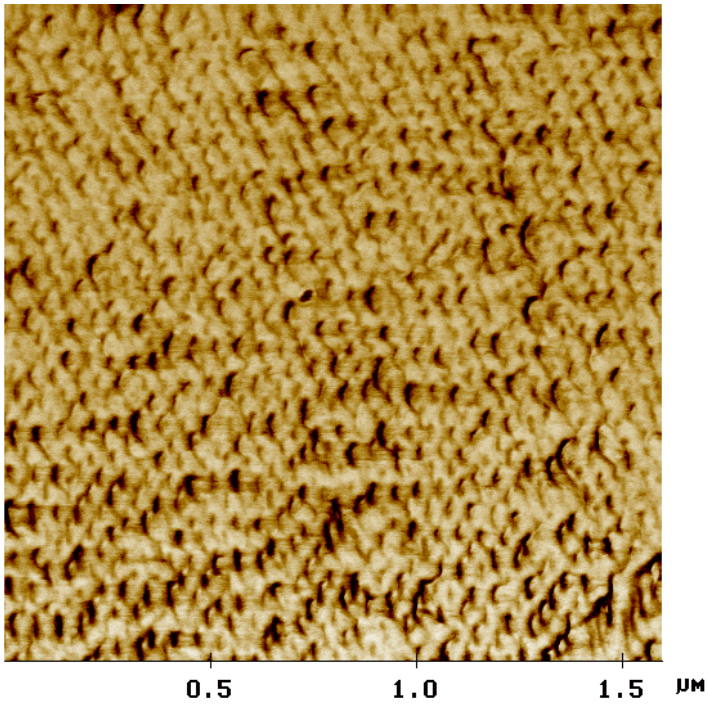

Abbildung 4.17: AFM-Bild (Phasenmodus) der Schnittfläche von Probe PSPB2.2.

Das in Abbildung 4.17 dargestellte AFM-Bild der gleichen Probe zeigt im Vergleich zu der TEM-Aufnahme ebenfalls schräg liegende CS-Zylinder in einer PS-Matrix.

Das entsprechende SAXS-Diagramm zeigt Abbildung 4.18. Man erkennt die typischen Reflexe für Zylinder-Morphologien bei [100], [110], [200] und [210]. Durch Anfitten der Kurve unter Verwendung eines Modells für hexagonal gepackte Zylinder konnten der Radius *r* und die Gitterkonstante *G* bestimmt werden.

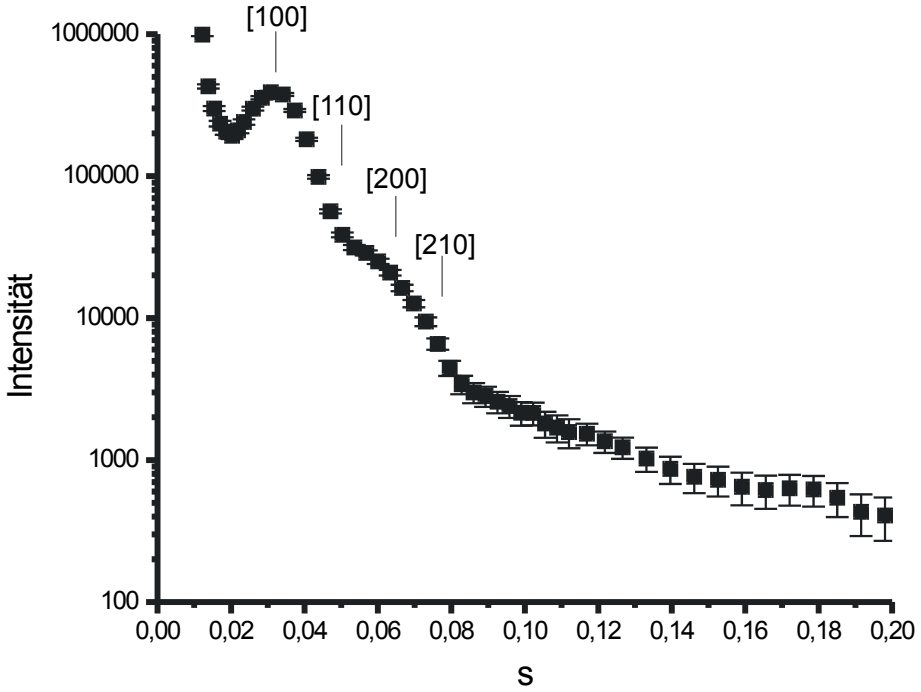

Abbildung 4.18: SAXS-Diagramm der Probe PSPB2.2 mit den theoretischen Signallagen der ersten vier Reflexe.

Der Zylinderradius wurde zu *r*=5,5nm berechnet und ist damit etwas kleiner als aus der TEM-Aufnahme abgeleitet. Die Gitterkonstante *G* entspricht dem Abstand zweier Zylinder. Die Gitterkonstante konnte zu *G*=36,5nm bestimmt werden.

$$\phi = \frac{r^2\pi}{\frac{1}{2}\sqrt{2} * G^2} \tag{4.5}$$

Mit Gleichung 4.5 konnte ein Volumenanteil an PS von $\phi(PS)$=91% und aus der NMR-Spektroskopie der Massenanteil zu $m_{\%}(PS)$=85% bestimmt.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse aller Proben mit Zylinder-Morphologie ist in Tabelle 4.6 gegeben.

Die linear-*block*-hyperverzweigten Copolymere zeigen eine wohlgeordnete Zylinder-Morphologie, vergleichbar mit ihren linearen Analogen.

Tabelle 4.6: SAXS- und TEM-Daten der Polymere mit Zylinder-Morphologie.

Probe	r TEM [nm]	r SAXS [nm]	$m_{\%}$(CS) [%]	G TEM [nm]	G SAXS [nm]	ϕ(PS) [%]	$m_{\%}$(PS) [%]
PSPB1.1	-*)	5,5	21	-*)	25	82	79
PSPB2.1	-*)	5,6	11	-*)	31	88	89
PSPB2.2	8,7	5,5	15	43	37	91	85
PSPB3.0	-*)	5,9	23	-*)	23	76	77

*) Diese Proben wurden nicht mit TEM untersucht.

4.4.3.3 Lamellare Morphologien

Eine lamellare Morphologie wird vorzugsweise von Blockcopolymeren mit annähernd gleichen Blocklängen ausgebildet.

Beispielhaft für eine Lamellen-Morphologie der linear-*block*-hyperverzweigten Architektur ist in Abbildung 4.19 die TEM-Aufnahme der Probe PSPB3.2 gezeigt. Wieder repräsentieren die hellen Bereiche die PS-Phase. Aus der TEM-Aufnahme lässt sich die Langperiode zu *L=l(PS)+l(CS)*=23nm, wie auch beide Schichtabstände zu *l(PS)*=14nm und *l(CS)*=9nm bestimmen.

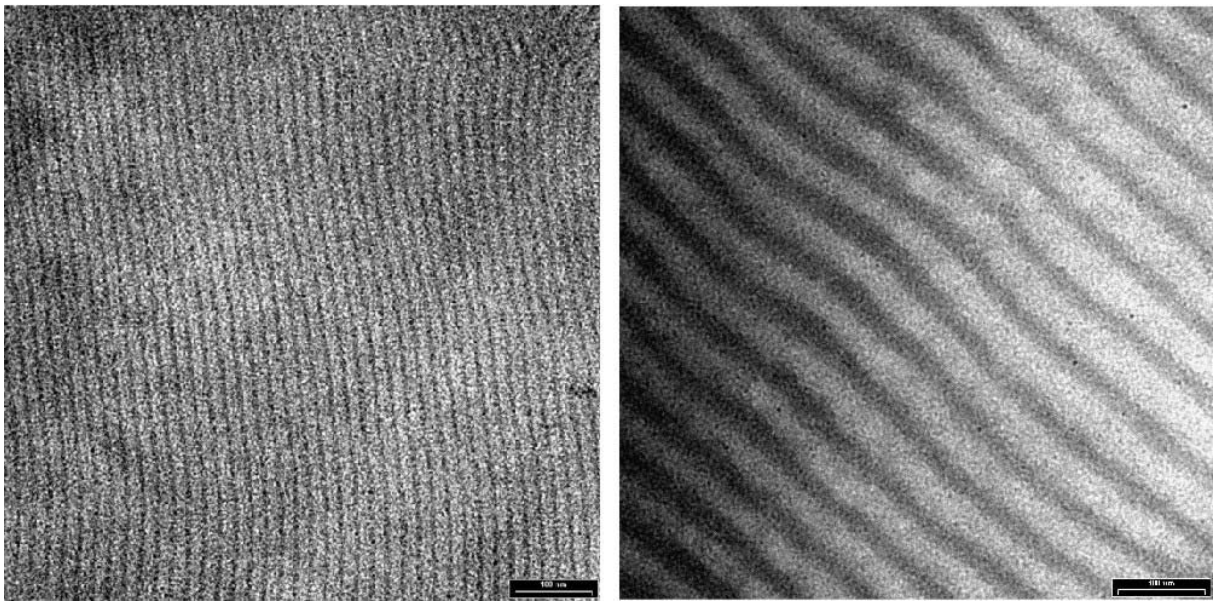

Abbildung 4.19: TEM-Bild (Siliziumkontrast) der Probe PSPB3.2 (links) und PSPB2.4 (rechts); die Skalierung entspricht in beiden Fällen 100nm.

Das AFM-Bild von PSPB3.2 ist in Abbildung 4.20 dargestellt. Man erkennt sehr deutlich die lamellare Morphologie. Die unscharfen Phasengrenzen bei der AFM-Abbildung sind charakteristisch für diese Methode.

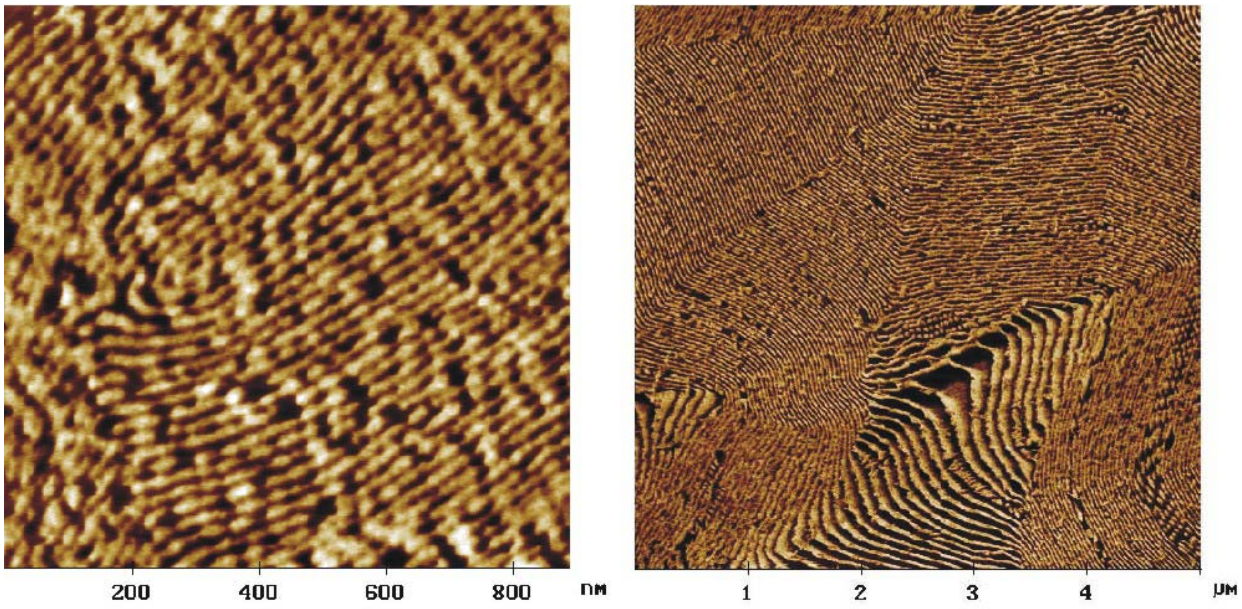

Abbildung 4.20: AFM-Bild (Phasenmodus) der Schnittoberfläche von Probe PSPB3.2 (links) und PSPB2.4 (rechts).

Die Röntgenbeugung lamellarer Strukturen erzeugt Maxima in gleichmäßigen Abständen. Durch Extrapolation der Korrelationsfunktion erhält man die Schichtabstände.

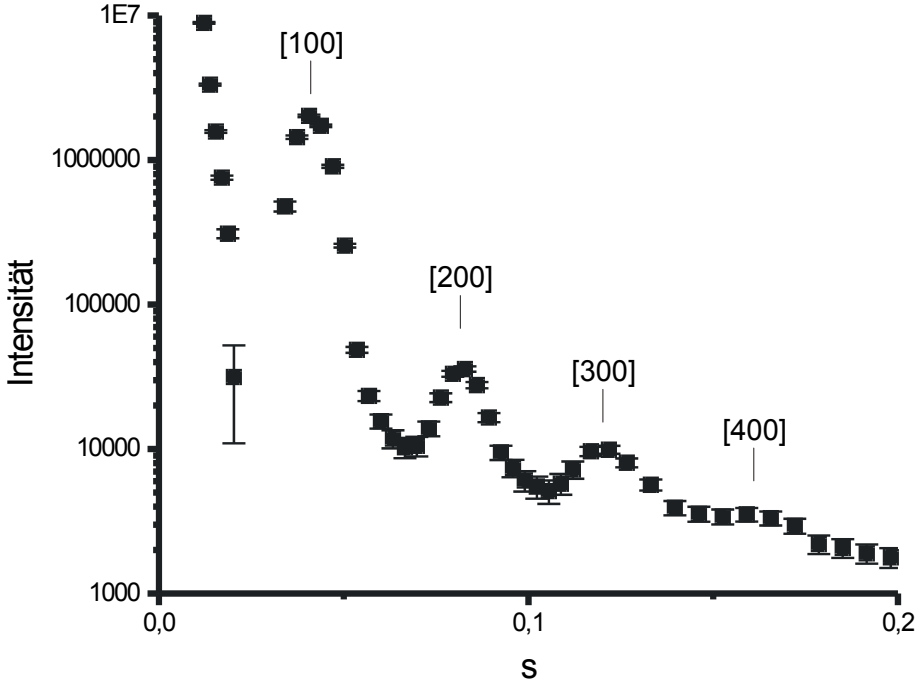

Abbildung 4.21: SAXS-Streukurve der Probe PSPB3.2.

Für die Probe PSPB3.2 (Abbildung 4.21) erhält man eine Langperiode von *L*=23,8nm und einen Schichtabstand *l(CS)*=10nm. Folglich bleibt für die Lamellendicke der PS-Phase *l(PS)*=13,8nm.

$$\phi(PS) = \frac{l(PS)}{L} \tag{4.6}$$

Der Volumenanteil an PS berechnet sich nach Gleichung 4.6 zu $\phi(PS)$=58%. Der Massenanteil wurde mittels NMR-Spektroskopie zu 60% errechnet.

Eine Zusammenfassung der Lamellendicken und Blockanteile findet sich für alle Proben mit lamellarer Morphologie in Tabelle 4.7.

Tabelle 4.7: Die SAXS- und TEM-Ergebnisse der Polymere mit Lamellen-Morphologie.

Probe	L (TEM) [nm]	L (SAXS) [nm]	l(PS) (TEM) [nm]	l(PS) (SAXS) [nm]	ϕ(PS) [%]	$m_{\%}$(PS) [%]
PSPB1.2	-*)	25,8	-*)	17,9	69	72
PSPB1.3	-*)	26,5	-*)	16,9	64	60
PSPB2.3	31,4	37,2	25,0	12,4	67	71
PSPB2.4	46,6	40,8	21,2	13,6	66	58
PSPB3.1	-*)	20,8	-*)	13,6	65	70
PSPB3.2	23	23,8	15	13,8	58	60
PSPB4.0	27	26,7	17	16,9	63	69
PSPB4.1	-*)	28,8	-*)	18,8	65	53
PSPB4.2	-*)	27,8	-*)	17	61	55

*) Diese Proben wurden nicht mit TEM untersucht.

Der Volumenanteil der PS-Phase $\phi(PS)$ liegt im Bereich zwischen 58 und 69%. Im Allgemeinen ist der Volumenanteil kleiner als der Massenanteil, der NMR-spektroskopisch bestimmt wurde. Dichtemessungen zur Bestimmung des Zusammenhangs zwischen $\phi(PS)$ und $m_{\%}(PS)$ wurden nicht durchgeführt. Die Langperiode ist abhängig von der Molmasse der Polymere. Der Zusammenhang zwischen der Langperiode und der Molmasse verdeutlicht Abbildung 4.22.

Durch eine Erhöhung des hyperverzweigten Anteils wird schließlich eine inverse Zylinder-Morphologie, bestehend aus PS-Zylindern in einer Carbosilan-Matrix, erhalten.

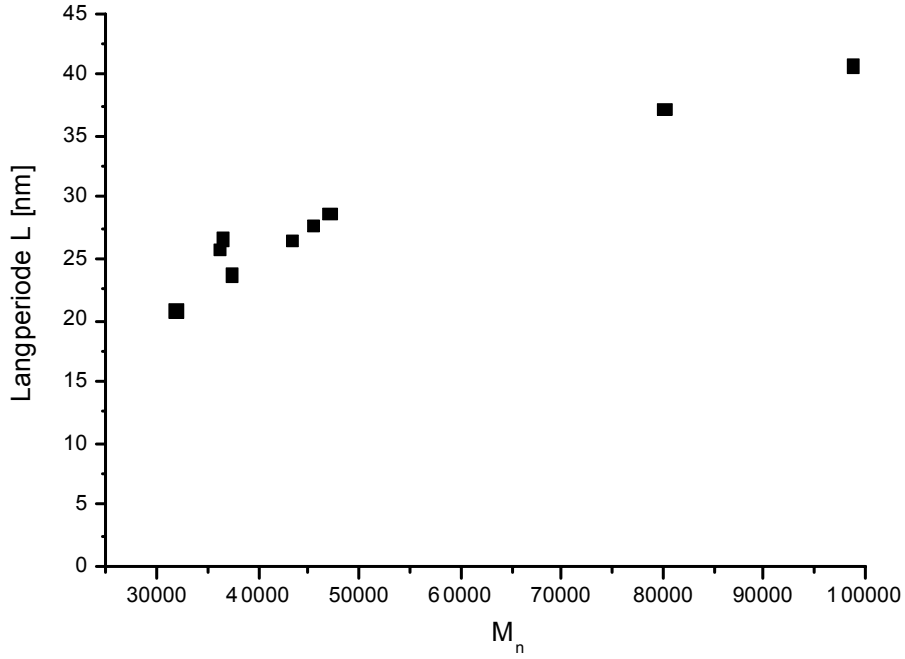

Abbildung 4.22: Abhängigkeit der Langperiode von der Molmasse.

4.4.3.4 Inverse Zylinder-Morphologie

Zylinder-Morphologien treten im Phasendiagramm linearer Blockcopolymere im Bereich von $\phi(A)$=15-30% des A-Blocks auf. Die inverse Zylinder-Morphologie wird folglich im Bereich $\phi(A)$=70-85% erwartet. Im Fall verzweigter Polymere sollte eine Verschiebung der Phasengrenzen gerade bei einem großen Anteil der verzweigten Komponente deutlich werden. Tatsächlich wird für die linearen-*block*-hyperverzweigten Copolymere bereits mit einem Massenanteil von 44% PS eine Zylinder-Morphologie gefunden. Die entsprechende TEM-Aufnahme der Probe PSPB3.3 ist in Abbildung 4.23 gezeigt.

Man erkennt einen außergewöhnlich großen Zylinderradius und Anteil an Zylindern. Die Zylinderradien lassen sich bestimmen zu r=8,5nm bei einem Abstand der Zylinderreihen von 21nm. Die AFM-Methode bestätigt das Bild der Zylinder-Morphologie. In Abbildung 4.24 erkennt man schräg liegende Zylinder in der Größenordnung die auch im TEM gemessen wurden.

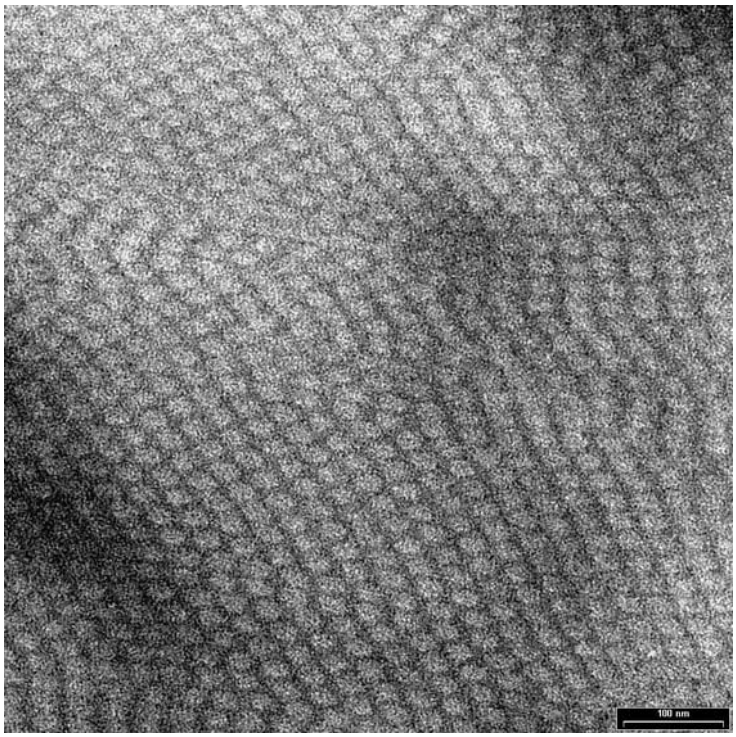

Abbildung 4.23: TEM-Bild (Siliziumkontrast) des Polymers PSPB3.3 (PS-Zylinder in einer CS-Matrix).

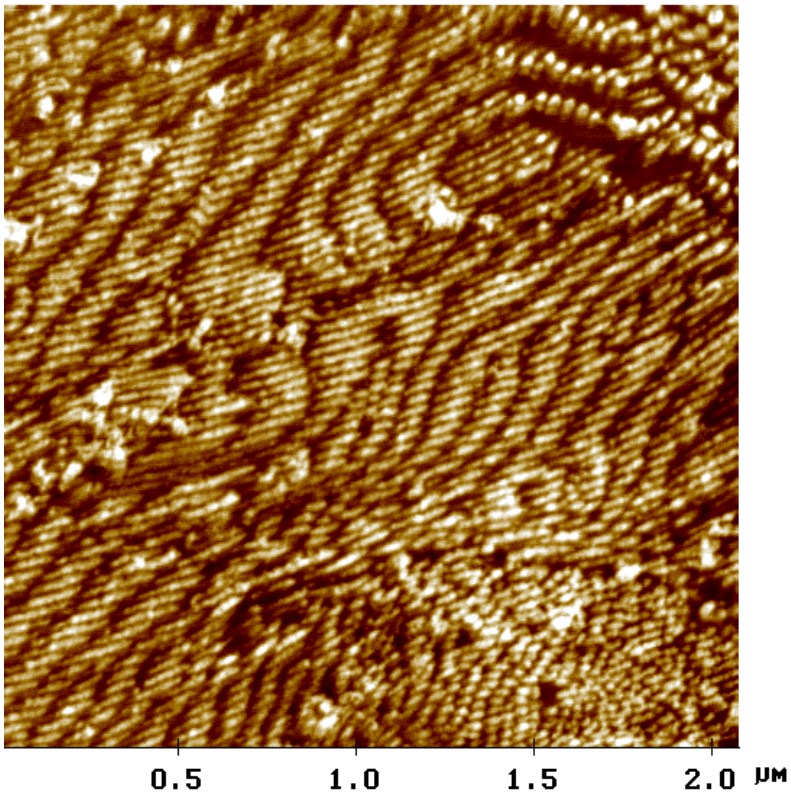

Abbildung 4.24: AFM-Aufnahme der Probe PSPB3.3.

Die Charakterisierung wurde mit Röntgenbeugung vervollständigt. In Abbildung 4.25 ist die Streukurve der Probe PSPB3.3 dargestellt. Die Maxima der Streukurve können den Miller-Indices [100], [110], [200] und [210] zugeordnet werden. Damit wird auch in der Röntgenbeugung eine Zylindermorphologie gefunden. Der [200]-Reflex ist stärker ausgeprägt ist als der [110] Reflex. Die ließ sich durch eine hexagonale Zylinder-Gitter nicht zufriedenstellend anfitten. Die Morphologie der Probe PSPB3.3 besitzt folglich zusätzliche Anteile im SAXS, der nicht weiter aufgeklärt werden konnten.

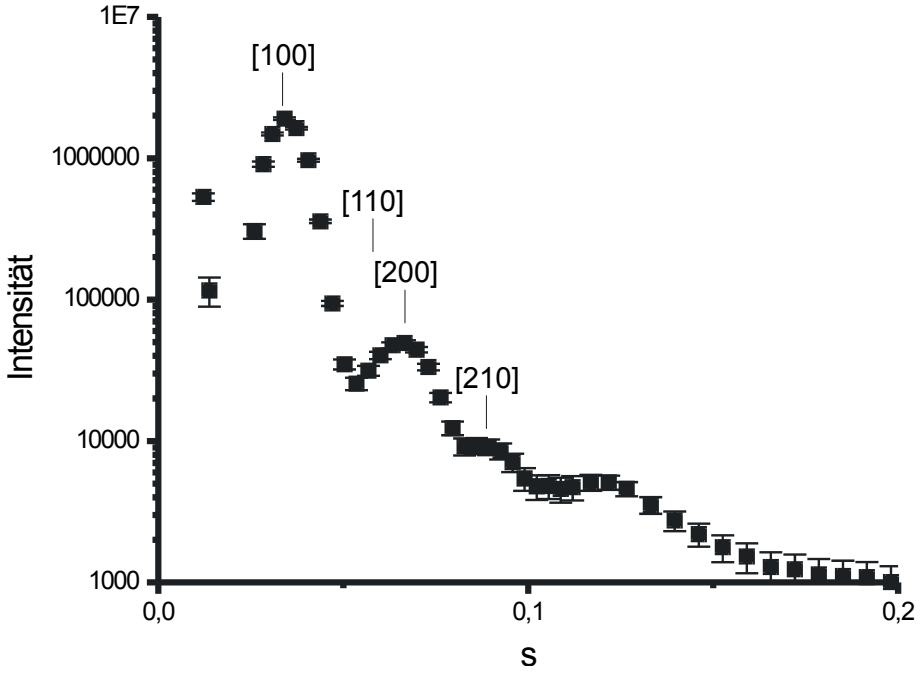

Abbildung 4.25: SAXS-Streukurve der Probe PSPB3.3 mit den theoretischen Signallagen der ersten vier Reflexe.

Die Proben mit inverser Zylinder-Morphologie sind in Tabelle 4.8 zusammengefasst.

Tabelle 4.8: Lineare-block-hyperverzweigte Copolymere mit inverser Zylinder-Morphologie.

Probe	r (TEM) [nm]	r (SAXS) [nm]	l (TEM) [nm]	l (SAXS) [nm]	ϕ(PS) [%]	$m_{\%}$(PS) [%]
PSPB3.3	8,5	12	21	28,6	48	44,2
PSPB4.3	*)	11,5	*)	30,4	39	41,8

*) Diese Proben wurden nicht mit TEM untersucht.

Die Ergebnisse der Morphologiebestimmung können nun in einem Phasendiagramm zusammengefasst werden.

4.4.3.5 Phasendiagramm linearer-*block*-hyperverzweigter Copolymere

Das Phasendiagramm ermöglicht eine Einordnung der verschiedenen Morphologie-Typen in Abhängigkeit der Zusammensetzungen. Die übliche Darstellung eines Phasendiagramms ist die Auftragung von χN gegen $\phi(A)$ (vgl. Kap. 4.1.2.1; Abbildung 4.4). Da im vorliegenden System die Dichteunterschiede nicht bekannt sind, wird statt des Volumenanteils der Massenanteil $m_{\%}(A)$ verwendet. Der χ-Parameter wird als konstant angenommen. Die Abhängigkeit der Morphologie von N und $m_{\%}(PS)$ ist in Abbildung 4.26 wiedergegeben. Die Polymere, die sich von den verschiedenen Precursor-Kernmolekülen ableiten sind durch unterschiedliche Symbole kenntlich gemacht.

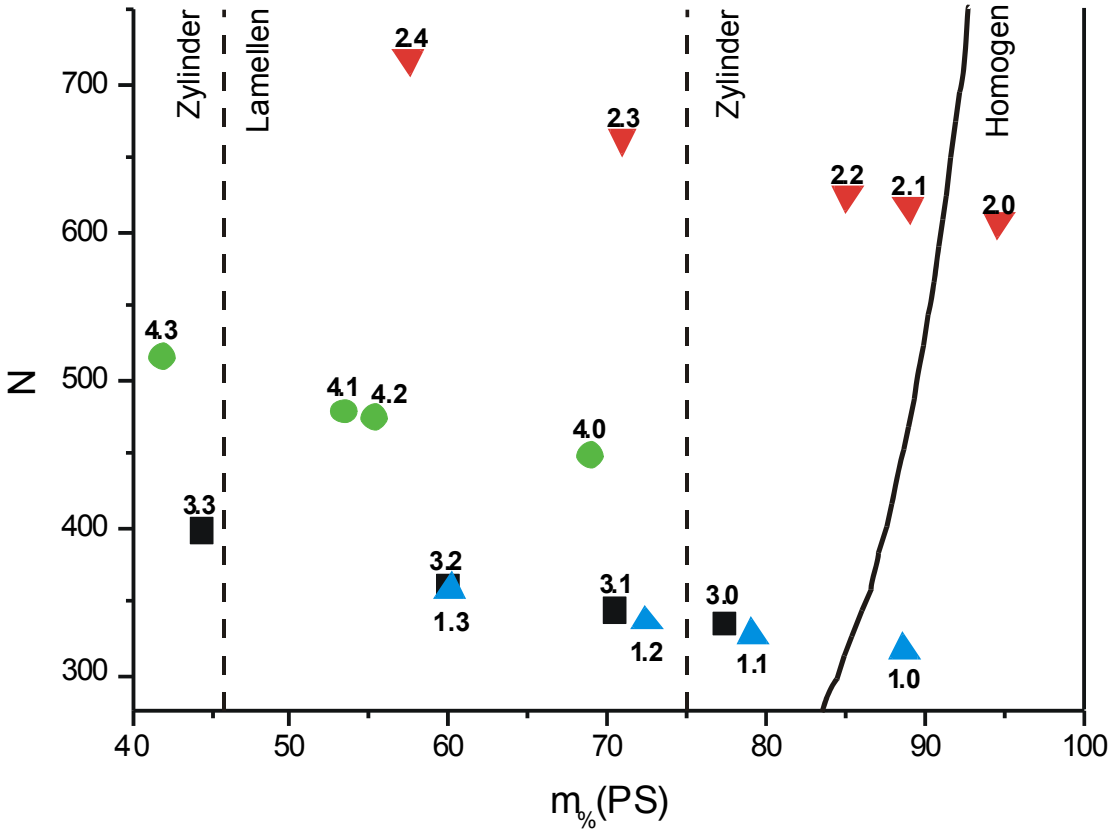

Abbildung 4.26: Phasendiagramm der hyperverzweigten-linearen Blockcopolymere.

Man kann erkennen, dass das Phasendiagramm für große Polystyrol-Anteile und damit geringem hyperverzweigten Anteil ganz den Erwartungen für lineare Blockcopolymere entspricht. Am linken Bildrand jedoch, bei einem PS-Anteil $m_{\%}(PS)$<44% ist die lamellare Morphologie bereits nicht mehr stabil und es bilden sich Zylinder aus. Diese Polymere weisen den größten Anteil an hyperverzweigten Seitenästen auf und sind damit die Polymere mit der größten Asymmetrie.

Diese Verschiebung der Phasengrenze steht quantitativ in Übereinstimmung mit den theoretischen Berechnungen von Milner über asymmetrische Stern-Blockcopolymere; ein derart stark ausgeprägter Effekt wurde jedoch bislang nicht in der Literatur beobachtet.

4.5 Zusammenfassung

Blockcopolymere bilden eine wissenschaftlich und technisch wichtige Klasse von Polymeren. Neben klassischerweise linearen Blockcopolymeren vom AB, ABA oder ABC-Typ wurden bereits in den 1950er Jahren Blockcopolymere mit Verzweigungseinheiten untersucht. Durch ihre Architektur bedingte Asymmetrie besitzen diese Blockcopolymere außergewöhnliche Eigenschaften in ihrem Phasenverhalten. Polymere mit folgeverzweigtem Block und damit mit extremer Asymmetrie bilden ein sehr junges Forschungsgebiet. Zu diesen Polymerarchitekturen gehören die linear-*block*-dendritischen Copolymere, die jedoch nur mit extrem hohem Syntheseaufwand und nur kleinem dendritischen Block zugänglich sind. Eine weitere Architektur besitzt folgeverzweigte Blöcke, die linear-*block*-hyperverzweigten Copolymere. Hyperverzweigte Polymere gelten als leicht zugängliche Alternative zu Dendrimeren. Die Synthese von linearen-*block*-hyperverzweigten Copolymeren war Ziel dieser Arbeit.

Die Blockcopolymere mit linearem und hyperverzweigtem Block wurden auf der Basis der lebenden Polyaddition synthetisiert. Die lebende Polyaddition auf polyfunktionellen B_f-Kernen wurde bereits im vorangegangenen Kapitel besprochen. Auf dieser Grundlage wurden Blockcopolymere vom A-*b*-B_f-Typ als Kernmoleküle in der lebenden Polyaddition eingesetzt. Diese Blockcopolymer-Precursor bilden die Blockstruktur vor, auf deren B_f-Block schließlich hyperverzweigte Seitenäste aufpolymerisiert werden.

Polystyrol-*block*-poly(1.2-butadien) mit vier verschiedenen Blockverhältnissen wurden in der lebenden Hydrosilylierungsreaktion mit MDUS als AB_2-Monomer unter Platinkatalyse eingesetzt. Der Polymerisationsgrad wurde durch die eingesetzte Monomermenge variiert. Aufgrund nicht idealer Synthesebedingungen verlief die Reaktion unter Bildung zyklischer Nebenprodukte. Diese verringern den erreichbaren Polymerisationsgrad auf ca. 25% zur Einwaage. Die Nebenprodukte konnten durch Ausfällen in n-Pentan/ Methanol vollständig abgetrennt werden. Die Reinheit der linearen-hyperverzweigten Blockcopolymeren konnte mit GPC-Untersuchungen sichergestellt werden. Außerdem wurden die Ergebnisse der GPC zur Bestimmung der Molmassen herangezogen. Zusätzlich wurden ^{1}H-NMR-Spektren hinsichtlich der Blockverhältnisse und der Molmasse ausgewertet. Die Ergebnisse der Charakterisierung sind in Tabelle 4.9 zusammengefasst.

Tabelle 4.9: Synthese und Charakterisierung linear-block-hyperverzweigter Copolymere.

Probe	f(Kern) (NMR)	DP(CS) Einwaage	DP(CS) (NMR)	M_n [g/mol] GPC(RI)	M_w [g/mol] GPC(RI)	U GPC(RI)
PSPB1.0	60	0	0	29800	30400	0,02
PSPB1.1	60	39	10,2	36400	37500	0,03
PSPB1.2	60	77	19,0	39500	41500	0,05
PSPB1.3	60	193	40,4	45200	48400	0,07
PSPB2.0	67	0	0	60000	61200	0,02
PSPB2.1	67	78	10,8	62000	63900	0,03
PSPB2.2	67	156	19,4	64300	66300	0,03
PSPB2.3	67	390	57,4	73700	75900	0,03
PSPB2.4	67	779	110,9	86300	88000	0,02
PSPB3.0	132	0	0	29000	29600	0,02
PSPB3.1	132	37	8,1	31400	32300	0,03
PSPB3.2	132	74	24,2	38400	41500	0,08
PSPB3.3	132	185	61,8	46600	50300	0,08
PSPB4.0	205	0	0	36900	38400	0,04
PSPB4.1	205	48	30,1	47200	48600	0,03
PSPB4.2	205	96	25,5	46400	48300	0,04
PSPB4.3	205	239	66,8	62700	72100	0,15

Das morphologische Verhalten dieser neuen Polymerklasse wurde mittels DSC, TEM, AFM und SAXS analysiert. Das thermische Verhalten der hyperverzweigten-linearen Blockcopolymere zeigt für alle verzweigten Blockcopolymere zwei Glasübergangstemperaturen auf. Dies weist auf das Vorliegen einer Mikrophasensegregation hin. Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) wurde als bildgebende Methode an ausgewählten Polymeren verwendet. Kontrastgebend war der Siliziumanteil in der hyperverzweigten Phase. Die TEM-Untersuchung dieser Polymere zeigte die üblichen Zylinder- und Lamellen-Morphologien. Zusätzlich wurde die Massen-Morphologie an mikrotomierten Proben mit AFM untersucht. Die AFM-Methode bestätigte dabei die mit TEM gefundenen Morphologien.

Kleinwinkel-Röntgenbeugung (SAXS) ermöglicht die Analyse von regelmäßigen Strukturen. Neben der Morphologie kann auch die Größen der Strukturen bestimmt werden. SAXS-

Messungen wurden an allen dargestellten Polymeren durchgeführt. Mit Hilfe der Röntgenbeugung konnten die Polymere entsprechend ihres Morphologie-Typs klassifiziert werden. Zusammen mit TEM und AFM entstand ein Bild über das morphologische Verhalten dieser neuen Polymerklasse, das schließlich die Erstellung des Phasendiagramms ermöglichte. Für niedrigen hyperverzweigten Anteil zeigt das Phasendiagramm keinen signifikanten Unterschied zu dem linearer Blockcopolymere. Für einen großen hyperverzweigten Anteil jedoch bilden sich bereits bei einem Blockverhältnis von 44% PS eine Zylinder-Morphologie aus. Dies deutet auf eine ungewöhnlich stark ausgeprägte architekturbedingte Verschiebung der Phasengrenzen hin.

5 Funktionalisierung hyperverzweigter Polymere

5.1 Einleitung

Eine der auffälligsten Eigenheiten hyperverzweigter Polymere auf der Basis von AB_m-Monomeren ist die große Anzahl an funktionellen B-Endgruppen. Eigenschaften wie beispielsweise die niedrige Viskosität, gute Löslichkeit oder die Eignung als Vernetzer basieren auf der chemischen Beschaffenheit und der großen Anzahl der Endgruppen. Durch Funktionalisierung dieser Endgruppen in beliebige X-Gruppen lassen sich Eigenschaften gezielt ändern. Bislang wurde in der Literatur[88] hauptsächlich die Synthese funktionalisierter hyperverzweigter Polymere durch polymeranaloge Umsetzung beschrieben. Das vorgebildete hyperverzweigte Gerüst wird dabei in einem zweiten Schritt durch Addition von AX funktionalisiert. Schematisch ist der Reaktionsverlauf der polymeranalogen Funktionalisierung in Abbildung 5.1 dargestellt.

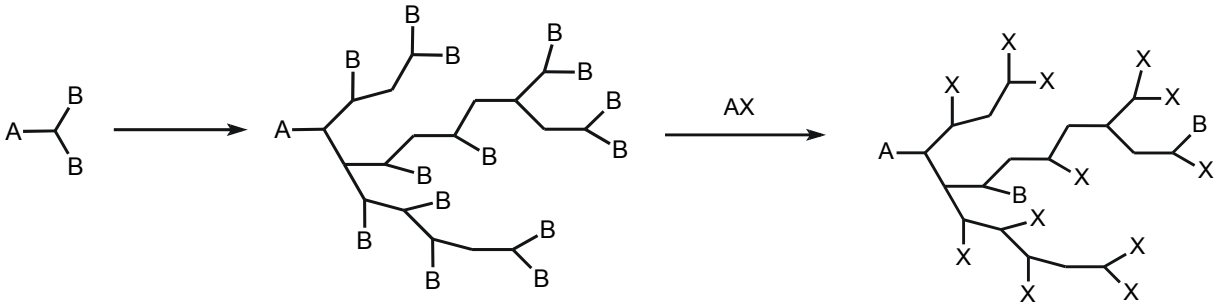

Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der polymeranalogen Funktionalisierung eines hyperverzweigten Polymers in zwei Synthesestufen.

Ein weiteres, bislang wenig exploriertes Konzept zur Funktionalisierung hyperverzweigter Polymere stellt die Copolymerisation von AB_m-Monomeren mit AX-Comonomeren dar. Erstmals erwähnt wurde diese Methode von Mourey[135] et al. und Fréchet et al.[87]. Mourey copolymerisierte 1993 eine 1:1 Mischung von 3,5-bis-(Trimethylsiloxy-)benzoylchlorid (AB_2) mit *p*-Methoxy-benzoesäure (AX). Fréchet publizierte 1994 die Reaktion einer 1:1 Mischung des gleichen AB_2-Monomers mit 4-*t*-Butylbenzoylchlorid (AX). Das Mischungs-

verhältnis wurde in beiden Fällen nicht variiert. Fréchet berichtete, dass die Funktionalisierung durch polymeranaloge Reaktionen besser zu kontrollieren und zu einem höheren Umsatz zu bringen war als durch Copolymerisation. Mourey erreicht nur einen Funktionalisierungsgrad von nur 50% mit der Copolymerisationsroute. Bislang wurden jedoch weder theoretische Überlegungen zur Copolymerisation von AB_m-Monomeren mit AX-Comonomeren, noch unterschiedliche Mischungsverhältnisse der Comonomere durchgeführt. Eine schematische Darstellung dieser einstufigen Synthese ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Obwohl das Syntheseprinzip seit fast 10 Jahren bekannt ist, blieben systematische Untersuchungen (theoretisch, wie synthetisch) bislang aus.

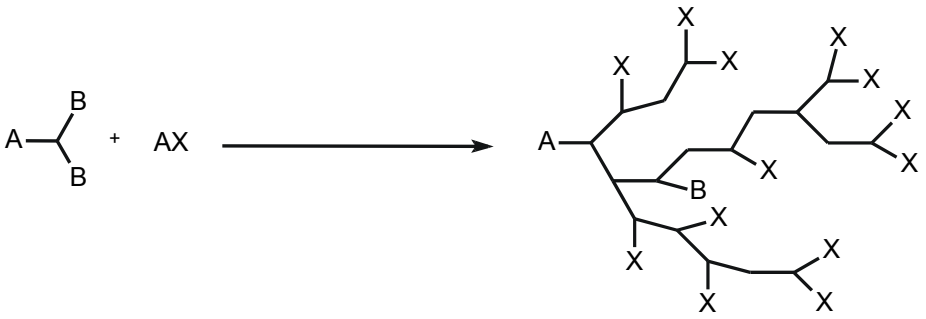

Abbildung 5.2: Darstellung funktionalisierter hyperverzweigter Polymere durch eine Copolymerisation von AB_2 und AX in einer Synthesestufe.

Flüssigkristalline Substanzen (*liquid crystal*: LC) sind seit mehr als hundert Jahren bekannt. Voraussetzung sind starre, form-anisotrope Moleküle. Durch Orientierung dieser sogenannten Mesogene bildet sich ein zusätzlicher flüssigkristalliner Aggregatzustand aus. Die LC-Phasen werden, je nach der Ausrichtung der Mesogene, unterschieden in nematisch, smektisch und cholesterisch. Eine Kombination der polymerspezifischen mit den LC-Eigenschaften eröffnet ein interessantes Forschungsgebiet[172]. Die Kombination folgeverzweigter Polymere mit LC-Eigenschaften stellt ein junges Teilgebiet der aktuellen Polymerforschung dar.

Die Synthese folgeverzweigter LC-Polymere erfolgte in der Literatur nach dem Prinzip der polymeranalogen Modifizierung[173,174]. Die Copolymerisation von Ethyl-3,5-Bis(ω-hydroxy-oligo-(ethylenoxy-)) benzoat (AB_2) und Ethyl-4-(4-butoxyphenyl) benzoat (AX) wurde 1996 von Ramakrishnan[96] publiziert. Diese Mesogen-funktionalisierten hyperverzweigten Polymere zeigten jedoch aufgrund des sehr rigiden Grundgerüsts keine flüssigkristallinen Eigenschaften. Durch den Einsatz eines flexibleren hyperverzweigten Gerüsts, wie das der Carbosilane, sollten Polymere mit flüssigkristallinen Eigenschaften erhalten werden.

Ziel dieser Arbeit war ein systematischer Vergleich der unterschiedlichen Syntheserouten. Dazu wurde die Synthese cholesteryl-modifizierter, hyperverzweigter Polymere mit unter-

schiedlichen Funktionalisierungsgraden durchgeführt. Die Polymere wurden sowohl mit der polymeranalogen Methode, als auch mit der Copolymerisations-Route dargestellt.

5.2 Synthese von AX: Cholesteryl-undecylether-dimethylsilan

Ein Cholesteryl-modifiziertes Silan als Funktionalisierungsagens AX wurde für die Synthese hyperverzweigter Polymere mit flüssigkristallinen Eigenschaften gewählt. Carbosilan-Polymere zeichnen sich durch ihre hohe Flexibilität aus. Dennoch wurde bei der Synthese der Funktionalisierungsagens AX ein „*spacer*“ aus elf C-Atomen benutzt, um eine bessere Ausrichtung der mesogenen Einheiten zu gewährleisten. Als mesogenes Funktionalisierungsagens AX wurde Cholesteryl-undecylether-dimethylsilan synthetisiert.

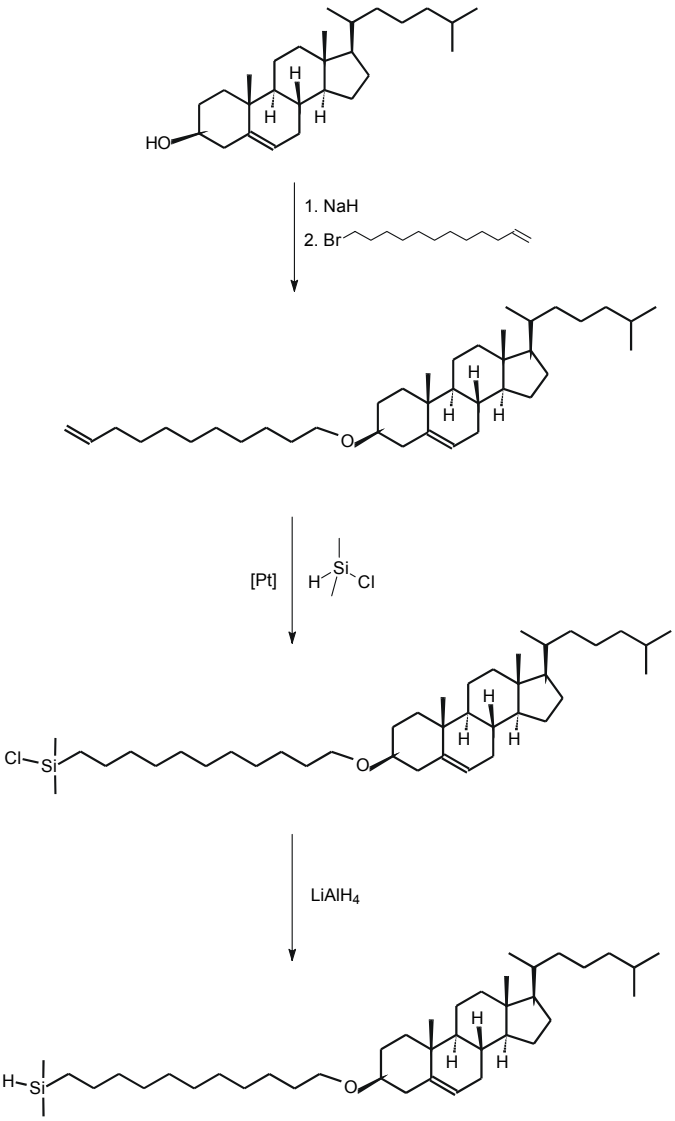

Abbildung 5.3: Synthese des Funktionalisierungsreagens (Cholesteryl-undecylether-dimethylsilan).

Die Darstellung erfolgte aus Cholesterin und Undec-10-enyl-1-bromid durch Wilkinson-Veretherung. Eine Platin-katalysierte Hydrosilylierung der olefinischen Gruppe mit Chlordimethysilan und eine anschließende Reduktion des Chlorsilans mit Lithiumaluminiumhydrid führten zu der funktionellen A-Gruppe (Si-H). Das Reaktionsschema ist in Abbildung 5.3 ersichtlich.

Die so erhaltene Mesogen-Verbindung wurde säulenchromatographisch gereinigt und mittels NMR-Spektroskopie und mit GPC charakterisiert. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt Abbildung 5.4.

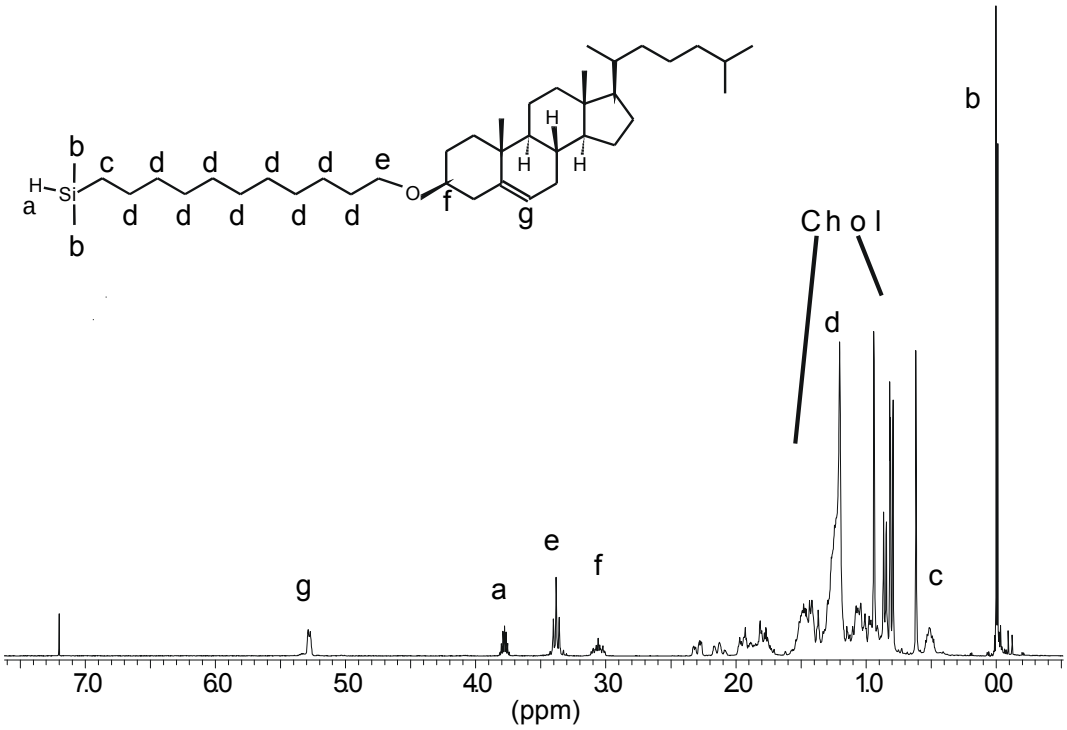

Abbildung 5.4: ^{1}H-NMR-Spektrum von Cholesteryl-undecylether-dimethylsilan.

Spuren von Verunreinigungen sind an den Signalen bei –0,1 bis –0,2ppm zu erkennen. Die GPC-Analyse ergänzt dieses Ergebnis. In Abbildung 5.5 erkennt man im Elutionsdiagramm eine Mode mit doppelter Molmasse. Eine möglich Erklärung ist, dass die bei der wässrigen Aufarbeitung entstehende LiOH-Lösung zur Dimerisierung der Silane führt. Durch Fraktionierung des Eluats konnte diese Annahme bestätigt werden (siehe Kapitel 5.9). Die Verunreinigung besitzt keine zur weiteren Reaktion befähigte Si-H-Einheit. Die Abtrennung dieser Spezies erfolgte nach der Synthese der funktionalisierten hyperverzweigten Polymere mittels präparativer GPC.

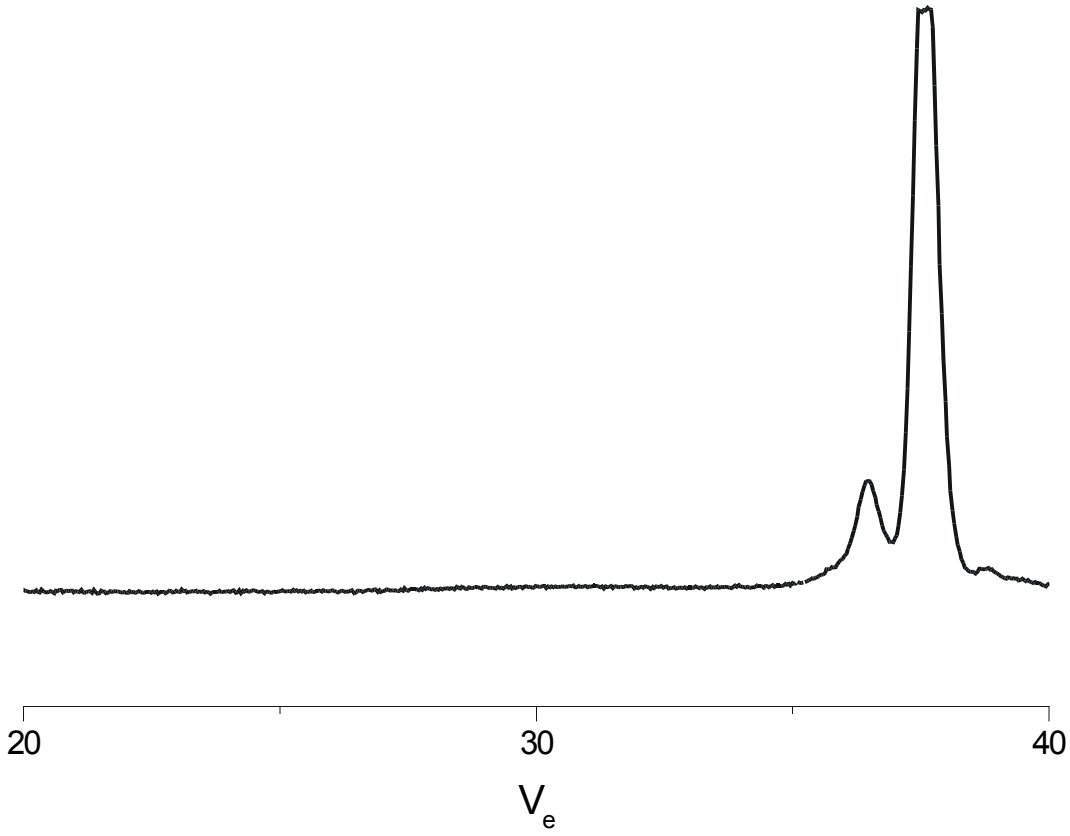

Abbildung 5.5: GPC-Elutionsdiagramm des Cholesteryl-undecylether-dimethylsilans.

5.3 Polymeranaloge Funktionalisierung hyperverzweigter Polymere

Wie in der Einleitung erwähnt, wurde die Funktionalisierung hyperverzweigter Polymere in der Literatur meist über eine nachträgliche, polymeranaloge Reaktion durchgeführt. Gemäß dem Reaktionsschema aus Abbildung 5.1 wird zuerst ein hyperverzweigtes Gerüstpolymer synthetisiert, das in einem zweiten Schritt mit dem Funktionalisierungsagens AX umgesetzt wird.

Zur Darstellung des hyperverzweigten Grundgerüsts wurde Diallylmethylsilan in Masse unter Platin-Katalyse polymerisiert. Der Katalysator Zeise-Dimer wurde Pt(VS) vorgezogen, da Zeise-Dimer bei der Allylpolymerisation, wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben, die größere Reaktionsgeschwindigkeitskonstante aufweist. Zur Funktionalisierung wurden jeweils 100mg Polydiallylmethylsilan (P(DAMS)) in 600ml Toluol gelöst, mit der in Tabelle 5.1 zusammengestellten Menge an AX versetzt und mit Zeise-Dimer die Reaktion gestartet. Um eine möglichst vollständige Funktionalisierung zu erreichen wurde in einem Ansatz (PD130) ein 30%iger Überschuss an AX verwendet. Vollständiger Umsatz der Si-H Gruppen wurde mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie und IR-Spektroskopie kontrolliert.

Tabelle 5.1: Reaktionsansätze zur polymeranalogen Modifizierung von hyperverzweigtem P(DAMS).

Probe	m (P(DAMS)) [mg]	m (AX) [mg]	AX [%]	V (Toluol) [ml]
PD25	100	123	25	600
PD50	100	237	50	600
PD75	100	362	75	600
PD100	100	478	100	600
PD130	100	618	130	4000

Die Probenbezeichnung gibt mit PD die Verwendung von P(DAMS) als vorgebildetes hyperverzweigtes Gerüst an. Die Nummerierung zeigt den prozentualen Anteil an AX bezogen auf die AB_2-Monomere und damit den stöchiometrischen Funktionalisierungsgrad des hyperverzweigten Polymers P(DAMS).

Die Polymere PD75 und PD100 waren nach der Synthese in den üblichen organischen Lösungsmitteln nicht mehr löslich.

Nach der Synthese funktionalisierter hyperverzweigter Polymere durch polymeranaloge Umsetzung wird im nächsten Kapitel die Funktionalisierung durch direkte Copolymerisation von AB_2-Monomeren mit AX-Mesogenen beschrieben.

5.4 Funktionalisierung durch Copolymerisation

Die Copolymerisation aus AB_2- und AX-Comonomeren stellt eine einstufige Synthese funktionalisierter hyperverzweigter Polymere dar. Theoretische Betrachtungen wurden zum besseren Verständnis der Copolymerisation zu Rate gezogen.

5.4.1 Theoretische Betrachtung der Copolymerisation AB_2 mit AX

Die Copolymerisation von AB_2 und AX stellt eine einfache und schnelle Methode für die Synthese funktionalisierter hyperverzweigter Polymere dar. Fraglich ist dabei jedoch, ob die Copolymerisation mit AX den Polymerisationsgrad beeinflusst, oder sogar nur zur Bildung von Oligomeren führt. Die nachfolgenden theoretischen Betrachtungen berücksichtigen weder Zyklisierungs- noch sonstige Nebenreaktionen.

5.4.1.1 Polymerisationsgrad der Copolymerisation AB mit AX

Zunächst wird die Polymerisation von nicht verzweigenden Polymeren (AB und AX) dargestellt. Im linearen Fall wird die Bildung von Oligomeren bereits bei einem geringen Anteil des Abbruchreagenz AX beobachtet. Für den linearen Fall gilt die durch den Faktor r=AX/AB modifizierte Carothers-Gleichung 5.1[175].

$$DP = \frac{1+r}{1+r-p_A} \tag{5.1}$$

Danach reduziert bereits 1% (r=0,01) des AX-Comonomers den Polymerisationsgrad bei p_A=0,99 von DP=100 (r=0) auf DP=50,5 (5% AX auf DP=17,5 und 10% AX auf DP=10).
Die Zugabe von Abbruchreagenzien zur Modifizierung der Endgruppen führt für Stufenwachstumsreaktionen zu einer drastischen Verringerung des Polymerisationsgrads. Eine vollständige Funktionalisierung aller Moleküle wird jedoch nicht erreicht.

5.4.1.2 Polymerisationsgrad der Copolymerisation AB_2 mit AX

Bei der Copolymerisation von AB_2 und AX fungiert AX nicht als Abbruchsreagenz. Durch die Vielzahl an B-Endgruppen stehen trotz AX-Anbindung weitere B-Gruppen für die Polymerisation zur Verfügung. Für die Berechnung des Polymerisationsgrades wird die Copolymerisation in zwei Fälle unterteilt: (i) $x_{AX}<1$ und (ii) $x_{AX}>1$. Dabei bezeichnet x_{AX} den Molenbruch des Monomers AX. Die Carothers-Gleichung (5.2) beschreibt für Stufenwachstumsreaktionen den Polymerisationsgrad als Funktion des Umsatzes p_A der funktionellen A-Gruppen.

$$DP = \frac{1}{1-p_A} \tag{5.2}$$

Der Umsatz p_A ist für $x_{AX}<1$ nach Gleichung (5.3a) und für $x_{AX}>1$ gemäß Gleichung (5.3b) abhängig von x_{AX}.

$$p_A = mp_B \tag{5.3a}$$

$$p_A = 2p_B(1-x_{AX}) \tag{5.3b}$$

Damit lässt sich der Polymerisationsgrad für $x_{AX}>1$ für die Reaktion von AB_2-Monomeren mit AX-Comonomeren gemäß Gleichung 5.4 ausdrücken.

$$DP = \frac{1}{1-2p_B(1-x_{AX})} \tag{5.4}$$

Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.6 graphisch wiedergegeben. Für die Berechnungen der Polymerisationsgrade wurde für den Umsatz ein beliebiger Wert von p=0,98 eingesetzt.

Durch off-latice Monte Carlo Computersimulationen von Lee et al.[176] konnten die theoretischen Überlegungen bestätigt werden.

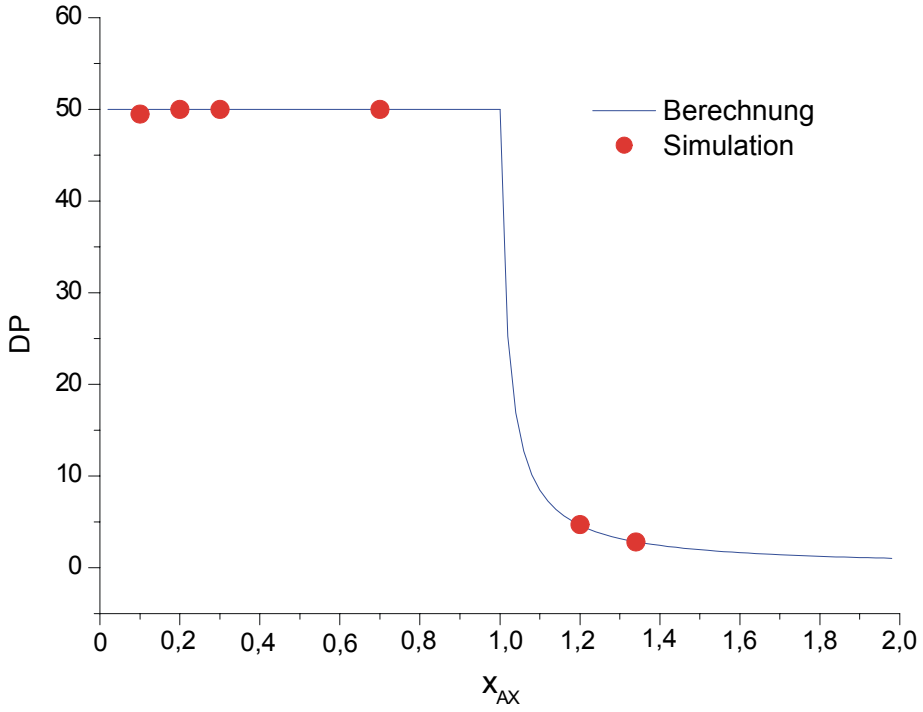

Abbildung 5.6: Theoretischer Zusammenhang zwischen DP und x_{AX} (Gleichungen 5.1 und 5.4); off-latice Monte Carlo Computersimulation am System AB_2 und AX.

Die Ergebnisse der Computersimulation sind in sehr guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten von *DP*. Aus den theoretischen Ergebnissen lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen: (i) bis zu einem Molverhältnis von 1:1 ändert sich der Polymerisationsgrad nicht, (ii) erst mit $x_{AX}>1$ nimmt der Polymerisationsgrad drastisch ab, (iii) eine vollständige Funktionalisierung sollte unter Erhalt des Polymerisationsgrades bei $x_{AX}=1$ erreichbar sein.

Man kann annehmen, dass mit der Copolymerisation von AB_2- und AX-Comonomeren hyperverzweigte Polymere mit variablem Funktionalisierungsgrad dargestellt werden können. Die Copolymerisation hat auch bei vollständiger Funktionalisierung keinen Einfluss auf den Polymerisationsgrad. Erst ein Überschuss des Funktionalisierungsreagenz AX führt zu niedrigeren Polymerisationsgraden. Die Erkenntnisse der theoretischen Überlegungen werden im Anschluss experimentell überprüft.

5.4.2 Synthese von funktionalisierten hyperverzweigten Polymeren durch Copolymerisation von AB_2- und AX-Comonomeren

Die Copolymerisation in Masse stellt die einfachste Synthesemethode für funktionalisierte, hyperverzeigte Polymere dar. Monomer und Funktionalisierungsagens werden dabei gemischt und mit Lösungsmittel versetzt.

Zum Vergleich der unterschiedlichen Syntheserouten wurde wie im Fall der polymeranalogen Funktionalisierung DAMS und Cholesteryl-undecylether-dimethylsilan als Comonomere eingesetzt.

Tabelle 5.2 fasst die durchgeführten Syntheseansätze zusammen. Als Katalysator wurde Zeise-Dimer und als Lösungsmittel Toluol verwendet. Die Polymerisationen sind bei Raumtemperatur durchgeführt worden.

Tabelle 5.2: Syntheseansätze der Copolymerisation von AB_2- und AX-Monomeren.

Probe	m (DAMS) [mg]	m (AX) [mg]	AX [%]	V (Toluol) [ml]
D0	1530	0	0	1300
D25	100	118	25	120
D30	100	143	30	600
D50	100	238	50	600
D90	100	427	90	600
D100	100	473	100	600

Die Bezeichnung der Proben setzt sich aus D für das Monomer DAMS und dem Anteil an Mesogen in Prozent zusammen. Das Ende der Polymerisation wurde durch die Abnahme der Si-H Schwingungsbande IR-spektroskopisch ermittelt. Die Polymere wurden anschließend in Methanol ausgefällt und im Vakuum getrocknet. Die Probe D25 ließ sich nach der Synthese nicht lösen und konnte daher nicht charakterisiert werden.

In den folgenden Kapiteln werden nun die Ergebnisse der Charakterisierung der unterschiedlichen Syntheseansätze miteinander verglichen.

5.5 Molmassen und Molmassenverteilungen

Zur Bestimmung der Molmassen und deren Verteilungen wurden GPC-Messungen durchgeführt. Die Auftrennung erfolgt bei der Größenausschluss-Chromatographie nach dem hydro-

dynamischen Volumen, welches bei linearen Molekülen proportional zur Molmasse ist. Üblicherweise wird die GPC-Messapparatur mit linearem Polystyrol geeicht. Die resultierende Eichbeziehung gilt jedoch nicht für hyperverzweigte Polymere[148]. Die Bestimmung der Molmassen ist deshalb allein mit Eichung auf lineare Standards nicht möglich. Trotzdem detektiert die GPC das hydrodynamische Volumen korrekt, weshalb die GPC eine Abschätzung der Molekülgrößen ermöglicht. Bei gleicher molekularer Architektur sind die Molmassen relativ zueinander aussagekräftig. Da für den Vergleich der unterschiedlichen Synthesemethoden zueinander die absolute Molmasse irrelevant ist, reicht die GPC-Analytik aus.

In Abbildung 5.7 sind die Elutionsdiagramme der polymeranalog modifizierten Polymere PD25 und PD130, sowie die der Copolymere D30, D50, D90 und D100 dargestellt. Die Probe PD50 konnte nicht filtriert werden und wurde deshalb nicht mittels GPC untersucht.

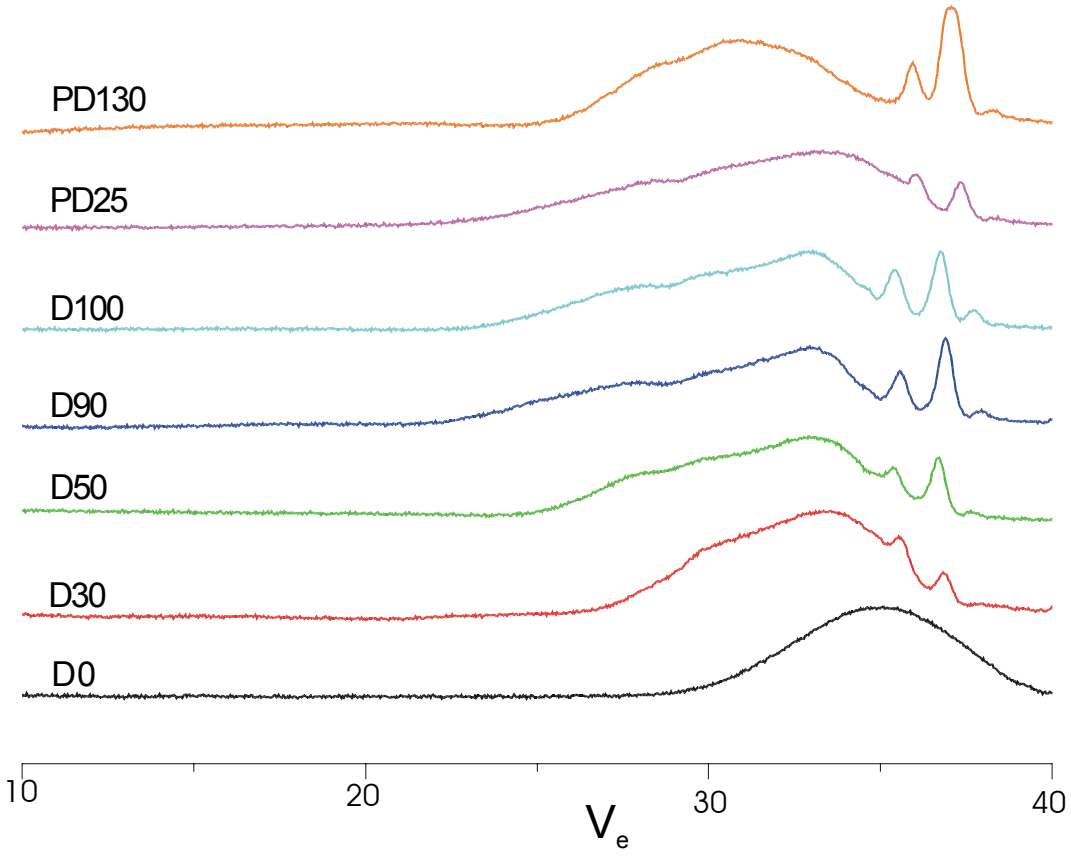

Abbildung 5.7: Elutionsdiagramme der hyperverzweigten, funktionalisierten Polymere D0, D30, D50, D90, D100, PD25 und PD130.

Abbildung 5.7 macht deutlich, dass in allen Fällen polymere Verbindungen erhalten wurden. Selbst die Probe D100 (1:1 Mischung von AB_2 und AX) weist keine signifikant geringere Molmasse auf als die Polymere mit geringerem AX-Anteil. Dies steht in Übereinstimmung

mit den theoretischen Berechnungen und der Computersimulation von Lee. Diese sagen gleichbleibenden Polymerisationsgrad voraus. Da die Anteile des Funktionalisierungsreagenz AX an der Molmasse nicht vernachlässigt werden können, ist der Polymerisationsgrad nicht bestimmbar. Dennoch kann man erkennen, dass kein signifikanter Rückgang der Molmasse für die Copolymerisationen zu beobachten ist. Die Werte der GPC-Analytik sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Tabelle 5.3: Molmassen der Polymere mittels GPC Analytik (RI-Detektion).

Probe	**M_n [g/mol]**	**M_w [g/mol]**	**M_w/M_n**
D0	1600	6500	4,1
D30	5700	19200	3,4
D50	5000	45900	9,2
D90	6600	33100	5,0
D100	5300	61900	11,8
PD25	5300	50900	9,6
PD130	3500	31700	9,1

Die Molmassen aller Proben sind, wie für AB_m-Polymerisationen typisch, breitverteilt. Kleinere Uneinheitlichkeiten können bei der AB_m-Polymerisation nur durch die in Kapitel 3 und 4 diskutierte lebende Polyaddition erzielt werden. Eine Abhängigkeit der Uneinheitlichkeit von dem berechneten Funktionalisierungsgrad oder der Polymerisationsmethode ist nicht zu erkennen.

Die Moden im Bereich 35-37ml Elutionsvolumen konnten, wie in Kapitel 5.9 beschrieben, dem Mesogen und seinem Dimer zugeordnet werden. Für die Charakterisierung der flüssigkristallinen Eigenschaften wurden diese Moden mittels präparativer GPC (Aufbau siehe Kapitel 7) abgetrennt.

Festzuhalten ist, dass die unterschiedlichen Polymerisationsmethoden keinen signifikanten Einfluss auf die Molmasse und deren Verteilung ausüben. Auch die Copolymerisation einer 1:1 Mischung der Comonomere AB_2 und AX führt zu polymeren Verbindungen.

5.6 Funktionalisierungsgrad

Der Grad an Funktionalisierung wirkt sich direkt auf die Eigenschaften hyperverzweigter Polymere aus. Meist wird eine vollständige Funktionalisierung angestrebt. Oft genügt jedoch auch eine teilweise Funktionalisierung, um eine gewünschte Eigenschaft zu induzieren.
In den vorangegangenen Abschnitten wurde der Funktionalisierungsgrad *F* in der Synthese hyperverzweigter Polymere mit Cholesteryl-Endgruppen variiert. Die ^{29}Si-NMR-Spektroskopie erlaubt für die Polymere auf Allylsilan-Basis Aussagen über den Funktionalisierungsgrad. Die experimentell erreichten Werte für *F* sind in Tabelle 5.4 zusammengestellt. Die zugehörigen ^{29}Si-NMR-Spektren werden im Abschnitt 5.7 behandelt (Abbildung 5.11).

Tabelle 5.4: Funktionalisierungsgrad F der Polymere D0, D30, D50, D90, D100, PD25, PD50 und PD130. Als Fehler wurden 5% angenommen.

Probe	F (Einwaage)	F (gemessen)
D0	0	0
D30	30	30±2
D50	50	50±2
D90	90	90±2
D100	100	100±2
PD25	25	20±2
PD50	50	40±2
PD130	130	90±2

Man erkennt, dass im Fall der Copolymere (D0 bis D100) der Funktionalisierungsgrad mit der Einwaage übereinstimmt. Für die polymeranaloge Umsetzung (PD25 bis PD130) findet man einen geringeren Funktionalisierungsgrad als von der Einwaage bestimmt. Selbst ein 30%iger Überschuss von AX führt bei der postsynthetischen Modifizierung (PD130) nicht zu einer vollständigen Funktionalisierung. Im Gegensatz dazu konnte eine vollständige Funktionalisierung durch die Copolymerisation einer 1:1 Mischung von AB_2 und AX erhalten werden.
Daraus resultiert, dass die Copolymerisation von AB_2- und AX-Monomeren nicht nur eine bessere Kontrolle der Funktionalisierung, sondern auch eine vollständige Funktionalisierung hyperverzweigter Polymere ermöglicht.

5.7 Verzweigungsgrad funktionalisierter hyperverzweigter Polymere

5.7.1 Theoretisch Betrachtung des Verzweigungsgrades

Die Struktur von Polymeren auf der Basis von AB_2-Monomeren ist durch den Parameter „Molmasse“ allein nicht hinreichend definiert. So könnte die Topologie von linearen Polymeren bis zu Dendrimeren reichen. Sie unterscheiden sich durch eine mehr oder weniger ausgeprägte Verzweigungsstruktur. Festgelegt ist die Struktur durch drei grundlegende Einheiten, dendritisch (D), linear (L) und terminal (T). Die Struktureinheiten eines hyperverzweigten Polymers auf der Basis von AB_2-Monomeren sind in Abbildung 5.8 dargestellt.

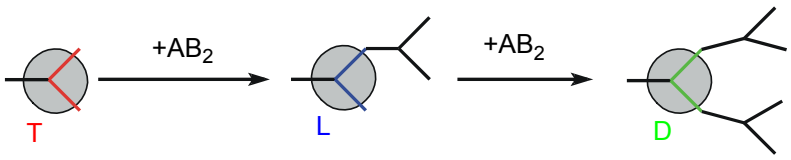

Abbildung 5.8: Struktureinheiten eines hyperverzweigten Polymers auf der Basis von AB_2-Monomeren.

Theoretische Überlegungen von Hölter et al.[50] führten zur Beschreibung des Verzweigungsgrades für AB_2-Wiederholeinheiten gemäß Gleichung 5.5. Dabei geben D und L die Anteile der jeweiligen Struktureinheiten wieder.

$$DB = \frac{2D}{2D + L} \tag{5.5}$$

Funktionalisierte hyperverzweigte Polymere weisen zusätzliche, mit AX funktionalisierte Struktureinheiten D_1, D_2 und L_1 auf. Der Index bezeichnet die Anzahl der an diese Struktureinheiten angebundenen AX-Monomere. Abbildung 5.9 zeigt die Struktureinheiten bei funktionalisierten Polymeren auf der Basis von AB_2- und AX-Comonomeren.

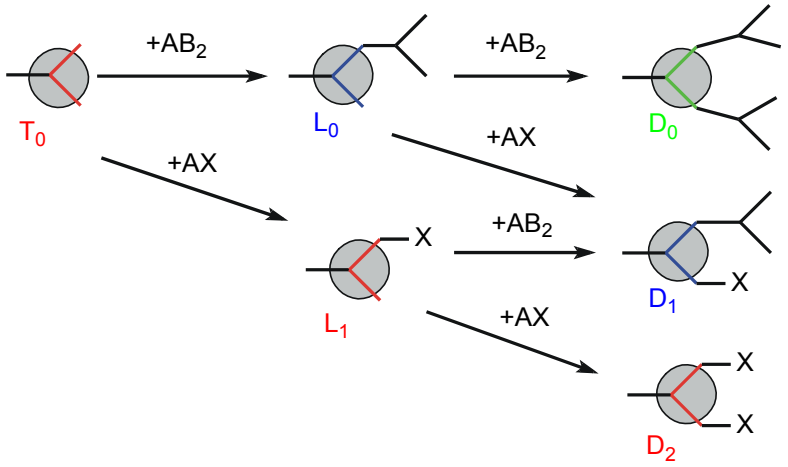

Abbildung 5.9: Struktureinheiten eines funktionalisierten hyperverzweigten Polymers.

Für die Berechnung des Verzweigungsgrades ergeben sich nun die zwei folgenden Interpretationsansätze: (i) Bestimmung des Verzweigungsgrades des funktionalisierten Polymers und (ii) der *DB* für das Grundgerüst abzüglich der AX-Einheiten.

Werden die Struktureinheiten D_0, D_1 und D_2 als dendritische und L_0 und L_1 als lineare Einheiten zusammengefasst, so erhält man den DB_{Funkt} des funktionalisierten Polymers. Es wird nicht unterschieden, ob die linearen und dendritischen Einheiten von AB_2- oder AX-Wiederholeinheiten aufgebaut sind (Fall (i)). Entsprechend den Berechnungen von Hölter kann auch für diesen Fall eine Abhängigkeit des *DB* vom Umsatz p_A abgeleitet werden. Der DB_{Funkt} wird durch Gleichung 5.6 beschrieben.

$$DB_{Funkt} = \frac{2(D_0 + D_1 + D_2)}{2(D_0 + D_1 + D_2) + (L_0 + L_1)} = \frac{1}{2(1 - x_{AX})} p_A \tag{5.6}$$

Für den Fall (ii) werden die AX-Einheiten nicht berücksichtigt. Entsprechend zählen zu den terminalen Einheiten T_0, L_1 und D_2, zu den linearen Einheiten L_0 und D_1 und zu den dendritischen D_0. Der resultierende $DB_{Gerüst}$ ist durch Gleichung 5.7 beschrieben. $DB_{Gerüst}$ zeigt sich nur abhängig vom Umsatz, nicht von x_{AX}.

$$DB_{Gerüst} = \frac{2D_0}{2D_0 + (L_0 + D_1)} = \frac{1}{2} p_A \tag{5.7}$$

Für die Charakterisierung der verzweigten Struktur ist folglich der $DB_{Gerüst}$ aussagekräftig, im Gegensatz zu DB_{Funkt}. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 5.10 $DB_{Gerüst}$ und DB_{Funkt} gegen den Molenbruch der AX-Komponente x_{AX} aufgetragen.

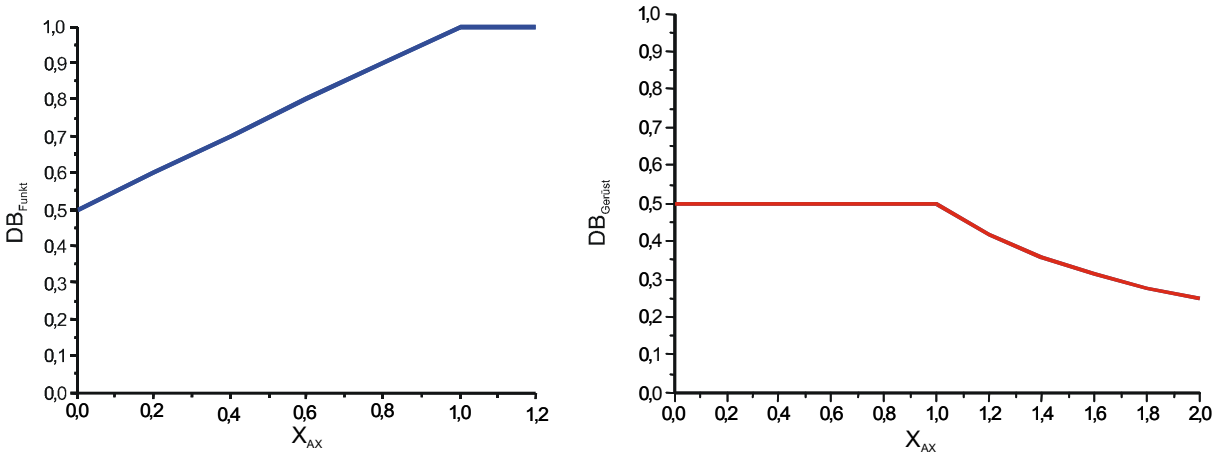

Abbildung 5.10: DB_{Funkt} (oben) und $DB_{Gerüst}$ (unten) aufgetragen gegen den Molenbruch x_{AX}.

Man erkennt, dass im Fall (i), bei dem die Funktionalisierung berücksichtigt wird, der DB_{Funkt} linear ansteigt und schließlich bei einer 1:1 Mischung den Wert 1 annimmt. Es ist offensichtlich, dass dem Verzweigungsgrad von 1 keine perfekt verzweigte dendritische Struktur zugrunde liegen muss. Allein durch die Funktionalisierung wird der Verzweigungsgrad

erhöht. Im Gegensatz dazu bleibt der $DB_{Gerüst}$ bis zur 1:1 Mischung aus AB_2 und AX konstant, auch im Falle einer Copolymerisation, und nimmt erst für $x_{AX}>1$ mit der Molmasse (vergleiche Kapitel 5.5) ab.

Im folgenden Kapitel soll nun die experimentelle Zugänglichkeit der verschiedenen Verzweigungsgrade untersucht werden.

5.7.2 Experimentelle Bestimmung des Verzweigungsgrades

Zur Bestimmung des Verzweigungsgrades wurden die Polymere auf Allylsilan-Basis mittels ^{29}Si-NMR-Spektroskopie auf ihre Struktureinheiten hin untersucht. Die in Abbildung 5.11 gezeigten ^{29}Si-NMR-Spektren der Copolymere erlauben eine Unterscheidung der dendritischen (D), linearen (L) und terminalen (T) Siliziumatome, sowie die des Mesogens (M). Die Struktur Einheiten D_0, D_1, D_2, L_0 und L_1 lassen sich nicht unterscheiden. Damit lässt sich nur der Verzweigungsgrad DB_{Funkt}, nicht jedoch der des hyperverzweigten Gerüsts ($DB_{Gerüst}$) bestimmen (vgl. Kapitel 5.7.1).

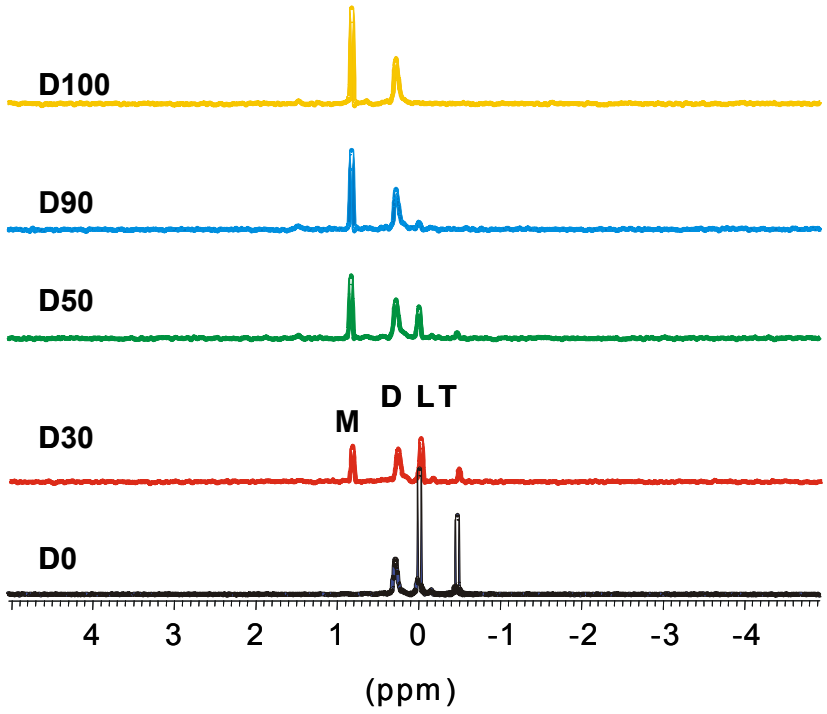

Abbildung 5.11: ^{29}Si-NMR-Spektren der Proben D0, D30, D50, D90 und D100.

Abbildung 5.12 zeigt die experimentelle Abhängigkeit des *DB* von x_{AX}. Der Verzweigungsgrad steigt, wie theoretisch vorhergesagt, linear mit dem Funktionalisierungsgrad an. Für vollständig funktionalisierte Polymere wird der *DB*=1. Auffällig ist jedoch, dass der experimentelle *DB* größer als der theoretisch erwartete Wert ist. Nach der Theorie wird für die Homopolymerisation von AB_2-Monomeren ein *DB* von 0,5 erwartet. Experimentell wurde

jedoch 0,6 bestimmt. Für die Abweichung von der Theorie konnte bislang keine Erklärung gefunden werden.

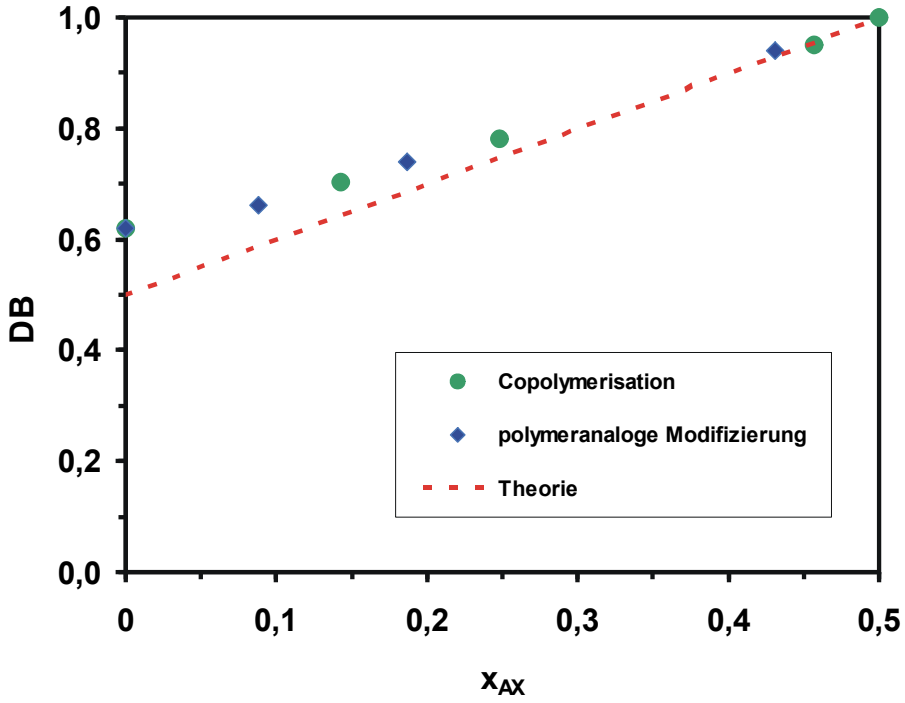

Abbildung 5.12: Verzweigungsgrad in Abhängigkeit des Funktionalisierungsgrades nach den Ergebnissen der ^{29}Si-NMR-Spektroskopie.

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass der Verzweigungsgrad $DB_{Gerüst}$ für das hyperverzweigte Grundgerüst experimentell nicht zugänglich ist. Die experimentellen Werte des Verzweigungsgrades, der das modifizierte Polymer beschreibt, steigen entsprechend der Theorie linear mit dem Funktionalisierungsgrad. Für die vollständig funktionalisierte Probe wird ein DB_{funkt} von 1 erreicht. Das Erreichen von DB_{funkt}=1 besitzt jedoch keine Aussagekraft für eine perfekt verzweigte Molekülstruktur, sondern zeigt nur, dass keine linearen Struktureinheiten mehr vorhanden sind.

5.8 Flüssigkristallines Verhalten

Die in den Kapiteln 5.3 und 5.4 auf zwei unterschiedlichen Wegen synthetisierten Mesogen-funktionalisierten hyperverzweigten Polymere werden in diesem Abschnitt auf ihr flüssigkristallines Verhalten untersucht. Dazu sind thermische Analysen, Polarisationsmikroskopie und Röntgenbeugungen durchgeführt worden.

5.8.1 Thermische Verhalten (DSC)

Das thermische Verhalten der Cholesteryl-modifizierten Polymere wurde mittels DSC (*differential scanning calorimetry*) untersucht. Ausgewertet wurden die zweiten Aufheizkurven bei einer Heizrate von 25K/min. Die Aufheizkurven der funktionalisierten Polymere sind Abbildung 5.13 gezeigt.

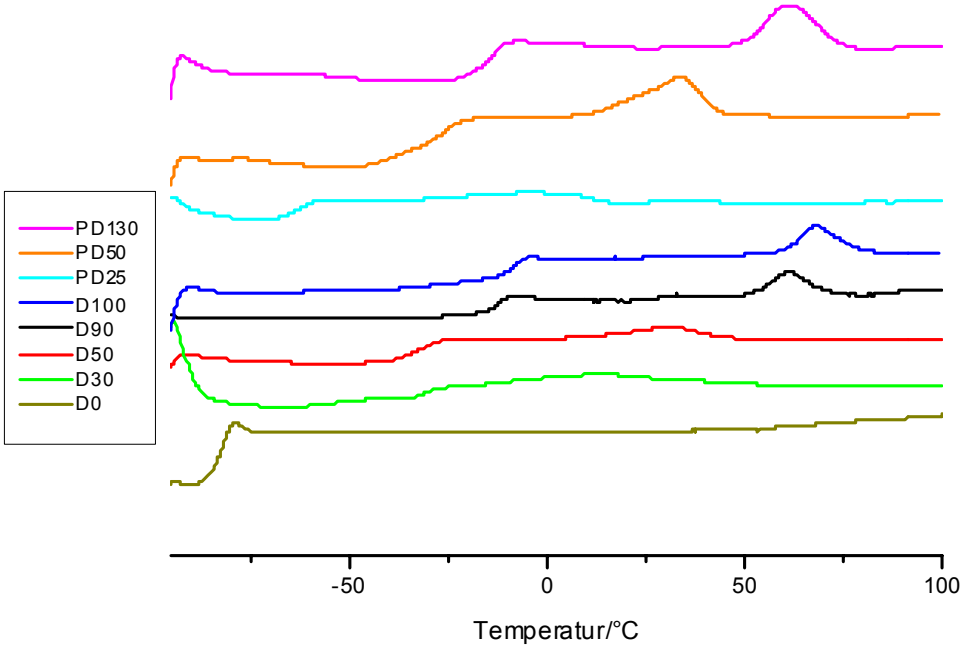

Abbildung 5.13: DSC Aufheizkurve der Proben D0, D30, D50, D90, D100, PD50 und PD130 (Heizrate +25K/min).

Die Übergangstemperaturen T_g und T_{si} zeigen abhängig vom Funktionalisierungsgrad. Abbildung 5.14 zeigt den zu erwartenden Zusammenhang zwischen der Übergangstemperatur und dem Funktionalisierungsgrad. Der Anstieg der Glastemperaturen ist auf die Versteifung des Polymergerüsts durch die Anbindung großer Mesogen-Moleküle zurückzuführen. Mit steigendem Funktionalisierungsgrad wird auch der Bereich der Mesophase größer und stabiler, was sich in der Verschiebung der T_{si} Übergangstemperaturen widerspiegelt. Die enorme Breite des T_{si}-Signals lässt sich auf die breiten Molmassenverteilungen zurückführen.

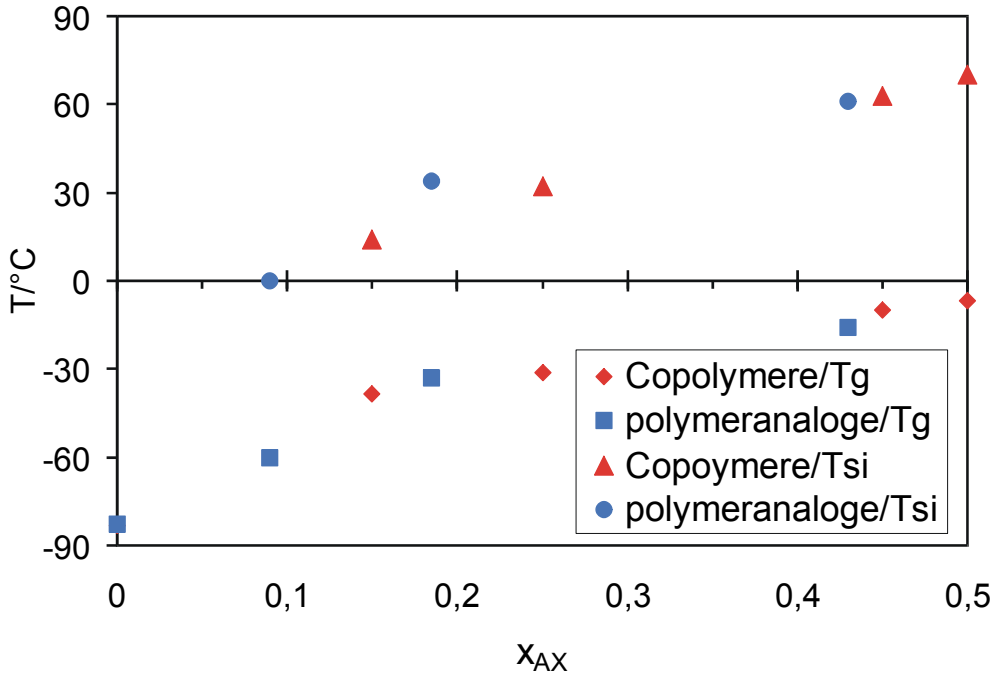

Abbildung 5.14: Abhängigkeit der Umwandlungstemperaturen T_g und T_{si} vom Mesogenanteil.

Alle hyperverzweigten Polymere mit Cholesteryl-Endgruppen weisen neben dem Glasübergang auch einen Phasenübergang erster Ordnung auf. Deshalb wurden alle Proben auf ihre Doppelbrechungsmuster mittels Polarisationsmikroskopie untersucht.

5.8.2 Polarisationsmikroskopische Untersuchungen

Die Doppelbrechung von Verbindungen mit flüssigkristallinem Verhalten kann zwischen gekreuzten Polarisatoren visualisiert werden. Spezifische Muster lassen Rückschlüsse auf die Art der Mesophase zu.

Alle Mesogen-funktionalisierten Proben zeigen typische Doppelbrechungsmuster und besitzen damit einen flüssigkristallinen Bereich. So konnten „oily streaks“ (Abbildung 5.15; PD130 getempert bei 40°C für 17 Tage), Fächer (Abbildung 5.16; PD130 24h bei 59°C getempert) und „Malteserkreuze“ (Abbildung 5.17; D100 getempert bei 40°C für 17 Tage) beobachtet werden, die auf das Vorliegen einer smektischen A Phase hindeuten. Diese typischen Texturen für smektische A Phasen wurden bei allen untersuchten Polymeren gefunden.

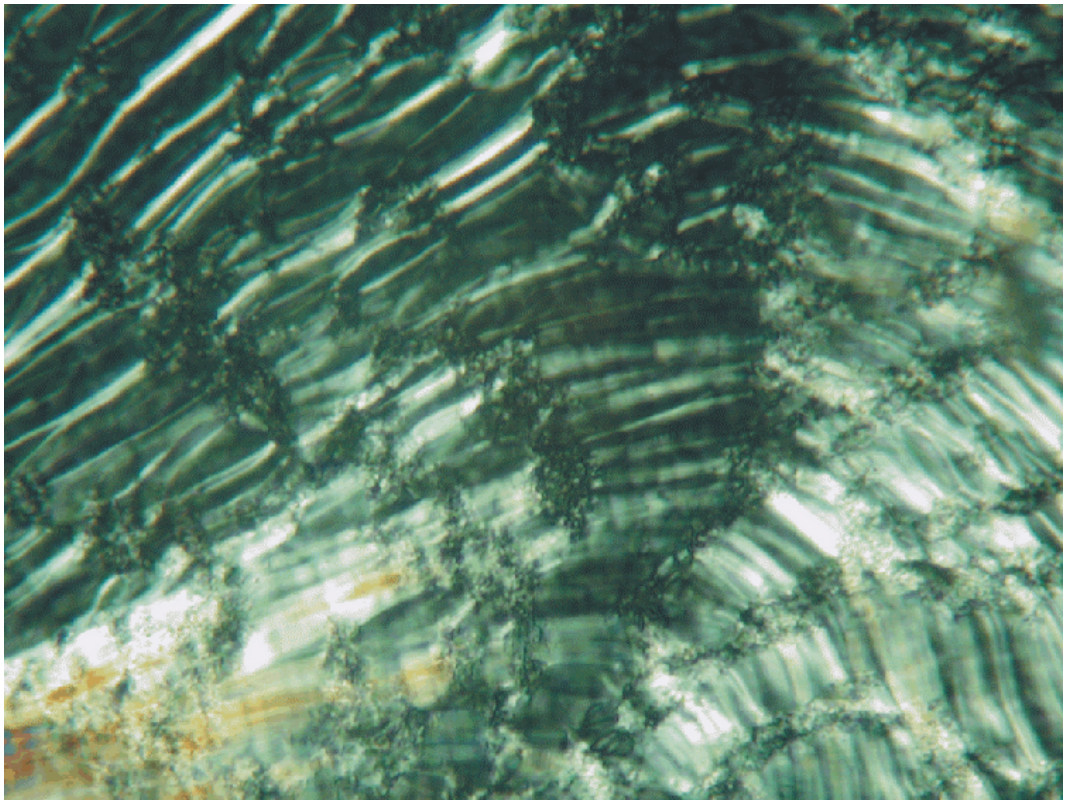

Abbildung 5.15: Probe PD130 zwischen gekreuzten Polarisatoren: Textur der „oily streaks“.

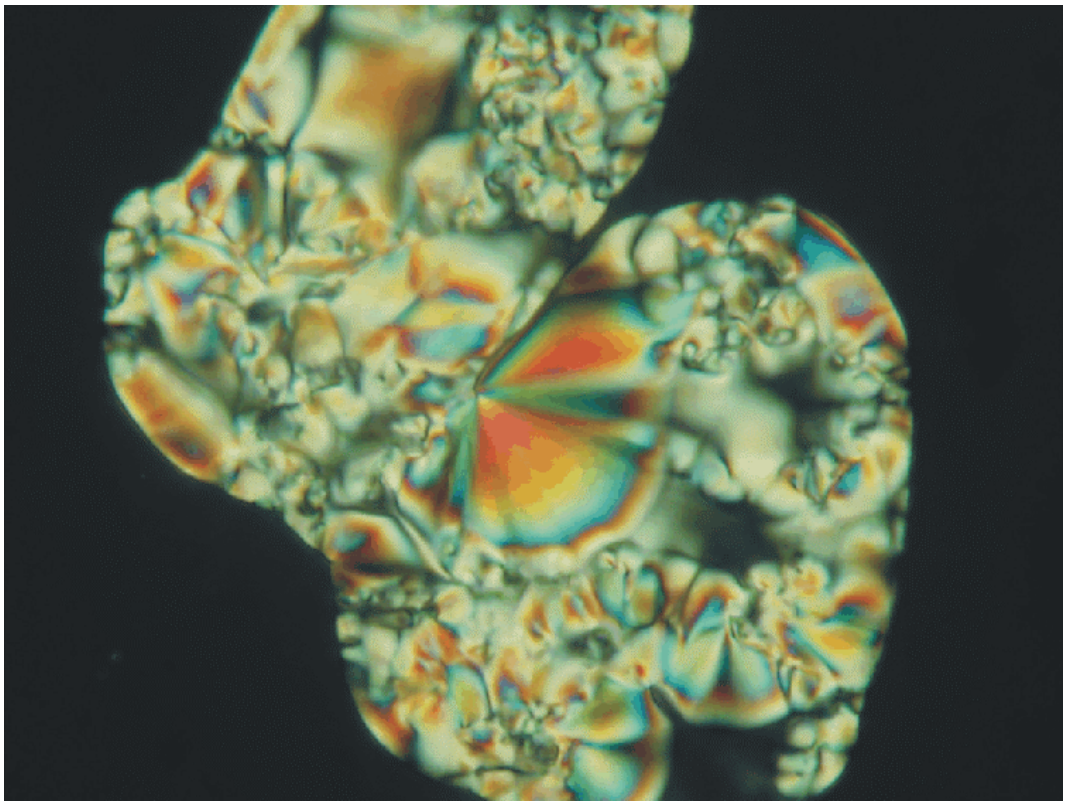

Abbildung 5.16: Probe PD130 zwischen gekreuzten Polarisatoren: Fächertextur.

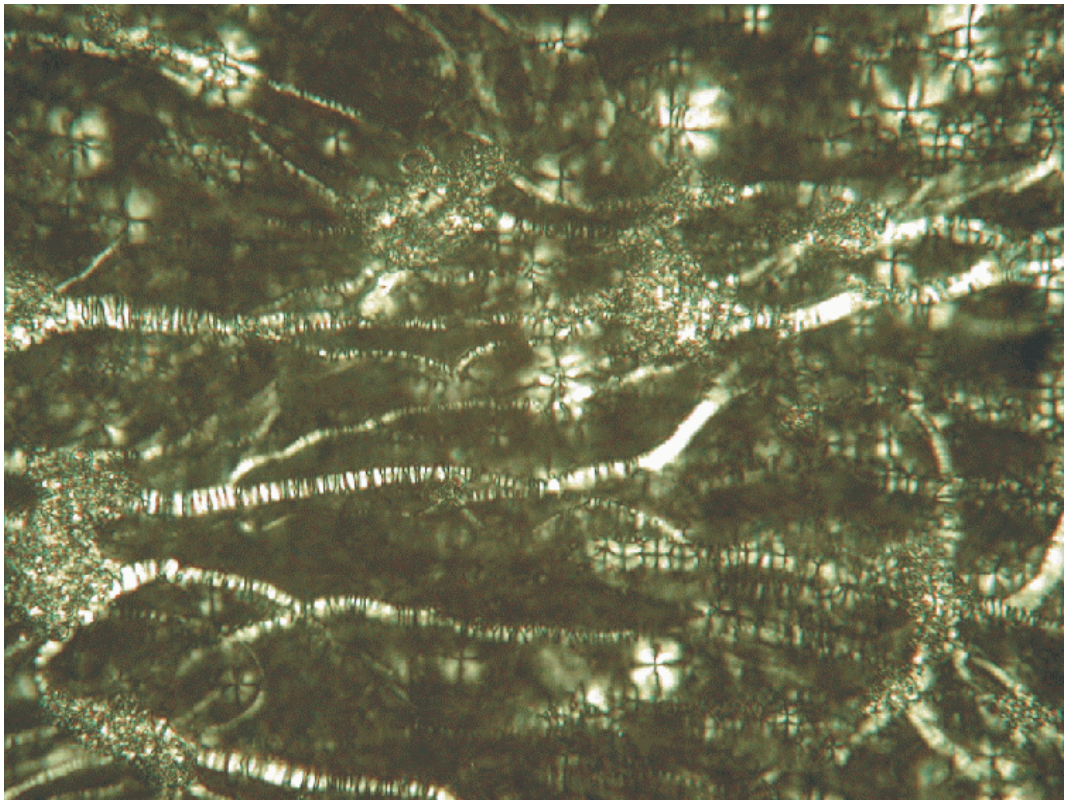

Abbildung 5.17: Probe D100 zwischen gekreuzten Polarisatoren: Textur „Malteserkreuze“.

Das Vorliegen smektischer A Phasen, das für alle Proben festgestellt werden konnte, soll im folgenden Kapitel mittels Röntgenbeugungsmessungen (WAXS) bestätigt werden.

5.8.3 Weitwinkel-Röntgenbeugung (WAXS)

Periodische angeordnete Strukturen lassen sich mittels Röntgenbeugung charakterisieren. Analysiert wird dabei der periodische Abstand gemäß der Bragg-Gleichung. Sind mehrere periodische Strukturen vorhanden, wie in smektischen Phasen, kann bei einer zweidimensionalen Detektion zusätzlich zu beiden Abständen auch der Winkel zwischen den Strukturen bestimmt werden.

WAXS Messungen wurden für die Proben D90 und PD130 durchgeführt. Die Proben weisen einen vergleichbaren Mesogenanteil auf. In Abbildung 5.18 sind die Streubilder dieser Polymere dargestellt.

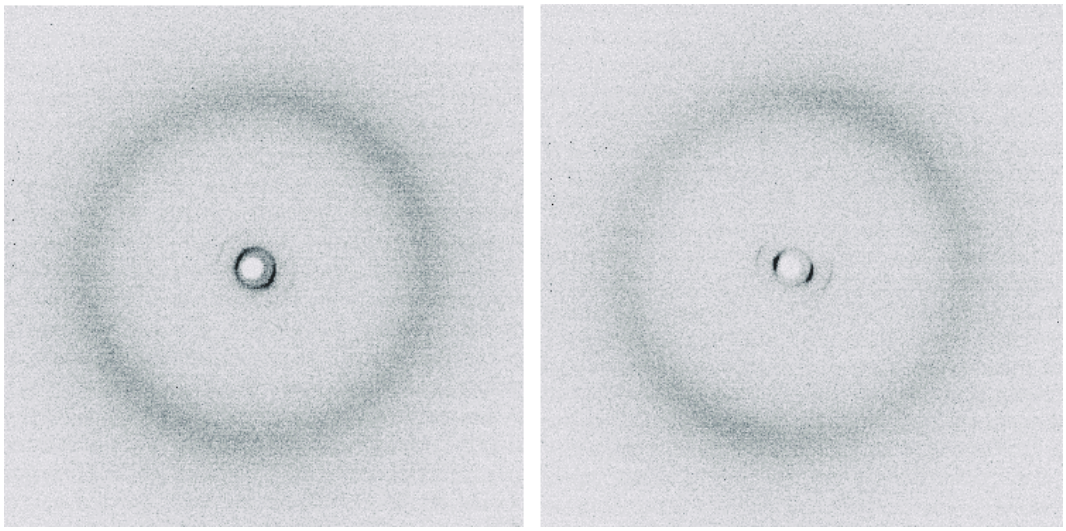

Abbildung 5.18: WAXS-Streubilder von D90(links) und PD130(rechts).

Die Röntgenstreubilder zeigen einen äußeren Reflex im Weitwinkelbereich und im Kleinwinkelbereich Reflexe erster und zweiter Ordnung. Der Weitwinkel-Reflex lässt sich dem Mesogen-Mesogen Abstand, der Reflex im Kleinwinkelbereich dem Abstand zwischen den smektischen Schichten zuordnen. Zudem kann man erkennen, dass die Maxima der Weit- und Kleinwinkelreflexe bei schwach orientierten Proben senkrecht zueinander stehen. Dies bestätigt das Vorliegen einer smektischen A Phase. Die quantitative Auswertung der WAXS-Messungen ist in Tabelle 5.5 zusammengestellt.

Tabelle 5.5: Schichtabstände der Polymere D90 und PD130 aus der Röntgenbeugung.

Probe	**d_{MM} [Å]**	**d_{SS} [Å]**
D90	5,1	43,1
PD130	5,2	44,0

Die Schichtabstände der beiden auf unterschiedlichem Wege dargestellten Polymere sind vergleichbar groß. Dies zeigt, dass auch das Phasenverhalten keine Unterschiede in der Molekülstruktur in Abhängigkeit von der Synthesemethode offenlegt. Das Vorliegen einer smektischen A Phase konnte für zwei ausgewählte Proben mittels Röntgenbeugung bestätigt werden.

5.9 Fraktionierung

Die hyperverzweigten LC-Polymere weisen alle eine breite Molmassenverteilung auf. Eine Abhängigkeit der Eigenschaften von der Molmasse ist damit nicht auszuschließen. Zur Untersuchung möglicher Inhomogenitäten wurde die Probe D90 an der präparativen GPC in fünf Fraktionen getrennt. Die ersten drei Fraktionen besitzen unterschiedliche Molmassen des funktionalisierten hyperverzweigten Polymers. Die Fraktionen vier und fünf konnten als das Mesogen und dessen Dimer identifiziert werden. IR- und NMR-spektroskopisch konnte dabei gezeigt werden, das beide Fraktionen keine Si-H Einheit tragen. Daher war keine Anbindung an das Polymer möglich. In Abbildung 5.19 sind die Elutionsdiagramme der einzelnen Fraktionen dargestellt.

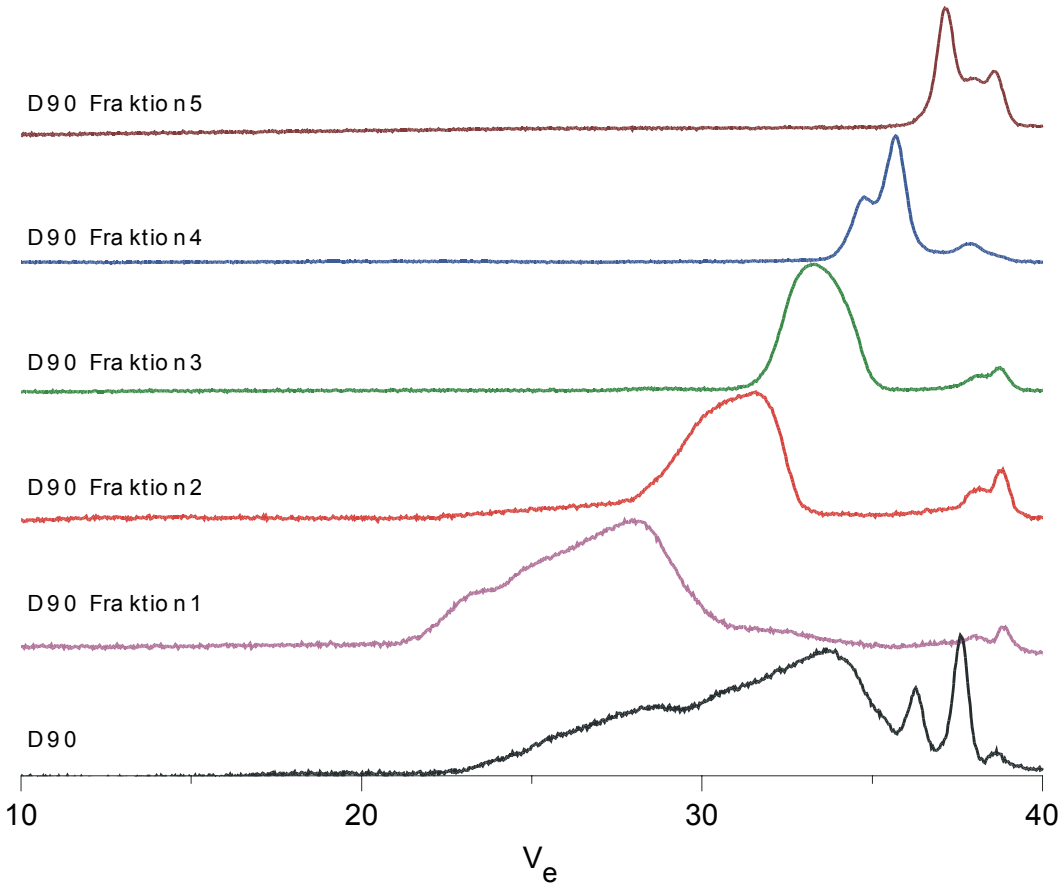

Abbildung 5.19: GPC-Elutionsdiagramme der fünf Fraktionen der Probe D90 (RI-Detektion).

Die Fraktionen 1, 2 und 3 zeigten bei der Auswertung der ^{29}Si-NMR-Spektren keinen Unterschied im Funktionalisierungsgrad. Polarisationsmikroskopische Untersuchungen der drei Fraktionen ergaben in allen Fällen typische Texturen für das Vorliegen einer smektischen A Phase. Die Ergebnisse der fraktionierten Probe D90 sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst.

Tabelle 5.6: Charakterisierung der fraktionierten Probe D90.

Probe	M_n [g/mol]	U	AX [%]	Meso-Phase	T_g [°C]	T_{si} [°C]
D90	17700	4,2	90	smektisch A	-10	63
D90 1.Fraktion	69000	2,1	90	smektisch A	-10	40
D90 2.Fraktion	15000	0,9	92	smektisch A	-6	40
D90 3.Fraktion	3200	0,2	95	smektisch A	-10	37

Damit konnte gezeigt werden, dass die hyperverzweigten Polymere keine Inhomogenitäten für unterschiedliche Molmassen aufweisen.

5.10 Zusammenfassung

Hyperverzweigte Polymere weisen eine große Zahl an funktionellen Endgruppen auf. Viele ihrer Eigenschaften verdanken die hyperverzweigten Polymere diesem Charakteristikum. Diese Eigenschaften lassen sich gezielt ändern, wenn die chemische Natur der Endgruppen geändert wird. Eine vollständige Funktionalisierung ist oft wünschenswert. Jedoch auch eine gezielte Einstellung des Funktionalisierungsgrads ist von großem Interesse.

Die Literatur kennt die Funktionalisierung der B-Gruppen hyperverzweigter Moleküle meist durch polymeranaloge Umsetzung. Dazu wird ein hyperverzweigtes Polymergerüst vorgebildet und in einem weiteren Reaktionsschritt mit einem Funktionalisierungsagens AX umgesetzt. Ein weiterer Ansatz zur Synthese funktionalisierter hyperverzweigter Polymere ist die einstufige Copolymerisation von AB_2- und AX-Comonomeren. Obwohl diese Reaktion bereits aus der Literatur bekannt ist, wurden bislang noch keine systematischen Untersuchungen durchgeführt. Die Untersuchung der theoretischen Hintergründe und einer systematischen Änderung des Funktionalisierungsgrades gelang im Rahmen dieser Arbeit.

Flüssigkristalline Polymere stellen eine besondere Klasse der funktionalisierten hyperverzweigten Polymere dar. Mit Hilfe der LC-Eigenschaften sollten mögliche Unterschiede der molekularen Struktur in Abhängigkeit des Syntheseweges aufgezeigt werden. Hyperverzweigte Carbosilane zeichnen sich durch ihre niedrigen Glasübergangstemperaturen aus. Das äußerst flexible Grundgerüst ist vorteilhaft für die Ausbildung von flüssigkristallinen Phasen. Deshalb sollten sich gerade hyperverzweigte Carbosilane für die Synthese flüssigkristalliner Polymere eignen.

Das Mesogen Cholesteryl-undecylether-dimethylsilan diente als Funktionalisierungsagens AX, Diallylmethylsilan als AB_2-Monomer. Die hyperverzweigten Polymere wurden mit unterschiedlichen Funktionalisierungsgraden dargestellt. Nach der Homopolymerisation von Diallylmethylsilan wurden durch polymeranaloge Umsetzung Polymere mit 20, 40 und 90% Mesogen Funktionalisierung dargestellt. Die Copolymerisation von Diallylmethylsilan mit Cholesteryl-undecylether-dimethylsilan resultierte in Polymeren mit 30, 50, 90 und 100% Funktionalisierung.

Die Charakterisierung der Polymere im Hinblick auf ihre Molmasse wurde mittels GPC durchgeführt. Selbst für eine 1:1 Mischung von AB_2 mit AX konnten gemäß der Theorie polymere Substanzen gewonnen werden. Die Molmassenverteilungen sind, wie für hyperverzweigte Polymere üblich, sehr breit. Abhängigkeiten von dem Funktionalisierungsgrad und der Synthesemethode konnten nicht abgeleitet werden.

Der Grad der Funktionalisierung wurde mittels ^{29}Si-NMR-Spektroskopie bestimmt. Der errechnete Funktionalisierungsgrad konnte mit der Copolymerisationsmethode experimentell erreicht werden. Bei der polymeranalogen Modifizierung war der Funktionalisierungsgrad jeweils geringer als der durch die Stöchiometrie vorgegebene. Vollständiger Umsatz aller Endgruppen wurde nur mittels Copolymerisation erreicht.

Die thermische Analyse zeigt für alle funktionalisierten Polymere neben dem Glasübergang noch einen weiteren Phasenübergang T_{si} auf. In diesem Temperaturbereich bilden alle Proben die für smektische A Phasen typischen Doppelbrechungsmuster zwischen gekreuzten Polarisatoren aus. Weder der Grad der Funktionalisierung, noch die Art der Synthese zeigte einen Einfluss auf die Mesophase. In allen Fällen wurde eine smektische A Phase gefunden.

Mittels Röntgenbeugung konnten die Ergebnisse für die Proben D90 und PD130 bestätigt werden. Die Schichtabstände lagen mit 5,1nm für den Mesogen-Mesogen Abstand und 44nm für den Schicht-Schicht Abstand in einer typischen Größenordnung.

Zusammenfassend ist feststellbar, dass die Copolymerisation der polymeranalogen Syntheseroute vorzuziehen ist, da nicht nur der Funktionalisierungsgrad gezielt variiert, sondern auch vollständiger Umsatz erreicht werden kann. Zudem konnten keine Unterschiede in der Molmasse, deren Verteilung und im Phasenverhalten aufgezeigt werden. Ein weiterer Vorteil der Copolymerisationsroute ist, dass im Vergleich mit der polymeranalogen Funktionalisierung ein Syntheseschritt eingespart wird. Das Prinzip der Copolymerisation stellt ein allgemeine Synthesestrategie dar für funktionalisierte hyperverzweigte Polymere in einem Schritt.

Die Erkenntnisse zur Funktionalisierung hyperverzweigter Polymere durch Copolymerisation von AB_2 und AX werden im folgenden Kapitel zur Synthese von Polymernetzwerke auf der Basis hyperverzweigter Polymere durch Copolymerisation von AB_2 mit AA genutzt.

6 Vernetzte hyperverzweigte Polymere

6.1 Einleitung

Netzwerke spielen aufgrund ihrer außergewöhnlichen Eigenschaften in der Polymerforschung eine wichtige Rolle. Die Netzpunkte können physikalischer, ionischer oder auch kovalenter Natur sein. Kennzeichen von polymeren Netzwerken sind ihre Unlöslichkeit, aber auch ihre reversible Quellbarkeit in allen Lösungsmitteln. Die wichtigsten Netzwerke sind die Klasse der Elasomere und der Harze[175].

Die Quellbarkeit von polymeren Netzwerken lässt sich nutzen, um die gezielte Freisetzung von Wirkstoffen zu erreichen[177]. Die Eigenschaften dieser Netzwerke werden bestimmt durch die Vernetzungsdichte und die chemische Natur der Netzketten. Funktionelle Gruppen innerhalb des Netzwerks führen zu weiteren Variationsmöglichkeiten.

Eine Möglichkeit, funktionelle Gruppen in Netzwerke einzufügen, ist die Verwendung hyperverzweigter Polymere als Netzpunkte. Da für die Vernetzung bereits wenige B-Gruppen des hyperverzweigten Gerüsts ausreichen, bleibt eine Vielzahl weiterer funktioneller Gruppen erhalten.

Die gezielte Vernetzung hyperverzeigter Polymere publizierten in einer ersten Arbeit Hult und Mitarbeiter[75]. Die Netzwerke wurden durch eine nachträgliche Vernetzung von vorgebildeten hyperverzweigten Polymeren dargestellt. Diese Syntheseroute entspricht der polymeranalogen Funktionalisierung, die im vorangegangenen Kapitel besprochen wurde.

Die Copolymerisation von AB_m- und AA-Monomere stellt eine neue Methode zur Synthese von Netzwerken auf der Basis hyperverzweigter Polymere dar. Die Synthese von funktionalisierten Netzwerken sollte entsprechend durch eine Reaktion dreier Monomere (AB_m, AA und AX) erzielt werden können.

6.2 Synthese

6.2.1 Synthese hyperverzweigter Netzwerke

Die Copolymerisation von AB_m- und AA-Monomeren soll als neue Methode zur Darstellung von Netzwerken auf der Basis hyperverzweigter Polymere durchgeführt werden. Die Vernetzungsreaktion ist schematisch in Abbildung 6.1 aufgezeigt.

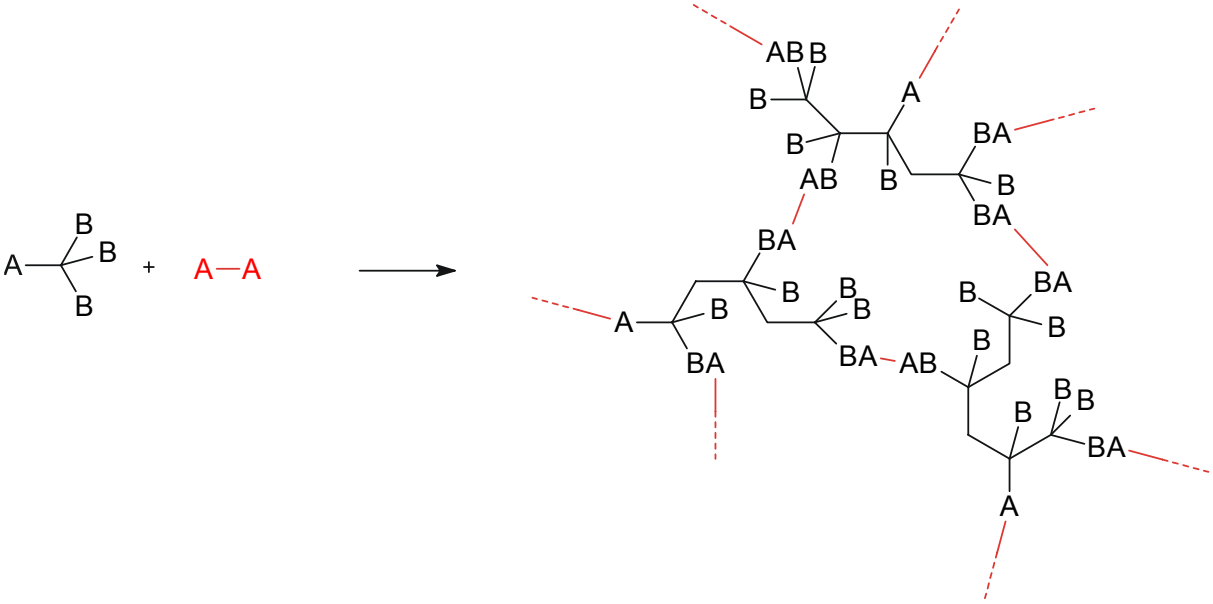

Abbildung 6.1: Reaktionsgleichung zur Darstellung von Netzwerken auf der Basis hyperverzweigter Polymere in einem Reaktionsschritt.

Tabelle 6.1: Synthese von Netzwerken auf der Basis hyperverzweigter Polymere.

Probe	V (TrAS) [µl]	V (HMDS) [µl]	Zustand
N1	500	5	flüssig
N2,5	500	11	elastisch
N3	500	15	fest
N3,5	500	16	fest, spröde
N5	500	21	fest, spröde
N10	500	42	fest, spröde

Über das Verhältnis AB_m zu AA kann die Vernetzungsdichte eingestellt werden. Als AA Comonomer wurde Hexamethyldisiloxan (HMDS), als AB_3-Monomer TrAS eingesetzt. Das AB_3-Monomer wurde für die Darstellung der Netzwerke dem AB_2-Monomer vorgezogen, da

die größere Anzahl an Endgruppen eine leichtere Vernetzung bewirken soll. Die Polymerisation wurde bei Raumtemperatur in einem Rollrandgläschen unter Zugabe von Pt(VS) als Katalysator durchgeführt. Tabelle 6.1 fasst die Syntheseansätze zusammen.

Die Bezeichnung der Netzwerke gibt mit N die Netzwerke und mit dem zweiten Index den Anteil (in mol%) des Vernetzers AA an. Es wurde beobachtet, das 1% der AA-Komponente nicht ausreicht, um ein unlösliches Netzwerk darzustellen. Mit einem Vernetzer-Anteil von 2,5% wurde eine elastische Probe erhalten. Ein größerer Anteil an Vernetzer führt zu harten, spröden Proben.

Im Folgenden wurde versucht, funktionalisierte Netzwerke durch die Verwendung dreier Monomere (AB_3, AA und AX) herzustellen.

6.2.2 Synthese funktionalisierter Netzwerke

Die Copolymerisation von AB_2- und AX-Monomeren führte zu funktionalisierten hyperverzweigten Polymeren. Durch die Kombination der Funktionalisierung und der Vernetzung sollten Netzwerke mit funktionellen X-Gruppen auf der Basis hyperverzweigter Polymere in einem Syntheseschritt möglich sein. Die Reaktion wird in Abbildung 6.2 schematisch gezeigt.

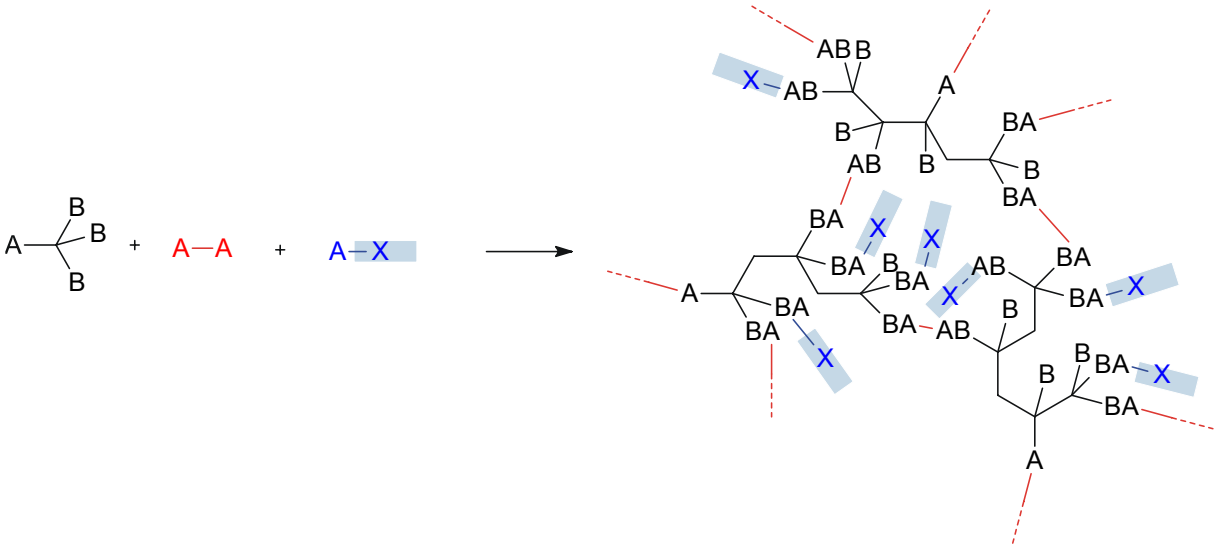

Abbildung 6.2: Schema der Copolymerisation von AB_3-, AX- und AA-Monomeren.

Für die Darstellung funktionalisierter Netzwerke auf der Basis hyperverzweigter Polymere wurden folgende in Tabelle 6.2 zusammengefassten Synthesen durchgeführt. Die Verwendung von Chol-SiH als AX-Komponente sollte zu Netzwerken mit flüssigkristallinen Eigenschaften führen.

Tabelle 6.2: Syntheseansätze der Copolymerisation zu funktionalisierten Netzwerken.

Probe	V (TrAS) [µl]	m (Chol-SiH) [mg]	V (HMDS) [µl]	Zustand
N2,5-25	400	668	8,5	flüssig
N2,5-50	250	839,5	5	flüssig

Die beiden synthetisierten Proben mit 25 und 50gew.% Chol-SiH waren selbst bei vollständigem Umsatz aller Si-H-Einheiten nicht vernetzt. Auch die Zugabe von weiteren 7,5% AA führte nicht zur erwarteten Vernetzung.
Eine mögliche Erklärung ist, dass die sehr voluminösen Cholesteryl-Einheiten des AX-Monomers zu einer starken sterischen Abschirmung führten. Die nicht reagierten Doppelbindungen befanden sich somit eher im Inneren der Moleküle, wodurch intramolekulare Vernetzung favorisiert wurde.
Auf eine Charakterisierung dieser löslichen Proben wurde verzichtet.

6.3 Charakterisierung

Die Charakterisierung der Netzwerke auf der Basis von hyperverzweigten Polymeren wurde beschränkt auf die Bestimmung des Sol-Anteils, des Quellungsgrades und der Glasübergangstemperaturen.

6.3.1 Sol-Anteil

Hyperverzweigte Polymere verfügen über eine große Anzahl an funktionellen Endgruppen. Die Vernetzung solcher Polymere kann sowohl intra- als auch intermolekular verlaufen. Die intramolekulare Vernetzung führt zusammen mit nicht umgesetzten hyperverzweigten Molekülen zu löslichen Anteilen im Netzwerk.
Der Sol-Anteil wurde mit Diethylether extrahiert und gravimetrisch bestimmt. Dazu wurde das Netzwerk, der lösliche und der nicht lösliche Anteil ausgewogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.3 wiedergegeben.
Man erkennt, dass der lösliche Anteil mit steigendem Anteil des Vernetzers, wie erwartet, abnimmt. Probe N3,5 zeigt einen für 3,5% AA größeren Sol-Anteil als zu erwarten. Dies lässt sich vermutlich auf einen Fehler bei der Einwaage zurückführen.

Tabelle 6.3: Sol-Anteil der Netzwerke aus der Copolymerisation von AB_3- und AA-Monomeren.

Probe	Einwaage [mg]	Sol-Anteil [mg]	Sol-Anteil [gew.%]
N1	-	-	100
N2,5	486,5	167,5	34,4
N3	404,1	128,0	31,7
N3,5	487,0	148,2	30,4
N5	505,1	59,8	11,9
N10	453,8	29,3	6,5

Der Anteil des Vernetzers wirkt sich auch direkt auf den Quellungsgrad der Polymere aus. Im nächsten Abschnitt soll dieser Zusammenhang überprüft werden.

6.3.2 Quellungsgrad

Der Quellungsgrad φ geht bei homogenen Netzwerken mit der Dichte der Vernetzungspunkte einher. Zudem ist der Quellungsgrad abhängig vom χ-Parameter der Polymersegmente im Lösungsmittel. Bestimmt werden kann der Quellungsgrad über die Volumenzunahme durch das Quellen. Üblicherweise wird die Volumenzunahme an einem isotrop quellenden Körper anhand einer Kante am Probenkörper bestimmt.

Tabelle 6.4: Bestimmung des Lösungsmittelanteils x_{LM} bei der Quellung der Netzwerke für 1h in Diethylether.

Probe	m_0 [mg]	m [mg]	x_{LM} [%]
N2,5	121	560	79
N3	81	300	73
N3,5	107	470	77
N5	78	210	63
N10	114	215	47

Alternativ kann die Bestimmung des Lösungsmittelanteils im gequollenen Zustand als Maß für die Quellung verwendet werden. Dazu wird die Probe vor (m_0) und nach dem Quellen (m) gewogen. Der Lösungsmittelanteil x_{LM} ist dann gegeben durch Gleichung 6.1.

$$x_{LM} = \frac{m - m_0}{m} \tag{6.1}$$

Als Quellungsmittel wurde Diethylether verwendet. Die Ergebnisse der Bestimmung von x_{LM} sind in Tabelle 6.4 aufgelistet.

Wie zu erwarten, sinkt der Lösungsmittelanteil mit steigendem Anteil an AA. Die Probe N3,5 bildet eine Ausnahme, die auch schon bei der Bestimmung des Sol-Anteil auffiel.

6.3.3 DSC

Die thermische Analyse detektiert thermisch induzierte Phasenübergänge. Für polymere Netzwerke erwartet man in der DSC einen Glasübergang. Die Übergangstemperatur ist dabei abhängig von der Beweglichkeit der Kettenabschnitte.

Die Ergebnisse der thermischen Untersuchung der Netzwerke sind in Tabelle 6.5 zusammengefasst.

Tabelle 6.5: Thermische Analyse der Netzwerke.

Probe	**T_g [°C]**
N1	-85
N2,5	-81
N3	-80
N3,5	-81
N5	-80
N10	-73

Man erkennt, dass die Menge an Vernetzer AA für die Netzwerkproben N1 bis N5 keinen Einfluss auf die Glasübergangstemperatur hat. Erst bei 10% AA (N10) ist die Zahl der Netzpunkte ausreichend groß, um die Kettenbeweglichkeit herabzusetzen. Dies wirkt sich in einer erhöhten Glasübergangstemperatur aus.

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Synthese und die Charakterisierung nochmals zusammengefasst.

6.4 Zusammenfassung

Ziel dieses Themenabschnittes war, das Syntheseprinzip der Copolymerisation von AB_m- und AX-Monomeren auf die Bildung von Netzwerken auszuweiten. Dazu wurde das Funktionalisierungsreagenz AX durch den Vernetzer AA ersetzt. Folglich sollten mit dieser einstufigen Synthese Netzwerke auf der Basis von hyperverzweigten Polymeren erhalten werden. Dieses Prinzip lässt sich schließlich erweitern zu einer Copolymerisation von AB_m-, AX- und AA-Monomeren. Auf diese Weise sollten funktionalisierte Netzwerke auf der Basis hyperverzweigter Polymere möglich sein.
Tabelle 6.6 zeigt die durchgeführten Syntheseansätze.

Tabelle 6.6: Syntheseansätze der Netzwerke mit einer einstufigen Copolymerisationsroute.

Probe	V (TrAS) [µl]	V (HMDS) [µl]	m(Chol-SiH) [mg]	Sol-Anteil [%]	x_{LM}
N1	500	5	0	100	-*)
N2,5	500	11	0	34,4	79
N3	500	15	0	31,7	73
N3,5	500	16	0	30,4	77
N5	500	21	0	11,9	63
N10	500	42	0	6,5	47
N2,5-25	400	8,5	668,0	100	-*)
N2,5-50	250	5	839,5	100	-*)

*) Lösliche Proben.

Nach vollständigem Umsatz der Si-H-Gruppen war die Probe N1 weiterhin löslich. Erst mit einem Anteil von 2,5% AA wurden Netzwerke erhalten. Bei Zugabe des Cholesteryl-undecenylether-dimethylsilan als Funktionalisierungsreagenz AX konnte keine Vernetzung beobachtet werden. Eine mögliche Erklärung ist, dass durch sterische Hinderung die intramolekulare der intermolekularen Vernetzung bevorzugt ist.
Die vernetzten Polymere wurden auf ihren Sol-Anteil, ihren Quellungsgrad und thermisch untersucht. Sol-Anteil und Quellungsgrad erwiesen sich als umgekehrt proportional zum Anteil der AA-Komponente (siehe Abbildung 6.3).

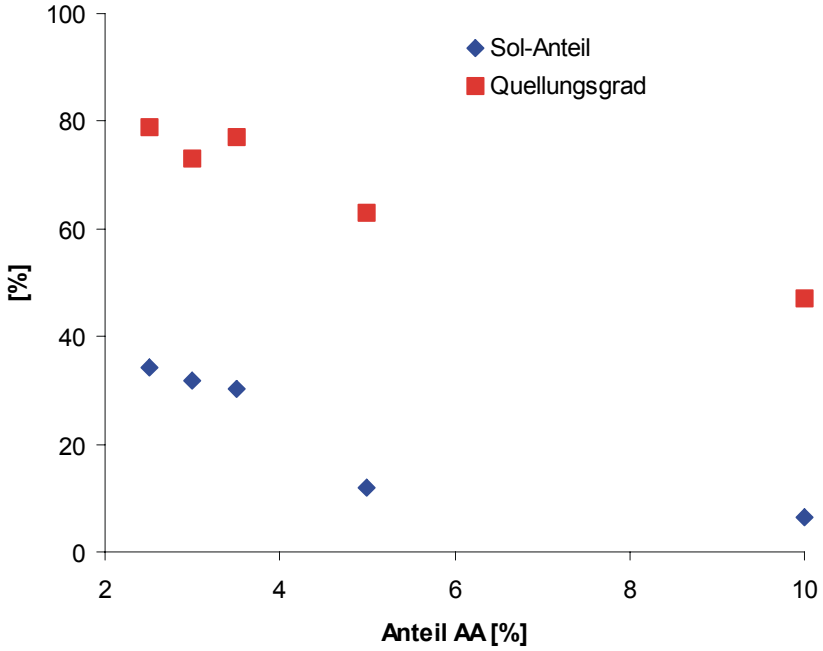

Abbildung 6.3: Sol-Anteil und Quellungsgrad in Abhängigkeit des Anteils an AA.

Die thermische Analyse mittels DSC konnte erst ab 10% AA-Monomer einen Einfluss auf die Glasübergangstemperatur detektieren. Durch die ausreichend große Netzwerkdichte wird die Kettenbeweglichkeit erniedrigt und damit die Glasübergangstemperatur erhöht.

Die Synthese von polymeren Netzwerken auf der Basis hyperverzweigter Polymere durch eine einstufige Copolymerisation von AB_3- und AA-Comonomeren konnte damit als neues Syntheseprinzip vorgestellt werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

7.1.1 Kontrollierte Synthese hyperverzweigter Polymere

Die Synthese hyperverzweigter Polymere durch die Polymerisation von AB_m-Monomeren wurde erstmals 1952[58] beschrieben und wird seit den 1990er Jahren intensiv erforscht. Theoretische Arbeiten zum Polymerisationsgrad und zur Molmassenverteilung[137] wurden unter Vernachlässigung von Ringbildungsreaktionen erstellt. Dabei stellt gerade die Zyklisierung[64,65] die Hauptreaktion dar, wodurch die Molmasse bei der Homopolymerisation von AB_m-Monomeren unkontrollierbar wird. Zur gezielten Beeinflussung der Molmasse wurde von Kricheldorf[62] 1994 die Copolymerisation von AB_m-Monomeren und B_f-Kernen eingesetzt. Durch den Einsatz eines Kernmoleküls B_f kann jedoch die Molmasse nicht beeinflusst werden, da wiederum die Ringbildung neue Kernmoleküle generiert. Zudem ist der Umsatz der B-Gruppen bei der Polymerisation von AB_m-Monomeren statistisch auf $1/m$ beschränkt[63,84]. Erst das Konzept der langsamen Monomerzugabe[69] ermöglichte eine Kontrolle der Molmasse bei der Polymerisation von AB_m-Monomeren.

Ziel dieser Arbeit war die Umsetzung des Synthesekonzepts der langsamen Monomerzugabe auf die Carbosilan-Chemie unter Verwendung polyfunktioneller Kernmoleküle.

7.1.2 Langsame Monomerzugabe / lebende Polyaddition

Die Kontrolle der Molmasse bei der Polymerisation von AB_m-Monomeren ermöglicht die langsame Monomerzugabe[69] zu B_f-Kernmolekülen. Das Konzept sieht die Zugabe eines schnell und irreversibel reagierenden Monomers in infinitesimal kleinen Mengen vor. Die erneute Zugabe erfolgt erst nach vollständigem Umsatz der bereits zugegebenen Monomeren. In diesem Fall nimmt der Kern die Rolle eines Startmoleküls ein (kein kinetischer Starter). Die Kinetik lässt sich nun als Kettenwachstumsreaktion beschreiben, deren Geschwindigkeitskonstante von der Monomerzugabe bestimmt wird. Die Ringbildung kann für eine ideale

Polymerisation ausgeschlossen werden. Im Gegensatz zur AB_m-Polymerisation in Masse wird ein vollständiger Umsatz aller B-Gruppen des Kernmoleküls B_f bei großem Polymerisationsgrad erreicht[63].

Langsame Monomerzugabe kann als lebende[1] Polyaddition bezeichnet werden, da folgende Kriterien erfüllt sind: (i) die Kinetik lässt sich mit einem Kettenwachstumsmechanismus beschreiben; (ii) Abbruchs- und Übertragungsreaktionen können bei irreversiblen Polyadditionen ausgeschlossen werden; (iii) der Polymerisationsgrad wird bestimmt über das Verhältnis Monomer zu Kern und steigt damit bei gleichmäßiger Monomerzugabe linear mit dem Umsatz; (iv) die Synthese von Blockcopolymer-analogen Sternpolymeren mit hyperverzweigtem Kern wurde von Sunder et al.[89] publiziert und schließlich (v) konnten die für lebend synthetisierte Polymere typischen engen Molmassenverteilungen[150] durch langsame Monomerzugaben erzielt werden. Folglich wird die langsame Monomerzugabe als lebende Polyaddition bezeichnet.

Die Rolle des Kerns bei der lebenden Polyaddition ist nicht allein die eines Startmoleküls. Die Art des Kerns nimmt außerdem Einfluss auf die Polydispersität der erhaltenen Polymere. Hanselmann[69] und Müller[60] leiteten unabhängig voneinander den Einfluss der Anzahl der B-Gruppen des Kerns *f* bei der lebenden Polyaddition auf die Uneinheitlichkeit nach Gleichung 7.1 ab:

$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{1}{f} \tag{7.1}$$

Folglich sollte die Verwendung polyfunktioneller Kernmoleküle zu engverteilten hyperverzweigten Polymeren mit definierter Molmasse führen.

7.1.3 Hyperverzweigte Carbosilane mittels lebender Polyaddition

Für die Umsetzung des Konzepts der lebenden Polyaddition ist eine schnelle quantitative Reaktion zwingend. Deshalb wurden kinetische Vorversuche durchgeführt, um das Monomer Katalysator-System mit der größten Geschwindigkeitskonstante zu ermitteln. Der Kinetik lagen theoretische Berechnungen von Lee et al.[153] zugrunde. MDUS und Pt(VS) konnten als Monomer und Katalysator mit einer um drei Größenordnungen größeren Geschwindigkeitskonstanten ermittelt werden. Schließlich wurden die Synthesebedingungen erarbeitet. Die Zutropfrate konnte mittels eine Kanüle mit 100µm Innendurchmesser und 10cm Länge kontrolliert werden.

Als Kernmolekül bietet sich Poly(1.2-butadien)[154] an. Die in Tabelle 7.1 aufgelisteten Polymere wurden von Pedro Figueiredo[155] zur Verfügung gestellt.

Tabelle 7.1: Verwendete Poly(1.2-butadien)-Kernmoleküle.

Probe	M_n [g/mol]	U	f
PB23	1330	0,11	23
PB32	1790	0,13	32
PB77	4200	0,04	77
PB208	11270	0,02	208

Die Synthese ist in dem Schema in Abbildung 7.1 gezeigt. Das Zugeben infinitesimal kleiner Monomermengen ist durch die Vielzahl an Reaktionspfeilen angedeutet.

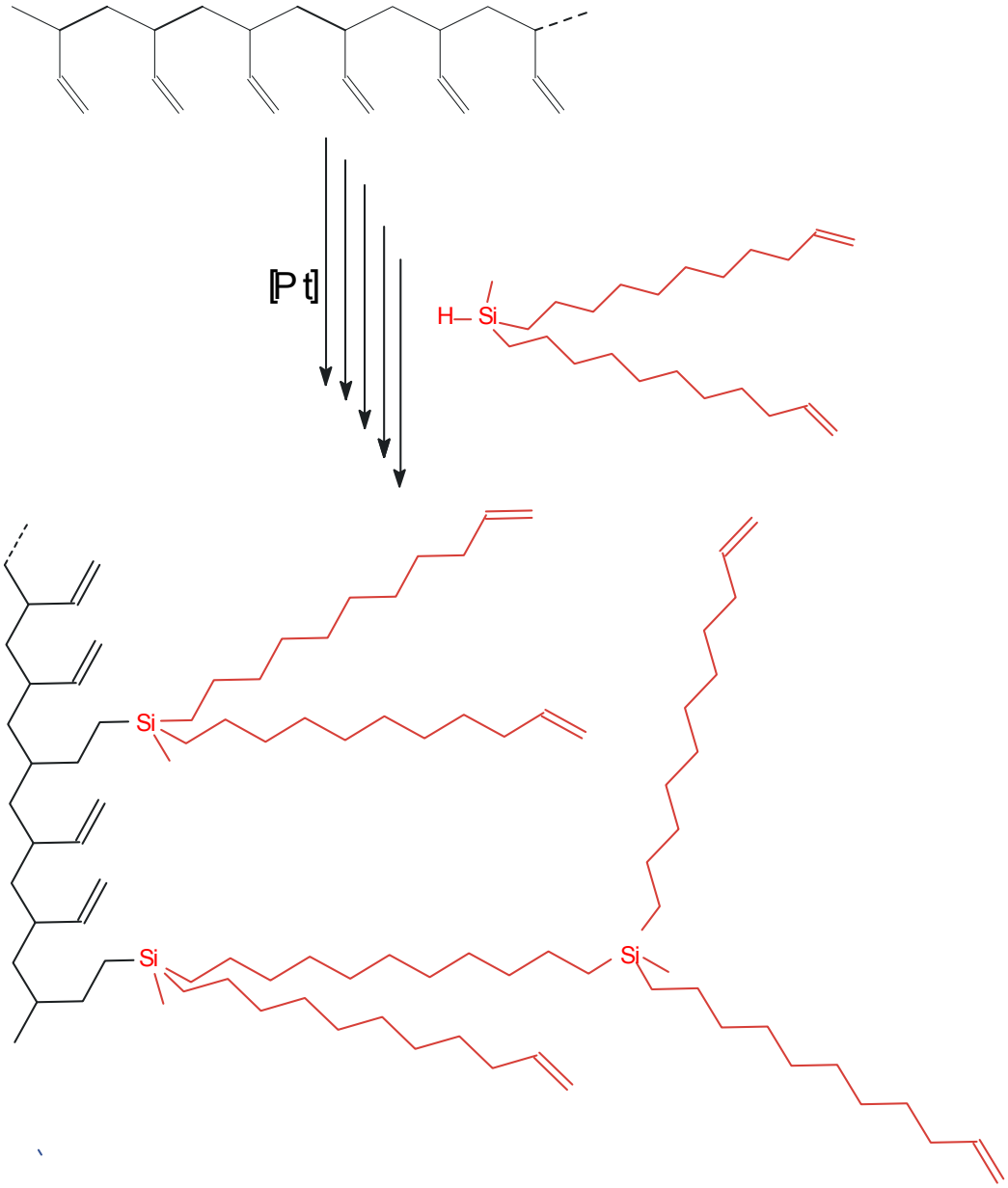

Abbildung 7.1: Synthese hyperverzweigter Polymere mit der lebenden Polyaddition.

Tabelle 7.2 umfasst sowohl die Daten der Synthese, als auch die Ergebnisse der Charakterisierung (NMR und GPC) der hyperverzweigten Polymere.

Die Molmassen von den ^{1}H-NMR- und den GPC-Messungen stimmen recht gut mit den theoretischen Massen überein. Die großen hyperverzweigten Polymere werden durch die GPC in ihrer Molmasse unterschätzt, da die Eichung mit linearen Standardpolymeren besonders bei großer Verzweigung ihre Gültigkeit verliert. Die Synthesen unter Verwendung eines Kerns mit f=23 (PB1.1 und PB3.1) zeigen nicht nur die größten Werte in der Uneinheitlichkeit, sondern auch in der Molmasse erhebliche Abweichungen zur theoretischen Masse. Folglich muss ein Mindestmaß (f>30) an funktionellen B-Gruppen am Kern vorhanden sein, um eine Kontrolle der Molmasse zu erreichen.

Tabelle 7.2: Hyperverzweigte Polymere durch lebende Polyaddition von MDUS mit 1.2-PB-Kernen.

Probe	**Kern**	**$m_{(Kern)}$ [mg]**	**$V_{(MDUS)}$ [ml]**	**$M_{Theorie}$ [g/mol]**	**M_{NMR} [g/mol]**	**M_{GPC} [g/mol]**	**U Theorie**	**U GPC**	**p_f Theorie**	**p_f NMR**
PB1.1	PB23	102,7	1	12200	6150	3260	1,04	1,4	56	29
PB1.2	PB32	100,6	1	17400	17800	25600	1,03	0,7	58	17
PB1.3	PB77	105,7	1	40300	31600	26850	1,01	0,3	56	10
PB1.4	PB208	104,8	1	142500	94120	55820	1,005	0,1	65	19
PB2.1	PB208	101,5	0,1	21300	21300	18780	1,005	0,07	13	9
PB2.2	PB208	103,9	0,2	30900	37900	27040	1,005	0,08	21	14
PB2.3	PB208	102,4	0,5	61100	56600	38040	1,005	0,08	41	16
PB2.4	PB208	104,8	1	142500	94120	55820	1,005	0,10	65	19
PB3.1	PB23	104,0	1,98	23000	n.b.	4660	1,04	3,3	73	n.b.
PB3.2	PB32	100,7	0,9	16000	14800	22500	1,03	0,4	56	18
PB3.3	PB77	104,6	0,3	16000	16200	11700	1,01	0,3	30	18
PB3.4	PB208	102,8	0,1	20000	20800	20680	1,005	0,1	12	8

Man erkennt, dass die Uneinheitlichkeit mit zunehmendem f abnimmt. Zwar sind die gemessenen Uneinheitlichkeiten deutlich größer als die nach der Theorie berechneten, dennoch wird die Tendenz deutlich.

Ebenso richtet sich der Umsatz der Kerngruppen p_f nach den Werten der Theorie. Da die Theorie jedoch keine sterischen und elektronischen Effekte berücksichtigt, sind die gemessenen Werte kleiner als theoretisch berechnet.

Die lebende Polyaddition von AB_2-Monomeren zu B_f-Kernen konnte somit für hyperverzweigte Carbosilane erfolgreich realisiert werden. Die theoretische Berechnungen konnten dabei experimentell in ihrer Tendenz bestätigt werden.

Das Syntheseprinzip der lebenden Polyaddition lässt sich nun nutzen, um mit den linearen-*block*-hyperverzweigten Copolymeren eine neue Polymerarchitektur zu verwirklichen.

7.1.4 Synthese von linearen-*block*-hyperverzweigten Copolymeren

Zur Synthese von linearen-*block*-hyperverzweigten Copolymeren wird in der lebenden Polyaddition ein Blockcopolymer-Precursor als Kernmolekül eingesetzt. PS-*b*-1.2-PB wurde als Kern vom A-*b*-B_f-Typ eingesetzt um diese neue Polymerarchitektur darzustellen. Die Kernmoleküle sind in Tabelle 7.3 vorgestellt.

Tabelle 7.3: Blockcopolymer-Kerne vom A-b-B_f-Typ (PS-b-1.2PB).

Probe	M_n [g/mol]	U	f
PSPB1.0	29700	0,03	60
PSPB2.0	60100	0,02	67
PSPB3.0	29400	0,08	132
PSPB4.0	36400	0,07	205

Die Synthesebedingungen wurden von der lebenden Polyaddition zu 1.2-PB-Kernen übernommen. Das Schema in Abbildung 7.2 veranschaulicht die Synthese der linearen-*block*-hyperverzweigten Polymere.

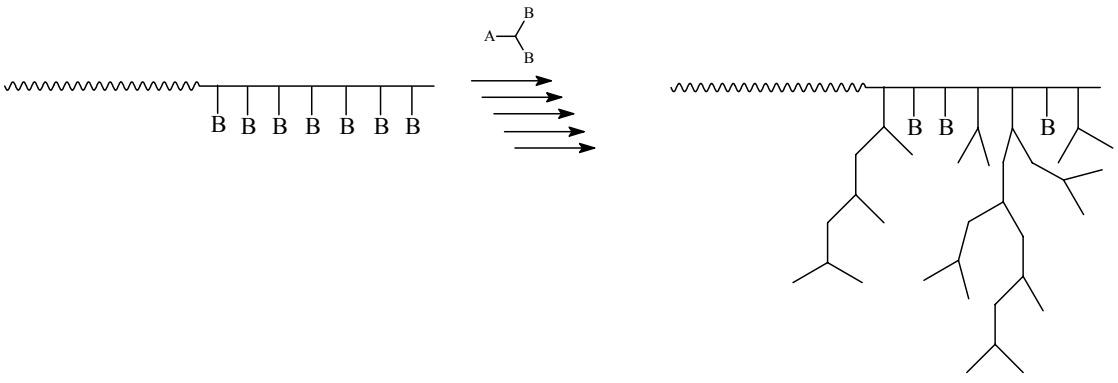

Abbildung 7.2: Langsame Monomerzugabe zur Synthese linearer-block-hyperverzweigter Polymere.

Tabelle 7.4 fasst die Synthese und die Charakterisierung der molekularen Eigenschaften der linearen-*block*-hyperverzweigten Polymere zusammen.

Tabelle 7.4: Synthese und molekulare Charakterisierung der linearen-block-hyperverzweigten Polymere.

Probe	$m_{(Kern)}$ [mg]	$V_{(MDUS)}$ [ml]	$M_{Theorie}$ [g/mol]	M_{NMR} [g/mol]	M_{GPC} [g/mol]	U
PSPB1.0	-	-	-	-	29800	0,02
PSPB1.1	200,4	0,1	43450	33400	36400	0,03
PSPB1.2	200,7	0,2	56750	36400	39500	0,05
PSPB1.3	200,5	0,5	97350	44000	45200	0,07
PSPB1.4	200,9	1	165250	-*)	-*)	-*)
PSPB2.0	-	-	-	-	61200	0,02
PSPB2.1	200,2	0,1	88500	63800	63900	0,03
PSPB2.2	205,5	0,2	115800	66800	66300	0,03
PSPB2.3	206,2	0,5	197700	80100	75900	0,03
PSPB2.4	213,8	1	333850	98800	88000	0,02
PSPB3.0	-	-	-	-	29600	0,02
PSPB3.1	204,1	0,1	42550	31800	32300	0,03
PSPB3.2	200,8	0,2	55500	37500	41500	0,08
PSPB3.3	203,6	0,5	94350	50600	50300	0,08
PSPB3.4	207,5	1	158750	-*)	-*)	-*)
PSPB4.0	-	-	-	-	38400	0,04
PSPB4.1	200,8	0,1	55200	47400	48600	0,03
PSPB4.2	200,7	0,2	72000	45800	48300	0,04
PSPB4.3	200,9	0,5	122050	60300	72100	0,15
PSPB4.4	200,4	1	205700	-*)	-*)	-*)

*) Proben waren nach der Synthese nicht mehr löslich.

Die Molmassen wurden mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie und GPC bestimmt. Die Molmassen sind in recht guter Übereinstimmung. Erst bei großen Molmassen unterschätzt die GPC die Molmasse, wie auch bei der lebenden Polyaddition zu den Homo-Polybutadienen.

Anhand der kleinen Molmassen der GPC- und NMR-Messungen im Vergleich mit den theoretischen Massen ist erkennbar, dass die lebende Polyaddition von MDUS zu dem Blockcopolymer-Precursor PS-*b*-1.2-PB nicht optimal verlief. Nur ca. 25% des Monomers wurden an das Kernmolekül angebunden. Die restlichen 75% des Monomers wurden als zyklische Nebenprodukte durch Umfällen der Proben abgetrennt. Der im Vergleich mit der

Verwendung von Homo-polybutadien als Kernmolekül deutlich geringere Umsatz kann vermutlich auf eine sterische Abschirmung des Polystyrol-Blocks zurückgeführt werden. Trotz der geringen Ausbeute wurden engverteilte Polymere erhalten, die einen linearen (PS) Block und einen hyperverzweigten (Carbosilan) Block aufweisen.

Die Polymere mit unterschiedlichen Blockverhältnissen wurden im Folgenden auf ihr Phasenverhalten hin untersucht.

7.1.5 Phasensegregation der linearen-*block*-hyperverzweigten Copolymere

Das Phasenverhalten von Blockcopolymeren ist abhängig von der Temperatur T, dem Volumenanteil der Komponenten $\phi(A)$ und der Verträglichkeit χ der Blöcke untereinander. Im Allgemeinen werden χ und T als konstant betrachtet. Typische Phasen linearer Blockcopolymere sind Kugeln ($\phi(A)$=10-20), Zylinder ($\phi(A)$=20-35) und Lamellen ($\phi(A)$=35-65)[160].

Ein weiterer Einfluss auf das Phasenverhalten übt die Architektur aus. So konnte Milner[162] für asymmetrische Sterne vom Typ A_nB_m eine Verschiebung der Phasengrenzen mit steigender Asymmetrie berechnen.

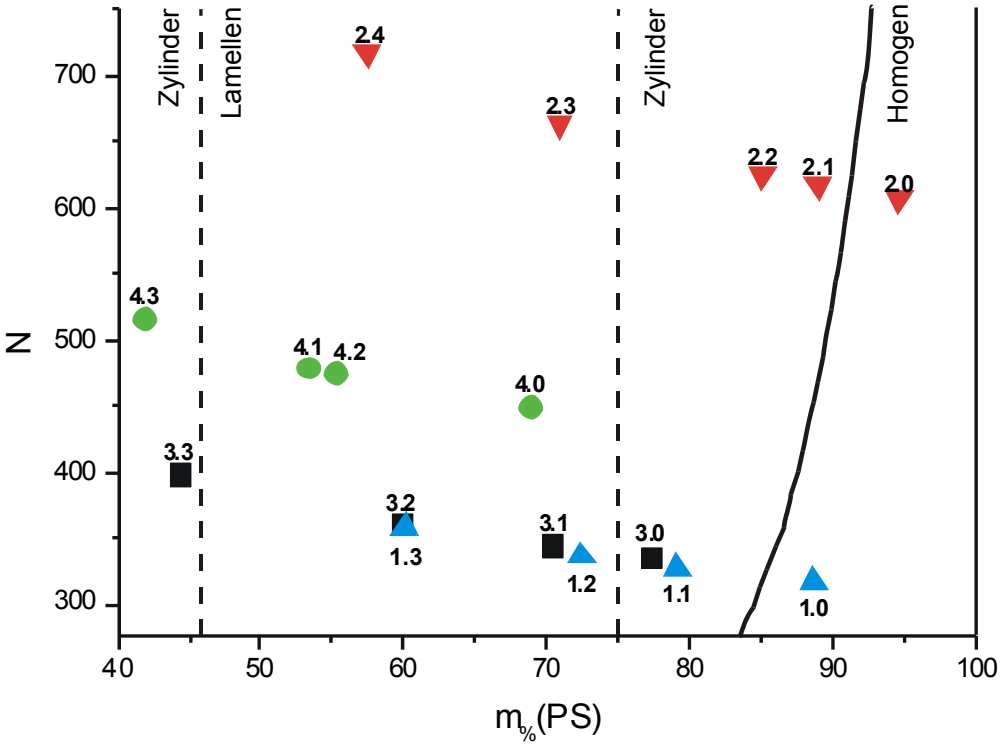

Abbildung 7.3: Phasendiagramm der linearen-block-hyperverzweigten Copolymere.

Die Blockcopolymere mit einem linearen und einem hyperverzweigten Block besitzen einen hohen Grad an Asymmetrie. Deshalb wurde das Phasenverhalten dieser neuen Polymer-Architektur mittels TEM, AFM und SAXS auf Unterschiede zu linearen Blocockpolymeren

untersucht. Die Ergebnisse der Morphologie-Bestimmung konnten zur Erstellung eines Phasendiagramms (Abbildung 7.3) genutzt werden.

Das Phasenverhalten dieser asymmetrischen Architektur weicht nur bei großem hyperverzweigten Anteil von dem der linearen Blockcopolymere ab. So konnte gezeigt werden, das die lamellare Morphologie bereits bei einem Anteil von 44% an PS nicht mehr stabil ist und eine Zylinder-Morphologie bevorzugt wird. In Abbildung 7.4 sind die TEM- und AFM-Bilder mit der SAXS-Streukurve der Probe PSPB3.3 ($m_{\%}(PS)$=44) gezeigt.

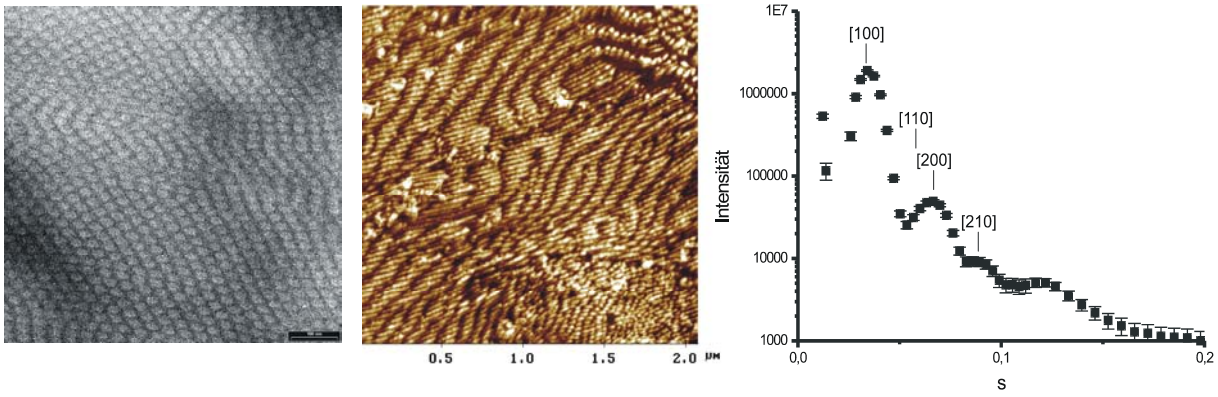

Abbildung 7.4: Ergebnisse der TEM-, AFM- und SAXS-Untersuchungen der Probe PSPB3.3 mit $m_{\%}(PS)$=44.

Man erkennt die Zylinder-Morphologie in den mikroskopischen Aufnahmen. Die Röntgenstreuung lässt ebenfalls eine Zylinder-Morphologie erkennen. Der stark ausgeprägte [200]-Reflex konnte jedoch nicht mit einem hexagonalen Zylinder-Gitter angefittet werden.

Zusammenfassend kann man schließen, dass die linear-*block*-hyperverzweigten Copolymere bei großem hyperverzweigtem Block abweichendes Verhalten zu dem Phasenverhalten linearer Blockcopolymere zeigen.

7.1.6 Synthese funktionalisierter hyperverzweigter Polymere

Die Funktionalisierung durch Copolymerisation von AB_m- mit AX-Monomeren stellt, neben der Copolymerisation mit B_f-Kernmolekülen, eine neue Variante bei der Synthese hyperverzweigter Polymere dar. Für m=1 fungiert AX als Abbruchsreagenz, das den Polymerisationsgrad gemäß der modifizierten Carothers-Gleichung[175] (vgl. Kapitel 5.4.1; Gleichung 5.1) drastisch reduziert. Ist m>1 so stellt AX erst dann ein Abbruchsreagenz dar, wenn der molare Anteil an AX m-1 überschreitet[176]. Die Folge aus der Theorie ist, dass eine 1:1 Mischung aus AB_2 und AX bei unverändertem Polymerisationsgrad zu vollständig funktionalisierten hyperverzweigten Polymeren führt.

Die Copolymerisation von AB_m-Monomeren mit Funktionalisierungsreagenzien sollte im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden.

7.1.7 Synthese flüssigkristalliner hyperverzweigter Polymere

Die Copolymerisation von AB_m-Monomeren und AX-Monomeren ist ein allgemeines Prinzip zur Darstellung funktionalisierter hyperverzweigter Polymere in nur einem Syntheseschritt[135]. Die übliche Methode zur Darstellung funktionalisierter hyperverzweigter Polymere ist die polymeranaloge Umsetzung[88,173,174]. Ein vorgebildetes hyperverzweigtes Gerüstpolymer wird dazu in einem zweiten Schritt funktionalisiert. Die beiden Syntheserouten sind in Abbildung 7.5 vorgestellt.

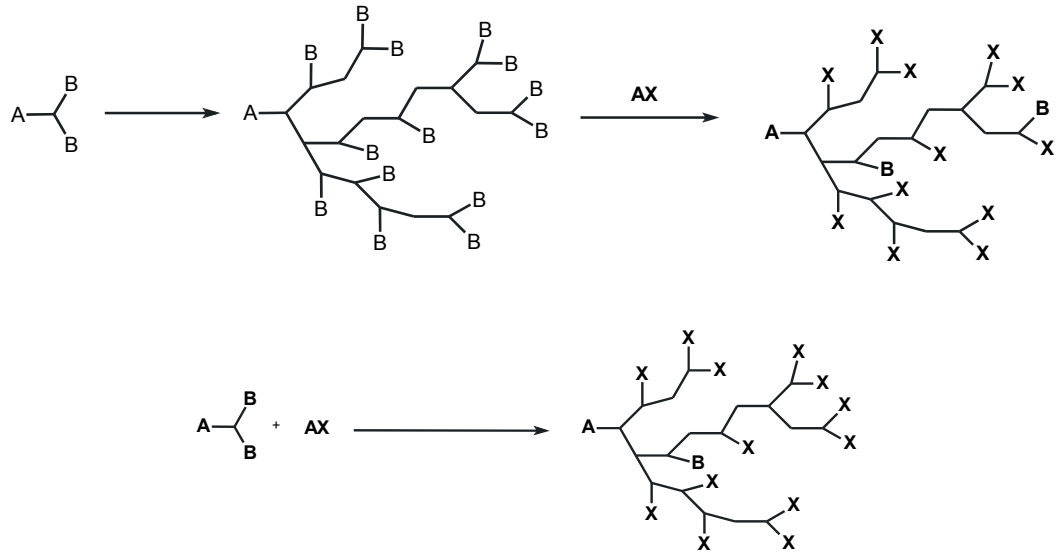

Abbildung 7.5: Schema der unterschiedlichen Syntheserouten zur Darstellung funktionalisierter hyperverzweigter Polymere; oben: polymeranalog; unten: Copolymerisation.

In dieser Arbeit wurde als X-Gruppe ein Cholesteryl-Rest gewählt, um hyperverzweigte Polymere mit flüssigkristallinen Eigenschaften zu erhalten. Die Monomere Cholesteryl-undecylether-dimethylsilan (AX) und MDUS (AB_2) wurden in Masse durch Zugabe von Pt(VS) als Katalysator polymerisiert. Die Bezeichnung PD(%AX) (Poly(Diallylmethylsilan)) kennzeichnet die Polymere, die polymeranalog funktionalisiert wurden; die Bezeichnung D(%AX) beschreibt die Polymere der Copolymerisation. Synthetisiert wurden auf beiden Syntheserouten hyperverzweigte Polymere mit unterschiedlichem Funktionalisierungsgrad *F*. Die Polymerisation von Allylsilan-Monomeren erlaubt eine Bestimmung des Verzweigungsgrades mittels ^{29}Si-NMR-Spektroskopie. Theoretisch und experimentell konnte gezeigt werden, dass der Verzweigungsgrad *DB* linear mit dem Funktionalisierungsgrad *F* ansteigt.

Tabelle 7.5 umfasst neben der Synthese auch die Ergebnisse der Charakterisierung aller dargestellten Polymere. Die Charakterisierung umfasste neben NMR und GPC auch Polarisationsmikroskopie, DSC und WAXS.

Tabelle 7.5: Funktionalisierte hyperverzweigte Polymere.

Probe	$m(AB_2)$ [mg]	m(AX) [mg]	AX [%]	M_n [g/mol]	U	F	T_g [°C]	T_{si} [°C]	Phase	WAXS d_{MM}	WAXS d_{SS}
PD25	100	123	25	5300	9,1	20	-60	0	sm. A	n.b.	n.b.
PD50	100	237	50	-*)	-*)	40	-33	34	sm. A	n.b.	n.b.
PD75	100	362	75	-*)	-*)	-*)	-*)	-*)	-*)	-*)	-*)
PD100	100	478	100	-*)	-*)	-*)	-*)	-*)	-*)	-*)	-*)
PD130	100	618	130	3500	9,1	90	-16	61	sm. A	5,2	44
D0	1530	0	0	1600	4,1	0	-83	-	-	-	-
D25	100	118	25	-*)	-*)	-*)	-*)	-*)	-*)	-*)	-*)
D30	100	143	30	5700	3,4	30	-39	14	sm. A	n.b.	n.b.
D50	100	238	50	5000	9,2	50	-31	32	sm. A	n.b.	n.b.
D90	100	427	90	6600	5,0	90	-10	63	sm. A	5,1	43,1
D100	100	473	100	5300	11,8	100	-7	70	sm. A	n.b.	n.b.

*) Nicht lösliche Proben.

Man kann aus den Ergebnissen schließen, dass die Copolymerisation der polymeranalogen Funktionalisierung vorzuziehen ist, da die Copolymerisation von AB_2 und AX (i) eine Einstellung des Funktionalisierungsgrades *F* durch die Einwaage; (ii) vollständige Funktionalisierung und (iii) nur einen Syntheseschritt ermöglicht.

Die Molmassen und deren Verteilung war bei beiden Methoden vergleichbar. Die breiten Molmassenverteilungen dieser Polymere im Unterschied zu den lebend synthetisierten Polymeren ist typisch für die Synthese in Masse. In ihrem Mesophasen-Verhalten unterschieden sich die Polymere beider Syntheserouten nicht. Durch Fraktionierung einer Probe konnte sichergestellt werden, dass die beobachteten Phänomene nicht vom Polymerisationsgrad abhängen, sondern Polymereffekte darstellen.

7.1.8 Synthese von Netzwerken auf der Basis hyperverzweigter Polymere

Das Prinzip der Copolymerisation wurde schließlich zur gezielten Einführung von Vernetzungspunkten erweitert. Dazu wurde als Comonomer und Vernetzer das Monomer Hexamethyldisiloxan vom AA-Typ verwendet. Als verzweigendes Monomer wurde Triallylsilan

(TrAS) verwendet. Für die Netzwerke wurde das AB_3-Monomere dem DAMS vorgezogen, um eine größere zur Vernetzung fähige Anzahl an B-Gruppen zu erzielen. Schematisch ist die Vernetzungsreaktion in Abbildung 7.6 dargestellt.

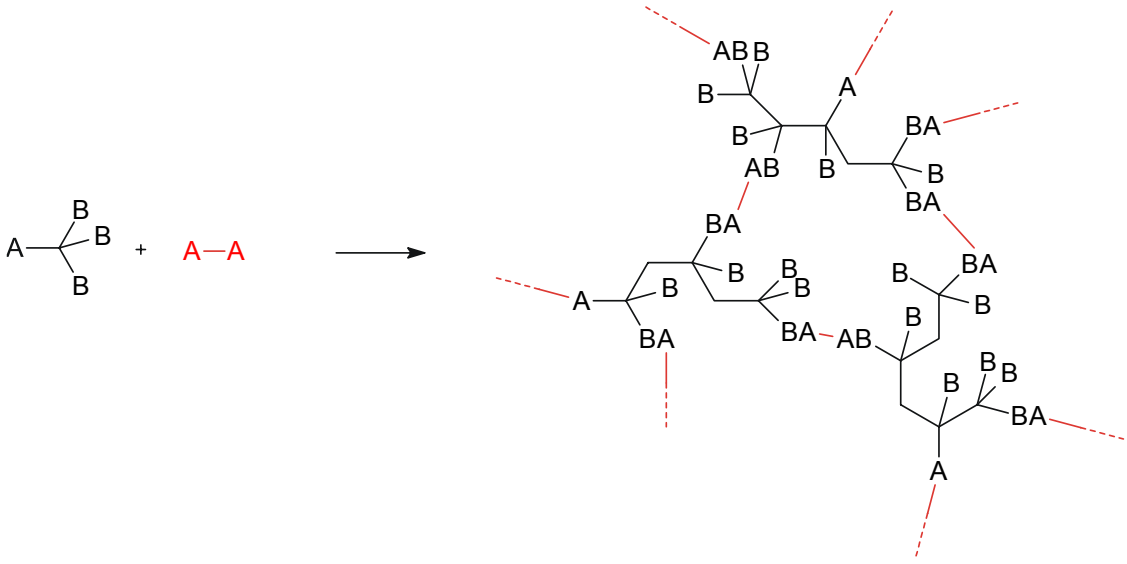

Abbildung 7.6: Reaktionsschema zur Bildung von Netzwerken auf der Basis hyperverzweigter Polymere durch Copolymerisation von AB_3- und AA-Comonomeren.

Zudem liegt es nahe, durch die Copolymerisation von AB_3-, AA- und AX-Monomeren funktionalisierte Netzwerke in einem Syntheseschritt darzustellen. Die Charakterisierung aller vernetzten Proben wurde auf die thermische Analyse, den Sol-Anteil und den Quellungsgrad beschränkt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.6 zusammengestellt.

Tabelle 7.6: Synthese von Netzwerken auf der Basis hyperverzweigter Polymere.

Probe	**V(AB_3)** [µl]	**V(AA)** [µl]	**m(AX)** [mg]	**Zustand**	**T_g** [°C]	**Sol-Anteil** [gew.%]	**x_{LM}**
N1	500	5	0	flüssig	-85	100	-
N2,5	500	11	0	elastisch	-81	34,4	79
N3	500	15	0	fest	-80	31,7	73
N3,5	500	16	0	spröde	-81	30,4	77
N5	500	21	0	spröde	-80	11,9	63
N10	500	42	0	spröde	-73	6,5	47
N2,5-25	400	8,5	668,0	flüssig	n.b.	100	-
N2,5-50	250	5	839,5	flüssig	n.b.	100	-

Ein Anteil von 1% an AA reicht nicht zur Vernetzung aus. Eine Vernetzung der Polymere mit Funktionalisierungsreagenz AX konnten ebenfalls nicht gefunden werden. Selbst nach einer Zugabe von weiteren 7,5% AA konnte keine Vernetzung beobachtet werden. Eine mögliche Erklärung ist, dass die voluminösen Cholesteryl-Einheiten zu einer sterischen Abschirmung führen, sodass die intramolekulare über die intermolekularen Vernetzung dominiert.
Die vernetzten Polymere zeigten den erwarteten Zusammenhang zwischen dem Anteil des Vernetzers und dem Sol-Anteil. Mit steigendem Anteil an AA nimmt der Sol-Anteil ab. Ebenso nimmt der Quellungsgrad, gemessen als Lösungsmittelanteil x_{LM}, mit steigendem Anteil am Vernetzer AA ab. Die thermische Analyse zeigte erst bei einem Anteil an AA von 10% eine Abnahme der Kettenbeweglichkeit in Form einer erhöhten Glasübergangstemperatur.
Abschließend ist feststellbar, dass die Herstellung von Netzwerken auf der Basis hyperverzweigter Polymere durch eine einstufige Synthese aus AB_3- und AA-Monomeren gelang. Die Netzwerkdichte ließ sich über das Verhältnis der Comonomere einstellen.

7.2 Ausblick

In dieser Arbeit wurden hyperverzweigte Polymere mit definierter Molmasse und enger Molmassenverteilung synthetisiert. Dazu wurde die lebende Polyaddition für Carbosilan-Monomere verwirklicht. Theoretische Vorarbeiten wurden experimentell umgesetzt und überprüft. Die Erkenntnisse wurden zur Synthese einer neuen, engverteilten Blockcopolymer-Architektur, der linearen-*block*-hyperverzweigten Copolymere, genutzt. Das Phasenverhalten dieser Blockcopolymere konnte ermittelt werden. Durch die Synthese dieser neuen Blockcopolymer-Klasse in größerem Maßstab könnten, neben mechanischen Untersuchungen, auch Folgereaktionen untersucht werden.
Ein weiteres Thema dieser Arbeit beschäftigte sich mit der Funktionalisierung hyperverzweigter Polymere durch Copolymerisation von AB_m- und AX-Comonomeren. Durch das Verhältnis der Comonomere konnte der Funktionalisierungsgrad variiert, vollständiger Umsatz aller Endgruppen mittels Copolymerisation (im Gegensatz zur polymeranalogen Funktionalisierung) erreicht werden. Die Polymere weisen jedoch breite Molekulargewichtsverteilungen auf. Gelingt künftig die Copolymerisation von AB_m-Monomeren mit AX-Comonomeren in der lebenden Synthese mittels der Zugabestrategie, so kann man engverteilte funktionalisierte, hyperverzweigte Polymere mit definierter Molmasse erwarten.

8 Anhang: Aufbau einer präp. GPC- und HPLC-Anlage

Die Synthese hyperverzweigter Polymere mittels lebender Polyaddition erfolgte trotz vieler in dieser Arbeit erwähnter und diskutierter Optimierungsversuche nicht ohne die Bildung zyklischer Nebenprodukte. Die Abtrennung dieser Nebenprodukt stellte eine wichtige Aufgabe dar, um eine aussagekräftige Charakterisierung der Polymere insbesonders im Hinblick auf Mikrophasen-segregierte Überstrukturen zu gewährleisten. Außerdem war es unerlässlich, im Falle der cholesteryl-modifizierten hyperverzweigten Polymere eine vollständige Abtrennung aller niedermolekularen Verunreinigungen sicherzustellen, da die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen stark von Verunreinigungen beeinflusst wird. Deshalb wurde zur Aufreinigung hyperverzweigter Polymere eine präparative GPC genutzt.

Die präparative GPC stellt eine hervorragende Methode dar, niedermolekulare Verbindungen abzutrennen. Eine Anlage zur Trennung von Polymerproben bis zu 150mg wurde im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut. Die Anlage wurde mit präparativen HPLC-Säulen erweitert. Die Anlage wurde variabel in der Lösungsmittelwahl gestaltet, sodass schließlich folgende Säulen verwendet werden konnten: eine GPC-Säule MZ-Gel SD *plus,* 250x40mm, 10E3Å, 10µm, THF; eine GPC-Säule MZ-Gel SD *plus,* 250x30mm, 10E3Å, 10µm, DMF; eine GPC-Säule MZ-Gel SD *plus,* 250x30mm, 10E3Å, 10µm, Methanol; eine HPLC-Säule Kromasil C18 (*reverse phase*), 250x30mm, 10µm und eine HPLC-Säule LiChrospher 100 Diol-modifiziert (*normal phase*) 250x30mm, 5µm. Die Säulen lassen sich über ein Umschaltventil auswählen. Ein RI- und ein UV-Detektor standen zur Datenaufzeichnung zur Verfügung. Zudem wurde die Anlage mit einem Fraktionssammler mit Peakdetektor ausgestattet.

Durch Aufsprühen des Eluats auf einen Träger konnte das Eluat mittels MALDI-TOF-MS oder wahlweise IR-Spektroskopie untersucht, und die für die MALDI-TOF-MS benötigte Matrix zudosiert werden.

Die Anlage stand für Service-Messungen den Institutsangehörigen zur Verfügung. Der Aufbau dieser Anlage ist in Abbildung 8.1 schematische dargestellt.

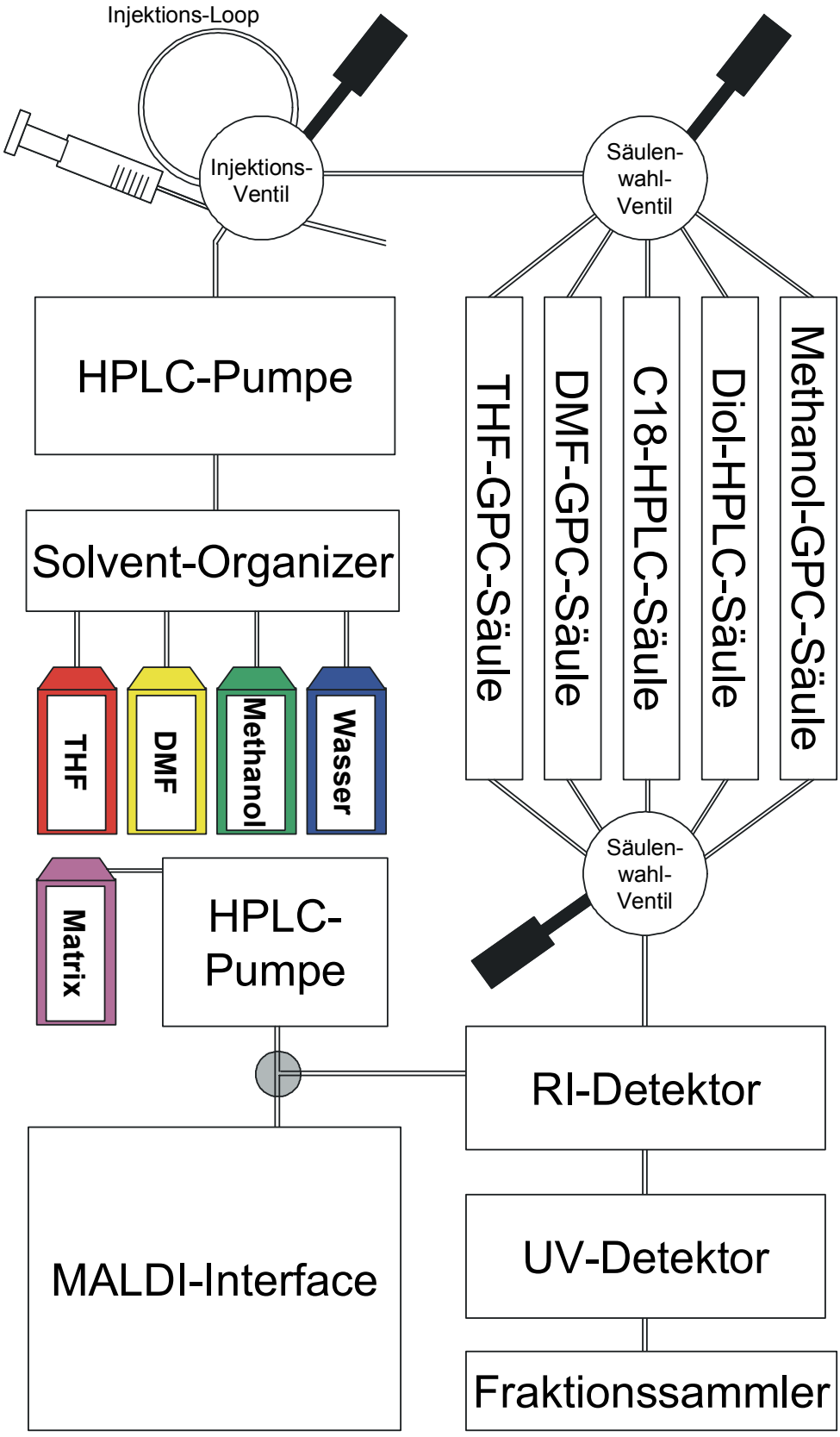

Abbildung 8.1: Schematischer Aufbau der gekoppelten GPC- und HPLC-Anlage mit RI- und UV-Detektor, Fraktionssammler, Peakdetektor und MALDI-TOF-MS-Interface.

9 Experimenteller Teil

9.1 Allgemeine Reaktionsbedingungen

9.1.1 Verwendete Chemikalien

Dichlormethylsilan wurde von ABCR, Trichlorsilan von Aldrich bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Die Bromide von Aldrich (Allylbromid und Undecenylbromid) wurden ohne weitere Aufreinigung direkt umgesetzt. Von Merck sind die Chemikalien Cholesterin, Hexamethyldisiloxan, Thionylchlorid, sowie Natriumhydrid und Lithiumaluminiumhydrid bezogen worden. Undecenol von der Firma Flucka wurde ohne Reinigungsschritte verwendet.

Die Homo-Polybutadiene wurden von Petro Figueiredo, die Polystyrol-*block*-Polybutadien Proben von Steffen Geppert, beide aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. Gronski zur Verfügung gestellt und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Die Lösungsmittel Diethylether, Tetrahydrofuran, n-Pentan und Decahydronaphthalin wurden über Natrium absolutiert. Toluol wurde mit konzentrierter Schwefelsäure thiophenfrei geschüttelt und anschließend über Natrium absolutiert.

Die verwendeten Katalysatoren Pt(VS) und das Zeise-Dimer wurden von ABCR bezogen; $Pt(COD)Cl_2$ von Aldrich.

9.1.2 Apparaturen

Alle Apparaturen für die Chemie unter Schutzgas wurden gereinigt, mit Aceton ausgespült, bei 120°C getrocknet und heiß unter Einleitung von Argon aufgebaut. Die Apparaturen wurden im Vakuum ausgeheizt und schließlich wieder mit Argon belüftet. Die Zugabe der Reagenzien erfolgte im Argongegenstrom. Die Apparaturen wurden mit einem Luftballon gegen Überdruck geschützt. Die Schliffverbindungen wurden bei den Arbeiten mit Chlorsilanen mit Teflon-Schliffmanschetten gedichtet, um eine Reaktion der Chlorsilane mit

Schlifffett zu vermeiden. Auch bei der langsamen Monomerzugabe wurde Schlifffett vermieden, um eine Anreicherung von Schlifffett in der Probe zu vermeiden.
Alle anderen Apparaturen wurden nach der Reinigung mit Aceton ausgespült und bei 120°C getrocknet.

9.2 Synthese der Monomere

Die Darstellung der Monomere erfolgte durch eine Standard-Grignard-Reaktion. Im Folgenden ist die Synthese von Diallylmethylsilan, Triallylsilan und Methyldiundecenylsilan dargestellt.

9.2.1 Synthese von Diallylmethylsilan (DAMS)

Die Synthese von Diallylmethylsilan erfolgte gemäß einer Vorschrift von Drohmann et al.[83]. Ein 1000ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurde mit 120g (5,0mol) Magnesium-Drehspänen befüllt, ausgeheizt und mit Argon belüftet. Nach der Zugabe von 500ml abs. Diethylether und der Zugabe eines Iod-Körnchen wurde auf 0°C abgekühlt. 80ml (112g; 0,93mol) Allylbromid wurde in 100ml abs. Diethylether gelöst und unter heftigem Rühren innerhalb von 4 Stunden zugetropft. Das Reaktionsgemisch zeigte die für die Grignard-Reaktion typische Eintrübung. Nach vollständiger Zugabe wurde auf Raumtemperatur erwärmt. Zur Abtrennung des überschüssigen Magnesiums wurde die Allylmagnesiumbromid-Lösung über eine Transfernadel in einen ausgeheizten 1000ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter überführt. Eine Lösung von 20ml (26,8g; 0,23mol) Dichlormethylsilan in 20ml abs. Diethylether wurde, sodass der Diethylether gelinde siedete, zu der Allylmagnesiumbromid-Lösung zugegeben. Nach etwa 2 Stunden war die Chlorsilan-Lösung vollständig zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionslösung über Nacht zum Rückfluss erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktion durch die Zugabe von 100ml halb konz. Schwefelsäure abgebrochen. Noch vorhandener Niederschlag wurde durch die Zugabe von Wasser gelöst. Die Phasen wurden im Scheidetrichter getrennt. Die etherische Phase wurde mit Wasser gewaschen, die wässrige Phasen vereinigt und 4 mal mit je 100ml Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Im Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt eingeengt und schließlich im Vakuum destilliert. Diallylmethylsilan wurde vor Licht geschützt aufbewahrt.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ=0 (t, 3H, SiC<u>H</u>$_3$); 1,4-1,6 (m, 4H, SiC<u>H</u>$_2$); 3,7 (m, 1H, Si<u>H</u>); 4,8-5,0 (dd, 4H, CH=C<u>H</u>$_2$); 5,6-5,8 (m, 2H, CH_2-C<u>H</u>=CH_2).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ=-7 (Si<u>C</u>H_3); 20 (Si<u>C</u>H_2); 114 (CH=<u>C</u>H_2); 134 (CH_2-<u>C</u>H=CH_2).

^{29}Si-NMR ($CDCl_3$): δ=-12 (H<u>Si</u>CH_3(<u></u>$CH_2CH=CH_2)_2$)

9.2.2 Synthese von Triallylsilan (TrAS)

Die Synthese von Triallylsilan erfolgte gemäß einer Vorschrift von Lach et al.[178]. Ein 1000ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurde mit 80g (3,3mol) Magnesium-Drehspänen befüllt, ausgeheizt und mit Argon belüftet. Nach der Zugabe von 400ml abs. Diethylether und der Zugabe eines Iod-Körnchen wurde auf 0°C abgekühlt. 80ml (111,86g; 0,93mol) Allylbromid wurde in 100ml abs. Diethylether gelöst und unter heftigem Rühren innerhalb von 4 Stunden zugetropft. Das Reaktionsgemisch zeigte die für die Grignard-Reaktion typische Eintrübung. Nach vollständiger Zugabe wurde auf Raumtemperatur erwärmt. Zur Abtrennung des überschüssigen Magnesiums wurde die Allylmagnesiumbromid-Lösung über eine Transfernadel in einen ausgeheizten 1000ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter überführt. Eine Lösung von 13ml (17,4g; 0,13mol) Trichlorsilan in 20ml abs. Diethylether wurde bis zum leichten Sieden des Ethers zu der Allylmagnesiumbromid-Lösung zugegeben. Nach etwa 2 Stunden war die Chlorsilan-Lösung vollständig zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionslösung über Nacht zum Rückfluss erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktion durch die Zugabe von 100ml halb konz. Schwefelsäure abgebrochen. Noch vorhandener Niederschlag wurde durch die Zugabe von Wasser gelöst. Die Phasen wurden im Scheidetrichter getrennt. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, die wässrige Phasen vereinigt und 4 mal mit je 100ml Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Im Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt eingeengt und schließlich im Vakuum destilliert (Sdp. 46-47°C). Es wurden 9,8g (0,064mol) Triallylsilan als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 50% (bezogen auf Trichlorsilan) erhalten. Triallylsilan wurde vor Licht geschützt aufbewahrt.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ=1,6 (dd, 6H, SiC<u>H</u>$_2$); 3,56 (m, 1H, Si<u>H</u>); 4,8 (dd, 6H, CH=C<u>H</u>$_2$); 5,8 (m, 3H, CH_2-C<u>H</u>=CH_2).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ=16,5 (Si<u>C</u>H_2); 112,5 (CH=<u>C</u>H_2); 133 (CH_2-<u>C</u>H=CH_2).

^{29}Si-NMR ($CDCl_3$): δ=-11 (H<u>Si</u>(<u></u>$CH_2CH=CH_2)_3$).

9.2.3 Synthese von Methyldiundecenylsilan (MDUS)

Die Synthese von Methyldiundecenylsilan erfolgte gemäß einer Vorschrift von Drohmann und Mitarbeiter [83].

9.2.3.1 Synthese von Undecenylchlorid

In ein 1000ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 250ml (1,25mol) Undecen-11-ol vorgelegt und dann 250ml (409,5g; 3,44mol) Thionylchlorid zugetropft. Nach vollständiger Zugabe des Thionylchlorids wurde die Reaktionsmischung für 4h zum Rückfluss erhitzt. Das überschüssige Thionylchlorid wurde abdestilliert. Das Rohprodukt wurde im Hochvakuum destilliert (Sdp. 77-80°C).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ=0,9-1,6 (m, 12H, -C<u>H</u>-); 1,77 (m, 2H, -C<u>H$_2$</u>CH$_2$Cl); 2,02 (m, 2H, -C<u>H$_2$</u>CH=CH$_2$); 3,5 (m, 2H, -C<u>H$_2$</u>Cl); 4,95 (m, 2H, CH$_2$CH=C<u>H$_2$</u>); 5,8 (m, 1H, CH$_2$C<u>H</u>=CH$_2$)

9.2.3.2 Synthese von Methyldiundecenylmagnesiumchlorid

Ein 1000ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurde mit 80g (3,33mol) Magnesium-Drehspänen befüllt, ausgeheizt und mit Argon belüftet. Nach der Zugabe von 400ml abs. Diethylether und der Zugabe eines Iod-Körnchen wurde auf 0°C abgekühlt. 100g (0,53mol) Undecenylchlorid wurde in 200ml abs. Diethylether gelöst und unter heftigem Rühren innerhalb von 4 Stunden zugetropft. Das Reaktionsgemisch zeigte die für die Grignard-Reaktion typische Eintrübung. Nach vollständiger Zugabe wurde auf Raumtemperatur erwärmt. Zur Abtrennung des überschüssigen Magnesiums wurde die Undecenylmagnesiumchlorid-Lösung über eine Transfernadel in einen ausgeheizten 1000ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter überführt.

9.2.3.3 Synthese von Methyldiundecenylsilan (MDUS)

Eine Lösung von 25ml (35,0g; 0,29mol) Dichlormethylsilan in 200ml abs. Diethylether wurde bis zum leichten Sieden des Ethers zu der Undecenylmagnesiumchlorid-Lösung zugegeben. Nach etwa 5 Stunden war die Chlorsilan-Lösung vollständig zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionslösung über Nacht zum Rückfluss erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktion durch die Zugabe von 100ml halb konz. Schwefelsäure abgebrochen. Noch vorhandener Niederschlag wurde durch die Zugabe von Wasser gelöst. Die Phasen wurden im Scheidetrichter getrennt. Die etherische Phase wurde mit Wasser gewaschen, die wässrige Phasen vereinigt und 4 mal mit je 100ml Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet.

Im Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt eingeengt und schließlich im Hochvakuum an einer Kurzwegdestillationsapparatur destilliert (Ölbadtemperatur 230°C). MDUS wurde Licht-geschützt aufbewahrt.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ=0,03 (d, 3H, SiC$\underline{H}_3$); 0,57 (m, 4H, SiC$\underline{H}_2$); 1,2-1,5 (m, 26H, -CH_2-); 2,04 (m, 4H, -$CH_2C\underline{H}$=CH_2); 3,76 (m, 1H, Si$\underline{H}$); 4,92-4,98 (m, 4H, -CH=C$\underline{H}_2$); 5,8 (m, 2H, CH_2-C$\underline{H}$=CH_2).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ=-6,2; 12,8; 24,5; 29,0; 29,2; 29,4; 29,6; 33,3; 33,8; 114,1; 139,2.

^{29}Si-NMR ($CDCl_3$): δ=-9,9.

9.3 Synthese der hyperverzweigten Carbosilane

9.3.1 Reaktionskinetik

Im Folgenden ist die allgemeine Prozedur zur Untersuchung der Reaktionskinetik beschrieben. Als Reaktionsgefäß diente in allen Fällen ein Präparateglas. Von dem jeweiligen Monomer (DAMS, TrAS und MDUS) wurden 500µl abgefüllt und mit dem jeweiligen Katalysator (Pt(COD)Cl_2, Zeise-Dimer und Pt(VS)) versetzt. Die Syntheseansätze sind in Tabelle 9.1 zusammengefasst.

Tabelle 9.1: Syntheseansätze für die Reaktionskinetik.

Monomer	Monomermenge	Katalysator	Katalysatormenge
TrAS	500µl	Pt(COD)Cl_2	0,56mg
TrAS	500µl	Pt(COD)Cl_2	1,06mg
TrAS	500µl	Zeise-Dimer	0,86mg
TrAS	500µl	Zeise-Dimer	2,58mg
TrAS	500µl	Pt(VS)	5µl
TrAS	500µl	Pt(VS)	10µl
TrAS	500µl	Pt(VS)	25µl
TrAS	500µl	Pt(VS)	10µl
DAMS	500µl	Pt(VS)	10µl
MDUS	500µl	Pt(VS)	10µl

Nach der Katalysatorzugabe wurden die Ansätze gerührt. Die Kinetik wurde IR-spektroskopisch verfolgt. Dazu wurden in definierten Zeitabständen kleine Proben

entnommen und mittels IR-Spektroskopie die Abnahme der Si-H Schwingungsbande (2124cm^{-1}) verfolgt. Als Referenzsignal wurde das Signal bei 1630cm^{-1} gewählt.

9.3.2 Apparatur für die langsame Monomerzugabe (lebende Polyaddition)

Für die Synthese hyperverzweigter Polymere nach der Methode der langsamen Monomerzugabe (lebenden Polyaddition) wurde die in Abbildung 9.1 schematisch dargestellte Apparatur verwendet. Die verwendete Kanüle zur Steuerung der Zutropfzeiten hatte eine Länge von 10cm, einem Außendurchmesser von 1/8zoll und einen Innendurchmesser von 100µm.

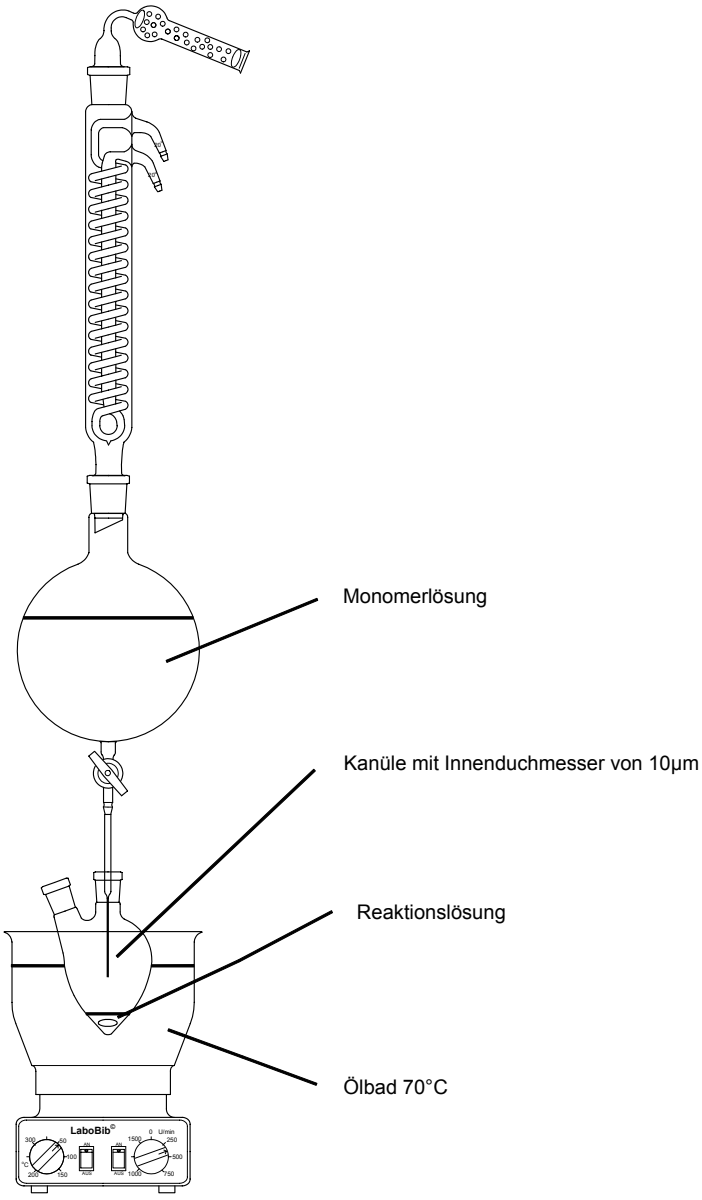

Abbildung 9.1: Polymerisationsapparatur für die lebende Polyaddition (langsame Monomerzugabe).

9.3.3 Synthese der hyperverzweigten Carbosilane

Die Synthese der hyperverzweigten Carbosilane nach der Methode der lebenden Polyaddition wurde nach der folgenden allgemeinen Arbeitsvorschrift dargestellt. Jeweils 100mg eines Kernpolymers (PB1.0; PB2.0; PB3.0 und PB4.0) wurde in 1ml abs. Decahydronaphthalin (Decalin) gelöst und in einen 50ml Zweihalsspitzkolben gegeben. Für die Monomerlösung wurde abs. n-Pentan als Lösungsmittel und MDUS als Monomer gewählt. Die Konzentration wurde auf 2µl Monomer pro 1ml Lösungsmittel eingestellt. Die gewählte Menge der Monomerlösung wurde in das Vorratsgefäß gefüllt. Nachdem die Kernlösung auf 70°C temperiert war, wurde 25µl einer Katalysatorlösung (Pt(VS) in Xylol; c=0,9%) zugegeben. Nach ca. 5min wurde die Zutropfung der Monomerlösung begonnen. Die Zutropfrate wurde über 10 Tropfen gemittelt. Nach vollständiger Monomerzugabe wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt und die Polymere in Methanol ausgefällt. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert und im Vakuum bei 40°C getrocknet. Zur Abtrennung niedermolekularer Verbindungen wurden die hyperverzweigten Carbosilane mittels präparativer GPC in THF fraktioniert. Wiederum wurden die Polymere bei 40°C im Vakuum von Lösungsmittelresten getrocknet.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ=0 (s, 3H, SiC$\underline{H}_3$); 0,6 (m, 6H, SiC$\underline{H}_2$); 1,1-1,6 (m, 21H, -CH_2-); 2,2-2,4 (m, 4H, -C$\underline{H}$-CH=CH_2); 4,9-5,1 (m, 2H, -CH=C$\underline{H}_2$); 5,3-5,8 (m, 1H, $(CH_2)_9$-C$\underline{H}$=CH_2); 5,9-6,1 (m, 1H, -C$\underline{H}$=CH_2).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ=0; 13; 23; 28,5; 33,4; 38; 40-42; 114; 138; 143.

9.4 Synthese der linear-*block*-hyperverzweigten Copolymere

Die Synthese der linear-*block*-hyperverzweigten Copolymere nach der Methode der lebenden Polyaddition wurde nach der folgenden allgemeinen Arbeitsvorschrift dargestellt. Jeweils 200mg eines Kernpolymers (PSPB1.0; PSPB2.0; PSPB3.0 und PSPB4.0) wurde in 2ml abs. Decahydronaphthalin gelöst und in einen 50ml Zweihalsspitzkolben gegeben. Für die Monomerlösung wurde abs. n-Pentan als Lösungsmittel und MDUS als Monomer gewählt. Die Konzentration wurde auf 2µl Monomer pro 1ml Lösungsmittel eingestellt. Die gewählte Menge der Monomerlösung wurde in das Vorratsgefäß gefüllt. Nachdem die Kernlösung auf 70°C temperiert war, wurde 25µl einer Katalysatorlösung (Pt(VS) in Xylol; c=0,9%) zugegeben. Nach ca. 5min wurde die Zutropfung der Monomerlösung begonnen. Die Zutropfrate wurde über 10 Tropfen gemittelt. Nach vollständiger Monomerzugabe wurde die

Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktionslösung wurde in n-Pentan gegeben und die Polymere durch Zugabe von Methanol ausgefällt. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert und im Vakuum bei 40°C getrocknet.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ=0 (s, 3H, SiC<u>H</u>$_3$); 0,6 (m, 4H, SiC<u>H</u>$_2$); 1,2-2,3 (m, aliphatische Protonen); 5,0-5,2 (m, 4H, -CH=C<u>H</u>$_2$); 5,5 (m, 1H, CH=C<u>H</u>-); 5,7-5,9 (m, 2H, -C<u>H</u>=CH$_2$); 6,3-7,4 (m, 5H, aromatische Protonen).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ=-2,5; 16,5; 20,5; 26,5; 32,0; 35,2; 36,4; 42,9; 116,7; 127,1; 128,1; 130,2; 134,3; 141,8.

9.5 Synthese der LC-funktionalisierten hyperverzweigten Polymere

9.5.1 Mesogen-Synthese

9.5.1.1 Wilkinson-Veretherung

In einem ausgeheizten 500ml 3Halskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden im Argongegenstrom 7,5g (0,313mol) Natriumhydrid in 250ml abs. THF aufgeschlämmt. Zu der Suspension wurden 25g (0,065mol) Cholesterin, gelöst in 150ml abs. THF, über 4 Stunden hinweg bei Raumtemperatur langsam zugetropft. Schließlich wurde das Reaktionsgemisch für 18h zum Rückfluss erwärmt. Die vormals farblose Suspension verfärbte sich dabei gelb. Nachdem auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurden 15g (0,065mol) Undec-10-en-1-bromid in 50ml abs. THF innerhalb von einer Stunde zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere 2Tage zum Rückfluss erhitzt und schließlich wurde die Reaktion durch Zugabe von 50ml iso-Propanol abgebrochen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der braune Feststoff in 200ml Diethylether/Wasser (1:1) aufgenommen. Beide Phasen wurden je 4mal extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (CH/EE=2:1; Ø=5cm; L=50cm) aufgereinigt. Das gelbliche Produkt (Cholesteryl-undecenoyl-ether) wurde durch Gefriertrocknung aus Benzol getrocknet.

9.5.1.2 Silylierung

7,5g (0,016mol) Cholesteryl-undecenoyl-ether wurde in einen ausgeheizten und mit Argon belüfteten 100ml Kolben gegeben und in 10ml abs. Toluol gelöst. Im Argon-Gegenstrom

wurden 2,6ml (2,26g; 0,024mol) Dimethylchlorsilan und 25µl Pt(VS) Lösung zugegeben und die Reaktionslösung für 24h bei Raumtemperatur gerührt. Nach 24h war das IR-Signal der Doppelbindung noch nicht vollständig verschwunden. Daraufhin wurden nochmals 1ml (0,87g; 0,009mol) Dimethylchlorsilan und 10µl Pt(VS) Lösung zugegeben. Nach IR-spektroskopisch nachgewiesenen vollständigem Umsatz aller Doppelbindungen wurde die Reaktion durch evakuieren abgebrochen.

9.5.1.3 Reduktion

Ohne weitere Aufreinigung wurde zu dem Cholesteryl-modifizierten Chlorsilan 2,2g (0,055mol) Lithiumaluminiumhydrid, aufgeschlämmt in 10ml abs. Toluol, gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 3d zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktion durch Zugabe von 100ml Wasser abgebrochen. Die organischen Bestandteile wurden durch Zugabe von Diethylether gelöst. Die Phasen wurden im Scheide-trichter getrennt und jeweils 3mal extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt (8,2g) wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (CH/EE=5:1; Ø=5cm; L=50cm) gereinigt. Es wurden 3,2g (0,0053mol) einer farblosen Substanz (Chol-SiH) in einer Ausbeute von 33% erhalten.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ=-0,1-0,1 (m, 6H, $\underline{H}_3CSiC\underline{H}_3$); 0,5-0,6 (m, 2H, $SiC\underline{H}_2$); 1,2-1,3 (m, 18H, $-CH_2-$); 0,6-2,4 (m, 43H, Cholesteryl-Gerüst); 3,0-3,1 (m, 1H, O-$C\underline{H}_2$-Cholesteryl); 3,3-3,4 (m, 2H, O-$C\underline{H}_2$-CH_2-); 3,7-3,8 (m, 1H, Si-$\underline{H}$); 5,2-5,3 (m, 1H, -$C\underline{H}$=C-).

^{29}Si-NMR ($CDCl_3$): δ=0,9.

9.5.2 Polymeranaloge Syntheseroute

9.5.2.1 Synthese von Polydiallylmethylsilan P(DAMS)

In einem ausgeheizten 50ml Kolben wurden 2ml (1,53g; 0,012mol) Diallylmethylsilan mit etwas Zeise-Dimer $[Pt_2Cl_4(C_2H_4)_2]$ versetzt und bei 40°C polymerisiert. Die Reaktion wurde IR-spektroskopisch auf vollständigen Umsatz hin durch die Abnahme der Si-H Schwingungs-bande verfolgt. Nach vollständigen Umsatz wurde die Reaktion durch abkühlen auf Raum-temperatur abgebrochen. Das Polymer P(DAMS) wurde ohne weitere Ausreinigungsschritte für die folgenden Umsetzungen eingesetzt.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ=0,5-0,8 (m, 4H, SiC<u>H</u>$_2$CH$_2$C<u>H</u>$_2$Si); 1,2-1,5 (m, 2H, SiCH$_2$C<u>H</u>$_2$); 1,5-1,7 (m, 2H, Si-C<u>H</u>$_2$-CH=CH$_2$); 1,8-1,9 (m, 3H, Si-CH=CH-C<u>H</u>$_3$); 4,8-5,0 (m, 2H, CH=C<u>H</u>$_2$); 5,6-5,7 (m, 1H, Si-C<u>H</u>=CH-CH$_3$); 5,7-5,9 (m, 1H, -C<u>H</u>=CH$_2$); 6,0-6,2 (m, 1H, Si-CH=C<u>H</u>-CH$_3$).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ=-10; 18,8; 21,8; 22,4; 113,3; 113,7; 135,2; 136,0.

^{29}Si-NMR ($CDCl_3$): δ=-2; 0; 1.

9.5.2.2 Synthese der funktionalisierten Polymere

Alle Reaktionen nach der polymeranalogen Syntheseroute wurden in ausgeheizten 50ml Schlenkkolben unter Argon durchgeführt. Dazu wurde jeweils 100mg P(DAMS) und die entsprechende Menge an Chol-SiH eingewogen und in abs. Toluol gelöst. Die Reaktion bei Raumtemperatur wurde durch die Zugabe einer Spatelspitze Zeise-Dimer gestartet. Die Syntheseansätze sind in Tabelle 9.2 zusammengestellt.

Tabelle 9.2: Syntheseansätze für die polymeranaloge Synthese funktionalisierter, hyperverzweigter Polymere.

Probe	mol% an Chol-SiH	m P(DAMS) [mg]	m Chol-SiH [mg]	V(Toluol) [ml]
PD25	25	100	123	0,6
PD50	50	100	237	0,6
PD75	75	100	362	0,6
PD100	100	100	478	0,6
PD130	130	100	618	4

Die Polymere PD75 und PD100 waren nach vollständiger Reaktion nicht mehr löslich und konnten folglich nicht charakterisiert werden. Die Probe PD25 war mittels Minisart Membranfilter der Porengröße 4,5µm nicht zu filtrieren, weshalb keine GPC-Charakterisierung möglich war. Alle anderen Polymere wurden durch eingießen in Methanol ausgefällt. Die Polymere wurden für 24h im Vakuum bei 40°C getrocknet.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ=-0,3 (m, 3H, SiC<u>H</u>$_3$); 0,5-0,7 (m, 4H, SiC<u>H</u>$_2$CH$_2$); 0,7-2,5 (m, aliphatische Protonen); 3,1-3,2 (m, 1H; O-C<u>H</u>); 3,5 (m, 2H, O-C<u>H</u>$_2$); 5,4 (m, 1H, Si-C<u>H</u>$_2$-CH=CH$_2$).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ=-6; 10-42 (Cholesteryl-Kohlenstoff); 49; 55,2; 67; 78; 120; 140.

^{29}Si-NMR ($CDCl_3$): δ=-0,5; 0,0; 0,3; 0,8.

9.5.3 Synthese durch Copolymerisation in Masse

Sämtliche Copolymerisationen von DAMS mit Chol-SiH wurden in ausgeheizten 50ml Schlenkkolben unter Argon durchgeführt. Dazu wurden 130µl (100mg, 0,8mmol) DAMS mit der entsprechenden Menge Chol-SiH versetzt (siehe Tabelle 9.3) und in abs. Toluol gelöst. Die Reaktion bei Raumtemperatur wurde durch die Zugabe von etwas Zeise-Dimer gestartet.

Tabelle 9.3: Syntheseansätze für die Copolymerisation von DAMS mit Chol-SiH

Probe	mol% an Chol-SiH	m(DAMS) [mg]	m(Chol-SiH) [mg]	V(Toluol) [ml]
D25	25	100	118	0,12
D30	30	100	143	0,6
D50	50	100	238	0,6
D90	90	100	427	0,6
D100	100	100	473	0,6

Die Probe D25 war nach vollständiger Reaktion nicht mehr löslich und konnte daher nicht weiter charakterisiert werden. Alle anderen Polymere wurden in Methanol ausgefällt und im Vakuum getrocknet.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ=-0,3 (m, 3H, SiC$\underline{H}_3$); 0,5-0,7 (m, 4H, SiC$\underline{H}_2$CH_2); 0,7-2,5 (m, aliphatische Protonen); 3,1-3,2 (m, 1H; O-C$\underline{H}$); 3,5 (m, 2H, O-C$\underline{H}_2$); 5,4 (m, 1H, Si-C$\underline{H}_2$-CH=CH_2).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ=-5,3; 11-42 (Cholesteryl-Kohlenstoff); 50; 55,8; 56,4; 68; 78,5; 121; 140,7.

^{29}Si-NMR ($CDCl_3$): δ=-0,5; 0; 0,3; 0,8.

9.6 Synthese von Netzwerken auf Basis hyperverzweigter Polymere

9.6.1 Synthese der Netzwerke aus AB_3- und AA-Monomeren

Die Synthese der Netzwerke auf der Basis von AB_3-Monomeren mit AA-Vernetzer wurden in Rollrandgläser ohne Lösungsmittel durchgeführt. Dazu wurde jeweils 500µl (456mg; 3mmol) TrAS eingefüllt und mit der entsprechenden Menge an Hexamethyldisiloxan (HMDS) versehen. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 10µl Pt(VS) Katalysatorlösung gestartet.

Polymerisiert wurde auf einem Rütteltisch bei Raumtemperatur über Nacht. Die Syntheseansätze sind in Tabelle 9.4 zusammengestellt.

Tabelle 9.4: Syntheseansätze für die Copolymerisation von TrAS (AB_3) mit Hexamethyldisiloxan (A-A).

Probe	V(TrAS9 [µl]	V(HMDS) [µl]	mol% AA
N1	500	5	1
N2,5	500	11	2,5
N3	500	15	3
N3,5	500	16	3,5
N5	500	21	5
N10	500	42	10

Nach etwa 12h war die Reaktion vollständig abgelaufen. Zur Bestimmung des Sol-Anteils wurde 100-200mg Probe entnommen und in 3ml Diethylether gegeben. Der lösliche Anteil wurde gegen den unlöslichen ins Verhältnis gesetzt. Die unlöslichen Anteile wurden für die Bestimmung des Quellungsgrads und die thermischen Analysen verwendet. Der Quellungsgrad wurde gravimetrisch mit Diethylether als Quellungsmittel nach einer Stunde durchgeführt.

9.6.2 Synthese der Netzwerke aus AB_3-, AA- und AX-Monomeren

Die Synthese der funktionalisierten Netzwerke auf der Basis von AB_3-, AA- und AX-Monomeren wurden in Rollrandgläsern ohne Lösungsmittel durchgeführt. Die Reaktionen wurden durch Zugabe von 10µl Pt(VS) Katalysatorlösung gestartet. Polymerisiert wurde auf einem Rütteltisch bei Raumtemperatur über Nacht. Die Syntheseansätze sind in Tabelle 9.5 zusammengestellt.

Tabelle 9.5: Syntheseansätze für die Copolymerisation von TrAS (AB_3) mit Hexamethyldisiloxan (AA) und Chol-SiH (AX).

Probe	V(TrAS) [µl]	V(HMDS) [µl]	m(AX) [mg]
N2,5-25	400	8,5	668
N2,5-50	250	5	839,5

Da die Proben nach vollständiger Reaktion (IR-Kontrolle) nicht vernetzt waren, wurden weitere 25µl (N2,5-25) bzw. 15µl (N2,5-50) des Vernetzers zugegeben. Auf eine Charakterisierung wurde verzichtet, da die Polymere auch nach der erneuten Zugabe der AA-Komponente nicht vernetzt waren.

9.7 Charakterisierungsmethoden

9.7.1 IR-Spektroskopie

Die Aufnahmen der IR-Spektren erfolgte an einem Bruker *Vector 22* FTIR-Gerät. Die Proben wurden als Film zwischen KBr-Platten aufgebracht.

9.7.2 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit einem ARX-300-Spektrometer der Firma Bruker bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Resonanzfrequenz der ^{1}H-NMR-Spektren lagen bei 300MHz, die der ^{13}C-NMR-Spektren bei 75MHz und die der ^{29}Si-NMR-Spektren bei 60MHz. In allen Fällen wurde $DCCl_3$ als Lösungsmittel verwendet. Als interner Standard wurde das Protonensignal von Chloroform verwendet. Es wurden 32, 4000 und 5000 Einzelmessungen für die ^{1}H-, ^{13}C- und ^{29}Si-NMR-Spektren aufgenommen.

9.7.3 Gelpermeations-Chromatographie (GPC)

Für die Gelpermeations-Chromatographie in $CHCl_3$ stand eine Apparatur von Knauer mit einer Säulenkombination Microgelset A23 zur Verfügung. Die Säulen waren gefüllt mit vernetztem Polystyrol der Partikelgröße 10µm. Die Porengrößen betrugen im Mittel 10^5nm, 10^4nm, 10^3nm und 10^2nm. Die Säulen wurden temperiert auf 35°C und mit einem Durchfluss von etwa 1ml/min betrieben. Dabei wurde ein Druck von bis zu 95bar erreicht. Die Proben wurden in Chloroform mit eine Konzentration von 5g/ml gelöst und mit einem Minisart-

Membranfilter der Porengröße 4,5µm filtriert. Das Injektionsvolumen betrug 100µl. Zur Detektion stand ein Differential-Refraktometer (RI) und ein UV-Detektor zur Verfügung. Die Berechnung der Molekulargewichte erfolgte nach einer Eichung mit Polystyrol-Standards.

9.7.4 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Das thermische Verhalten wurde an einem Perkin-Elmer (DSC7) Gerät gemessen. Das DSC-Gerät wurde mit hochreinem Indium und Cyclohexan kalibriert. Die Einwaage betrug bis zu 18mg. Als Temperaturprogramm wurde von Raumtemperatur auf +150°C erwärmt, 5min. getempert, dann auf –100°C abgekühlt und schließlich wieder auf +150°C erwärmt. Die Heizrate betrug ±10K/min. Zur Auswertung wurde die zweite Aufheizkurve herangezogen.

9.7.5 Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)

Zur Aufnahme der SAXS-Daten stand folgende Apparatur zur Verfügung: Die Quelle bestand aus einem Röntgendrehanodengenerator mit Cu-Anode der Firma Schneider. Ein Graphit-Monochromator ermöglichte das Messen an der Cu-K_α-Linie bei 1,542 Å. Die Proben wurden zwischen Acetatfolie präpariert. Als Detektor wurde ein Scintillationszähler auf Schrittmotor, als Kamera eine Kratky-Kompakt-Kamera der Firma Paar, Graz verwendet. Zur Auswertung wurde neben der Untergrundkorrektur auch entschmiert.

9.7.6 Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS)

Die Weitwinkelröntgenbeugung wurde mit einem Image-Plate-System unter Verwendung der Cu-K_α-Strahlung bei 1,542Å durchgeführt. Die Flachbildaufnahmen wurden elektronisch unter der Verwendung der Programme *Image Plate* und *Microcal Origin* ausgewertet. Die Schichtabstände wurden gemäß der Braggschen Gleichung ermittelt.

9.7.7 Polarisationsmikroskopie

Die Untersuchungen der Doppelbrechung und charakteristischer Texturen mittels Polarisationsmikroskopie wurden an einem Mikroskop Ortholux II Pol-BK der Firma Leitz durchgeführt. Die Temperatur wurde über einen Heiztisch FP-82 der Firma Mettler kontrolliert und variiert.

9.7.8 Transmissionselektronen-Mikroskop (TEM)

Die TEM-Messungen wurden mit einem LEO 912 Omega Transmissionselektronen-Mikroskop durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung betrug 120keV. Die Proben wurden mit einem Leica ULTRACUT UCT Ultramikrotom (Kryo-Kammer Leica EM FCS)

präpariert. Die Dünnschnitte von ca. 50nm wurden mit einem Diamantmesser bei –120°C geschnitten. Der Silizium-Anteil der Proben war für die Kontrastgebung ausreichend, sodass die Proben nicht nachträglich kontrastiert werden mussten.

9.7.9 Rasterkraft-Mikroskop (AFM)

Alle AFM-Experimente wurden an einem Nanoscope III durchgeführt. Höhen- und Phasenmodus wurden simultan beobachtet, während das Gerät im *tapping mode* betrieben wurde. Die Bilder wurden mit der Resonanzfrequenz eines Silizium *cantilever* von ca. 180kHz erzeugt. Die Oberflächen wurden mit einem Diamantmesser bei –120°C mit einem Leica ULTRACUT UCT Ultramikrotom (Kryo-Kammer Leica EM FCS) erzeugt.

10 Literatur

[1] Szwarc, M.; Levy, M.; Milkovich, R.; *J.Am.Chem.Soc.*; **1956**; *78*; 116.

[2] Szwarc, M.; *J.Polym.Sci. Part A: Polym.Chem.*; **1998**; *36*; 1; ix.

[3] Richards, D.H.; Szwarc, M.; *Trans. Faraday Soc.*; **1959**; *55*; 1644.

[4] Holden, G.; Milkovich, R.; *U.S. Patent, 3,265,765*; **1966**.

[5] Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Mays, J.W.; Hadjichristidis, N.; *Adv.Polym.Sci.*; **1998**; *135*; 1.

[6] Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Iatrou, H.; *Chem.Rev.*; **2001**; *101*; 3747.

[7] Iatrou, H.; Hadjicheristidis, N.; *Macromolecules*; **1992**; *25*; 4649.

[8] Iatrou, H.; Hadjicheristidis, N.; *Macromolecules*; **1993**; *26*; 2479.

[9] Rempp, P.; Volkov, V.I.; Parrod, J.; Sadron, C.; *Bull.Soc.Chim.Fr.*; **1960**; 919.

[10] Eschwey, H.; Hallensleben, M.L.; Burchard, W.; *Macromol.Chem.*; **1973**; *173*; 235.

[11] Eschwey, H.; Burchard, W.; *Polymer*; **1975**; *16*; 180.

[12] Schaefgen, J.R.; Flory, P.J.; *J.Am.Chem.Soc.*; **1948**; *70*; 2709.

[13] Pfannenmüller, B.; Burchard, W.; Franken, I.; *Stärke*; **1976**; *28*; 1.

[14] Bywater, S.; *Adv.Polym.Sci.*; **1979**; *30*; 89.

[15] Worsfold, D.J.; Zilliox, J.G.; Rempp, P.; *Can.J.Chem.*; **1969**; *47*; 3379.

[16] Bi, L.K.; Fetters, L.J.; Morton, M.; *Polym.Prepr.(ACS Div. Polym.Chem.)*; **1974**; *15(2)*; 157.

[17] Morton, M.; Helminiak, T.E.; Gadkary, S.D.; Bueche, F.; *J.Polym.Sci.*; **1962**; *57*; 471.

[18] Bi, L.K.; Fetters, L.J.; *Macromolecules*; **1976**; *9*; 732.

[19] Tselikas, Y.; Hadjichristidis, N.; Lescanec, R.L.; Honecker, C.C.; Wohlgemut, M.; Thomas, E.L.; *Macromolecules*; **1996**; *29*; 3390.

[20] Avgeropoulos, A.; Hadjichristidis, N.; *J.Polym.Sci. Part A; Polym.Chem.*; **1997**; *35*; 813.

[21] Charleux, B.; Faust, R., *Adv.Polym.Sci.*; **1999**; *142*; 1

[22] a) Kennedy, J.P.; Jacob, S.; *Acc.Chem.Res.*; **1998**; *31*; 835.
b) Omura, N.; Kennedy, J.P.; *Macromolecules*; **1997**; *30*; 3204.

[23] Storey, R.F.; Chrisholm, B.J.; Lee, Y.; *Polymer*; **1993**; *34*; 4330.

[24] Kim, Y.H.; Webster, O.W.; *Macromolecules*; **1992**; *25*; 5561.

[25] Trollsas, M.; Hawker, C.J.; Remenar, J.F.; Hedrick, J.L.; Johansson, M.; Ihre, H.; Hult, A.; *J.Polym.Sci. Part A; Polym.Chem*; **1998**; *36*; 2793.

[26] van Aert, H.A.M.; van Genderen, M.H.P.; Meijer, E.W.; *Polym.Bull*; **1996**; *37*; 273.

[27] Knischka, R.; Lutz, P.J.; Sunder, A.; Mülhaupt, R.; Frey, H.; *Macromolecules*; **2000**; *33*; 315.

[28] Roover, J.; Toporowski, P.; Martin, J.; *Macromolecules*; **1989**; *22*; 1897.

[29] Cameron, G.C.; Quresh, M.Y.; *Makromol.Chem.RapidCommun.*; **1981**; *2*; 287.

[30] Cooper, W.; Vaughan, G.; Miller, S.; Fielden, M.; *J.Polym.Sci.*; **1959**; *34*; 651.

[31] Brockway, C.; Moser, K.; *J.Polym.Sci Part A*; **1963**; *1*; 1025.

[32] Falk, J.; Schlott, R.; Hoeg, D.; *J.Macromol.Sci.Chem.*; **1973**; *7(8)*; 1647.

[33] Gupta, S.; Kennedy, J.; *Polym.Bull.*; **1979**; *1*; 253.

[34] Rempp, P.; Franta, E.; *Adv.Polym.Sci.*; **1984**; *58*; 1.

[35] O´Donnell, P.M.; Brzezinska, K.; Powell, D.; Wagener, K.B.; *Macromolecules*; **2001**; *34*; 6845.

[36] Buhleier, E.; Wehner, W.; Vögtle, F.; *Synthesis*; **1978**; 155.

[37] Frey, H.; Lorenz, K.; Lach, C.; *Chem.Unserer Zeit*; **1996**; *30*; 75.

[38] Hawker, C.J.; Fréchet, J.M.J.; *J.Am.Chem.Soc:*; **1990**; *112*; 7638.

[39] Miller, T.M.; Neenan, T.X.; *Chem.Mater.*; **1990**; *2*; 346.

[40] Tomalia, D.A.; Baker, H.; Dewald, J.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P.; *Macromolecules*; **1986**; *19*; 2466.

[41] Newkome, G.; Yao, Z.; Baker, G.; Gupta, V.; *J.Org.Chem.*; **85**; *50*; 2003.

[42] Tomalia, D.A.; Naylor, A.M.; Goddard, I.I.I.W.A.; *Angew.Chem.*; **1990**; *102*; 119.

[43] Hawker, C.J.; *Adv.Polym.Sci.*; **1999**; *147*; 113.

[44] Knapen, J.W.J.; van der Made, A.W.; de Wilde, J.C.; van Leeuwen, P.W.N.M.; Wijkens, P.; Grove, D.M.; van Koten, G.; *Nature*; **1994**; *72*; 659.

[45] Stevelmans, S.; van Hest, J.C.M.; Jansen, J.F.G.A.; van Boxtel, D.A.F.J.; de Brabander-van den Berg, E.M.M.; Meijer, E.W.; *J.Am.Chem.Soc.*; **1996**; *118*; 7398.

[46] Lach, C.; Brizzolara, D.; Frey, H.; *Macromol.Theory Simul.*; **1997**; *6*; 371.

[47] Jansen, J.F.G.A.; Meijer, E.W.; *J.Am.Chem.Soc.*; **1995**; *117*; 4417.

[48] Lohmann, D.; *Macromol.Symp.*; **1995**; *100*; 25.

[49] Stiriba, S.-E.; Haag, R.; Frey, H.; *Angew.Chem.*; **2002**; *114*; 1385.

[50] Hölter, D.; Burgath, A.; Frey, H.; *Acta Polym.*; **1997**; *48*; 30.

[51] Frey, H.; Hölter, D.; *Acta Polym.*; **1999**; *50*; 67.

[52] Möck, A.; Burgath, A.; Hanselmann, R.; Frey, H.; *Polym.Mater.Sci.Eng.*; **1999**; *80*; 173.

[53] Möck, A.; Burgath, A.; Hanselmann, R.; Frey, H.; *Macromolecules*; **2001**; *34*; 7692.

[54] Bharathi, P.; Moore, J.S.; *Macromolecules*; **2000**; *33*; 3212.

[55] Lach, C.; Frey, H.; *Macromolecules*; **1998**; *31*; 2381.

[56] Friedel, C.; Crafts, J.M.; *Bull.Soc.Chim.*; **1885**; *43*; 53.

[57] Hunter, W.H.; Woollett, G.H.; *J.Am.Chem.Soc.*; **1921**; *43*; 135.

[58] Flory, P.J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *74*, 2718.

[59] Kim, Y.H.; *J.Polym.Sci.Part A: Polym.Chem.*; **1998**; *36*; 1685.

[60] Radke, W.; Litvinenko, G.; Müller, A.H.E.; *Macromolecules*; **1998**; *31*; 239.

[61] Lach, C.; Hanselmann, R.; Frey, H.; Mülhaupt, R.; *Macromol.Rapid Commun.*; **1998**; *19*; 461.

[62] Kricheldorf, H.R.; Löhden, G.; *Macromol.Chem.Phys.*; **1995**; *196*; 1839.

[63] Pusel, T.; *Diplomarbeit*; Albert-Ludwigs-Universität; Freiburg; **1999**.

[64] Cameron, C.; Fawcett, A.H.; Hetherington, C.R.; Mee, R.A.W.; McBride, F.V.; *J.Chem.Phys.*; **1998**; *108(19)*; 8235.

[65] Dušek, K.; Šomvársky, J.;Smrčková, M.; Simonsick, W.J.; Wilczek, Jr.L.; *Polym. Bull.*; **1999**; *42*; 489.

[66] Drohmann, C.; Möller, M.; *Polym.Prepr.*; **2000**; *41(1)*; 140.

[67] Gooden, J.K.; Gross, M.L.; Mueller, A.; Stefanescu, A.D.; Wooley, K.L.; *J.Am.Chem.Soc.*; **1998**; *120*; 10180.

[68] Gong, C.; Miravet, J.; Fréchet, J.M.J.; *J.Polym.Sci.Part A: Polym.Chem.*; **1999**; *37*; 3193.

[69] Hanselmann, R.; Hölter, D.; Frey, H.; *Macromolecules*; **1998**; *31*; 3790.

[70] Sunder, A.; Hanselmann, R.; Frey, H.; Mülhaupt, R.; *Macromolecules*; **1999**; *32*; 4240.

[71] Burgath, A.; Möck, A.; Hanselmann, R.; Frey, H.; *Polym.Mater.Sci.Eng.*; **1999**; *80*; 126.

[72] Zhang, Y.; Wada, T.; Sasabe, H.; *Polymer*; **1997**; *38*; 2893.

[73] Uhrich, K.; *Trends Polym.Sci.*; **1997**; *5*; 388.

[74] Maier, S.; Sunder, A.; Frey, H.; Mülhaupt, R.; *Macromol.Rapid Commun.*; **2000**; *21*; 226.

[75] Johansson, M.; Malmström, E.; Hult, A.; *J.Polym.Sci.Part A: Polym.Chem.*; **1993**; *31*; 619.

[76] van Benthem, R.A.T.M.; *Verfkroniek*; **2000**; *73*; 15.

[77] Whitmarsh, C.W.; Interrante, L.V.; *Organometallics*; **1991**; *10*; 1336.

[78] Interrante, L.V.; Rushkin, I.; Shen, Q.; *Appl.Organomet.Chem.*; **1998**; *12*; 695.

[79] Interrante, L.V.; Whitmarsh, C.W.; Sherwood, W.; *Ceram.Trans.*; **1995**; *58*; 111.

[80] Yao, J.Z.; Son, D.Y.; *J.Polym.Sci.Part A: Polym.Chem.*; **1999**; *37*; 3778.

[81] Muzafarov, A.M.; Gorbatsevich, O.B.; Rebrov, E.A.; Ignateva, G.M.; Chenskaya, T.B.; Myakushev, V.D.; Bulkin, A.F.; Papkov, V.S.; *Polym.Sci.*; **1993**; *35*; 1575.

[82] Lach, C; Müller, P.; Frey, H.; Mülhaupt, R.; *Macromol.Rapid Commun.*; **1997**; *18*; 253.

[83] Drohmann, C.; Möller, M.; Gorbatsevich, O.B.; Muzafarov, A.M.; *J.Polym.Sci.Part A: Polym.Chem.*; **2000**; *38*; 741.

[84] Pusel, T.; Lee, Y.U.; Frey, H.; *Macromolecules*; in Vorbereitung.

[85] Burgath, A.; Sunder, A.; Frey, H.; *Macromol.Chem.Phys.*; **2000**; *201*; 782.

[86] Yoon, K.; Son, D.Y.; *Macromolecules*; **1999**; *32*; 5210.

[87] Wooley, K.L.; Hawker, C.J.; Lee, R.; Fréchet, J.M.J.; *Polymer J.*; **1994**; *26(2)*; 187.

[88] Sunder, A.; Bauer, T.; Mülhaupt, R.; Frey, H.; *Macromolecules*; **2000**; *33*; 1330.

[89] Sunder, A.; Mülhaupt, R.; Frey, H.; *Macromolecules*; **2000**; *33*; 309.

[90] Haag, R.; Stumpé, J.-F.; Sunder, A.; Frey, H.; Hebel, A.; *Macromolecules*; **2000**; *33*; 8158.

[91] Schlenk, C.; Kleij, A.W.; Frey, H.; van Koten, G.; *Angew.Chem.*; **2000**; *112*; 3587.

[92] Haag, R.; *Chem.Eur.J.*; **2001**; *7(2)*; 327.

[93] Inoue, K.; *Prog.Polym.Sci.*; **2000**; *25*; 453.

[94] Kim, Y.H.; *J.Am.Chem.Soc.*; **1992**; *114*; 4947.

[95] Percec, V.; Kawasumi, M.; *Macromolecules*; **1992**; *25*; 3843.

[96] Kumar, A.; Ramakrishnan, S.; *Macromolecules*; **1996**; *29*; 2524.

[97] Lorenz, K.; Hölter, D.; Stühn, B.; Mülhaupt, R.; Frey, H.; *Adv.Mater.*; **1996**; *8*; 414.

[98] Ponomaremko, S.A.; Rebrov, E.A.; Boiko, N.I.; Muzafarov, A.M.; Shibaev, V.P.; *Polym.Sci.Series A.*; **1998**; *40(8)*; 763.

[99] Ponomaremko, S.A.; Boiko, N.I.; Shibaev, V.P.; Richardson, R.M.; Whitehouse, I.J.; Rebrov, E.A.; Muzafarov, A.M.; *Macromolecules*; **2000**; *33*; 5549.

[100] Bauer, S.; Fischer, H.; Ringsdorf, H.; *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*; **1993**; *32*; 1658.

[101] Sunder, A.; Quincy, M.-F.; Mülhaupt, R.; Frey, H.; *Angew.Chem.*; **1999**; *38(19)*; 2928.

[102] Quincy, M.-F.; *Diplomarbeit*; Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg; **2001**.

[103] Quincy, M.-F.; Kautz, H.; Frey, H.; *Polym.Prepr.*; **2001**; *42(1)*; 647.

[104] Roovers, J.; Toporowski, P.M.; *Macromolecules*; **1981**, *14*; 1174.

[105] Iatrou, H.; Avgeropoulos, A.; Hadjichristidis, N.; *Macromoelcules*; **1994**; *27*; 6232.

[106] Bayer, U.; Stadler, R.; *Macromol.Chem.Phys.*; **1994**; *195*; 2709.

[107] Wang, R.; Roovers, J.; Toporowski, P.M.; *Macromol.Symp.*; **1995**; *95*; 205.

[108] Wang, R.; Roovers, J.; Toporowski, P.M.; *Macromol.Reports*; **1995**; *A32(5,6)*; 951.

[109] Schappacher, M.; Deffieux, A.; *Macromolecules*; **2000**; *33*; 7371.

[110] Frey, H.; Lach, C.; Schlenk, C.; Pusel, T.; *Polym.Prepr.*; **2000**; *41(1)*; 568.

[111] Frey, H.; *Angew.Chem.*; **1998**; *110(16)*; 2313.

[112] Schlüter, A.D.; Rabe, J.P.; *Angew.Chem.*; **2000**; *112*; 860.

[113] Tomalia, D.A.; Kirchoff, P.M.; (Dow Chemical); *US-Patent A4,694,064*; **1987**.

[114] Yin, R.; Zhu, Y.; Tomalia, D.A.; Ibuki, H.; *J.Am.Chem.Soc.*; **1998**; *120*; 2678.

[115] Freudenberger, R.; Claussen, W.; Schlüter, A.D.; Wallmeier, H.; *Polymer*; **1994**; *35*; 4496.

[116] Karakaya, B.; Claussen, W.; Schäfer, A.; Lehmann, A.; Schlüter, A.D.; *Acta Polym.*; **1996**; *47*; 79.

[117] Karakaya, B.; Claussen, W.; Gessler, K.; Saenger, W.; Schlüter, A.D.; *J.Am.Chem.Soc.*; **1997**; *119*; 3296.

[118] Hawker, C.J.; Fréchet, J.M.J.; *Polymer*; **1992**; *33*; 1507.

[119] Draheim, G.; Ritter, H.; *Macromol.Chem.Phys.*; **1995**; *196*; 2211.

[120] Neubert, I.; Klopsch, R.; Claussen, W.; Schlüter, A.D.; *Acta Polym.*; **1996**; *47*; 455.

[121] Percec, V.; Ahn, C.H.; Barboiu, B.; *J.Am.Chem.Soc.;* **1997**; *119*; 12978.

[122] Bo, Z.; Schlüter, A.D.; *Chem.Eur.J.*; **2000**; *6*; 3235.

[123] Prokhorova, S.A.; Sheiko, S.S.; Möller, M.; Ahn, C.H.; Percec, V.; *Macromol.Rapid Commun.*; **1998**;*19*; 359.

[124] Tsoukatos, T.; Pispas, S.; Hadjichristidis, N.; *Macromolecules*; **2000**; *33*; 9504.

[125] Gitsov, I.; Wooley, K.L.; Hawker, C.J.; Ivanova, P.T.; Fréchet, J.M.J.; *Macromolecules*; **1993**; *26*; 5621.

[126] Gitsov, I.; Fréchet, J.M.J.; *Macromolecules*; **1993**; *26*; 6536.

[127] Fréchet, J.M.J.; Gitsov, I.; *Macromol.Symp.*; **1995**; *98*; 441.

[128] Gitsov, I.; Fréchet, J.M.J.; *Macromolecules*; **1994**; *27*; 7309.

[129] van Hest, J.C.M.; Delnoye, D.A.P.; Baars, M.W.P.L.; van Genderen, M.H.P.; Meijer, E.W.; *Science*; **1995**; *268*; 1592.

[130] van Hest, J.C.M.; Baars, M.W.P.L.; Elissenroman, R.C.; van Genderen, M.H.P.; Meijer, E.W.; *Macromolecules*; **1995**; *28*; 6689.

[131] Iyer,J.; Fleming, K.; Hammond, P.T.; *Macromolecules*; **1998**; *31*; 8757.

[132] Iyer, J.; Hammond, P.T.; *Langmuir*; **1999**; *15*; 1299.

[133] Johnson, M.A.; Santini, C.M.B.; Iyer, J.; Satija, S.; Ivkov, R.; Hammond, P.T.; *Macromolecules;* **2002**; *35,* 231.

[134] Bambenek, C.M.; Hatton, T.A.; Hammond, P.T.; *Polym.Prep.*; **1998**; *79*; 449.

[135] Turner, S.R.; Voit, B.I.; Mourey, T.H.; *Macromolecules*; **1993**; *26*; 4617.

[136] Wooley, K.L.; Hawker, C.J.; Lee, R.; Fréchet, J.M.J.; *Polym.J.*; **1994**; *26(2)*; 187.

[137] Burchard, W.; *Adv. Polym. Sci.*; **1999**; *143*; 113.

[138] Müller, A.H.E.; Yan, D.; Wulkow, M.; *Macromolecules*; **1997**; *30*; 7015.

[139] Burchard, W.; *Macromolecules*, **1972**, *5*, 604.

[140] Burchard, W.; *Adv. Polym. Sci.*, **1983**, *48*, 1.

[141] Hawker, C.J.; Lee, R.; Fréchet, J.M.J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 4583.

[142] Kim, Y.H.; *Macromol. Symp.*, **1994**, *77*, 21.

[143] Kricheldorf, H.R.; Stöber, O.; Lübbers, D.; *Macromolecules*; **1995**; *28*; 2118.

[144] Malmström, E.; Liu; F.; Boyd, R.H.; Hult, A.; Gedde, U.W.; *Polym.Bull.*; **1994**; *32*; 679.

[145] Malmström, E.; Johansson, M.; Hult, A.; *Macromolecules*; **1995**; *28*; 1698.

[146] Feast, W.J.; Stanton, N.M.; *J.Mater.Chem.*; **1995**; *5(3)*; 405.

[147] Malmström, E.; Johansson, M.; Hult, A.; *Macromolecules*; **1995**; *28*; 1698.

[148] Burgath, A.; *Dissertation*, Albert-Ludwigs-Universität; Freiburg, **1999**.

[149] Sunder, A.; Hanselmann, R.; Frey, H.; Mülhaupt, R.; *Macromolecules*; **1999**; *32*; 4240.

[150] Bharathi, P.; Moore, J.S.; *Macromolecules*; **2000**; *33*; 3212.

[151] Hanselmann, R.; Hölter, D.; Frey, H.; *Macromolecules*; **1998**; *31(12)*; 3790.

[152] Sunder, A.; Heinemann, J.; Frey, H.; *Chem.Eur.J.*; **2000**; *6*; 2499.

[153] Lee, Y.U.; Jang, S.S.; Jo, W.H.; *Macromol.Theory Simul.*; **2000**; *9*; 188.

[154] Guo, X.; Farwaha, R.; Rempel, G.L.; *Macromolecules*; **1990**; *23(24)*; 5047.

[155] Figueiredo, P.; *Dissertation*; Albert-Ludwigs-Universität; Freiburg, **2001**.

[156] Kennedy, J.P.; Ivan, B.; *Carbokationic Macromolecular Engineering*; Hanser; **1992.**

[157] Elias, H.G.; Makromoleküle, Band 1: Chemische Struktur und Synthese; *Wiley VCH*; Weinheim **1999**; 588ff.

[158] Leduc, M.R.; Hawker, C.J.; Dao, J.; Fréchet, J.M.J.; *J.Am.Chem.Soc.*; **1996**; *118*; 11111.

[159] Yu, D.; Vladimirov, N.; Fréchet, J.M.J.; *Macromolecules*; **1999**; *32*; 5186.

[160] Strobl, G.; The Physics of Polymers, 2nd Edition; *Springer*; **1996**; 129-132.

[161] Leibler, L.; *Macromolecules*; **1980**; *13*; 1602.

[162] Milner, S.T.; *Macromoelcules*; **1994**; *27*; 2333.

[163] Yang, L.; Hong, S.; Gido, S.P.; Velis, G.; Hadjichristidis, N.; *Macromolecules*; **2001**; *34(26)*; 9069.

[164] Pochan, D.J.; Gido, S.P.; Pispas, S.; Mays, J.W.; Ryan, A.J.; Fairclough, J.P.A.; Hamley, I.W.; Terrill, N.J.; *Macromolecules*; **1996**; *29*; 5091.

[165] Pochan, D.J.; Gido, S.P.; Pispas, S.; Mays, J.W.; *Macromolecules*; **1996**; *29*; 5099.

[166] Price, C.; Watson, A.G.; Chow, M.T.; *Polymer*; **1972**; *13*; 333.

[167] Alward, D.B.; Kinning, D.J.; Thomas, E.L.; Fetters, L.J.; *Macromolecules*; **1986**; *19*; 215.

[168] Matsushita, Y.; Takasu, T.; Yagi, K.; Tomioka, K.; Noda, I.; *Polymer*; **1994**; *35*; 2862.

[169] Ishizu, K.; Uchida, S.; *Prog.Polym.Sci*; **1999**; *24*; 1439.

[170] Román, C.; Fischer, H.R.; Meijer, E.W.; *Macromolecules*; **1999**; *32*; 5525.

[171] Thomann, R.; persönliche Mitteilung.

[172] Finkelmann, H.; *Angew.Chem.*; **1987**; *99*; 840.

[173] Quincy, M.F.; Frey, H.; *Chem.Rev.*; in Vorbereitung.

[174] Inoue, K.; *Prog.Polym.Sci.*; **2000**; *25*; 488ff.

[175] Lechner, M.D.; Gehrke, K.; Nordmeier, E.H.; Makromolekulare Chemie; *Birkhäuser Verlag*; Basel; **1993**; 101f.

[176] Pusel, T.; Frey, H.; Lee, Y.U.; Jo, W.H.; in Vorbereitung.

[177] Bauer, K.H.; Frömming, K.-H.; Führer, C.; Lehrbuch der Pharmazeutischen Technologie; *Wiss.Verl.-Ges.*; Stuttgart; 6te Auflage; **1999**; 278f.

[178] Lach, C.; *Dissertation*; Albert-Ludwigs Universität, Freiburg, **1998**.

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte das Konzept der langsamen Monomerzugabe auf die Carbosilan-Monomere angewendet werden. Neben der experimentellen Überprüfung der theoretischen Grundlagen zur langsamen Monomerzugabe war eine neue Polymerarchitektur (linear-*block*-hyperverzweigte Copolymere) darzustellen. Diese Blockcopolymere waren auf ihr Phasenverhalten hin zu untersuchen. Teil der Arbeit war die Synthese funktionalisierter hyperverzweigter Polymere sowohl durch polymeranaloge Umsetzung als auch durch Copolymerisation von AB_m- und AX-Monomeren. Das Prinzip der Copolymerisation sollte genutzt werden um polymere Netzwerke in einem Syntheseschritt darzustellen.

Es konnte gezeigt werden, dass die bekannte Polymerisationstechnik der langsamen Monomerzugabe alle Kriterien einer lebenden Polymerisation erfüllt und deshalb lebende Polyaddition genannt werden kann. Für eine lebende Polyaddition ist jedoch eine schnelle quantitative Reaktion zwingend, weshalb kinetische Vorversuche durchgeführt wurden. Die schnellste Reaktion konnte mit MDUS als AB_2-Monomer und Pt(VS) als Katalysator ermittelt werden.

Als polyfunktionelles Kernmolekül wurden 1.2-Polybutadien (*DP*=23; 32; 77 und 208) eingesetzt. Der Polymerisationsgrad der hyperverzweigten Seitenäste ließ sich durch die Monomermenge einstellen. Ein maximaler Umsatz von 75% bei der lebenden Polyaddition konnte erreicht werden. Die Molmasse der ^{1}H-NMR- und der GPC-Messungen waren für kleine Molmassen in guter Übereinstimmung. Die Uneinheitlichkeiten waren, entsprechend der Theorie, umgekehrt proportional zur Zahl der B-Gruppen des Kerns. Für einen Kern mit 208 B-Gruppen wurde die Uneinheitlichkeit zu *PD*=0,07 gemessen. Der Umsatz der Kerngruppen konnte mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie bestimmt werden. Die, im Unterschied zur Theorie, geringeren Umsätze lassen sich auf sterische Effekte zurückführen. Die lebende Polyaddition ermöglichte folglich die Synthese engverteilter Polymere mit definierter Molmasse, entsprechend der Theorie.

Die Synthese linear-*block*-hyperverzweigter Polymere erfolgte durch lebenden Polyaddition unter Verwendung eines A-*b*-B_f-Kerns unterschiedlicher Blockverhältnisse. Die Synthese erfolgte analog der lebenden Polyaddition zu Homo-Polybutadien-Kernen. Die Molmassen wurde über die Monomermenge eingestellt. Aber im Fall der Blockcopolymere wurde ein Monomer-Umsatz von 25% nicht überschritten. Die nicht angebundenen Nebenprodukte konnten durch Umfällen abgetrennt werden. Auch im Fall der Blockcopolymere konnten die GPC-Ergebnisse durch ^{1}H-NMR-Spektren für kleine Molmassen bestätigt werden. Große hyperverzweigte Polymere werden in der GPC in ihrer Masse unterschätzt. Der PS-Anteil konnte von 44% bis 95% variiert werden. Die Uneinheitlichkeiten waren mit einer Ausnahme *U*<0,1.

Die Polymere mit hoher molekularer Asymmetrie wurden auf ihr Phasenverhalten mittels TEM, AFM und SAXS in Abhängigkeit der Blockverhältnisse untersucht. Die Ergebnisse der Morphologie-Bestimmung wurden zur Erstellung eines Phasendiagramms verwendet. Die für linearen Blockcopolymere typische Zylinder- und Lamellen-Morphologien konnten auch für linear-*block*-hyperverzweigte Polymere beobachtet werden, jedoch sind im Unterschied zu linearen die Phasengrenzen verschoben. So konnte gezeigt werden, dass die lamellare Morphologie bereits bei einem Anteil von 44% PS nicht mehr stabil ist und eine Zylinder-Morphologie bevorzugt wird.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten Polymere mit unterschiedlichem Funktionalisierungsgrad, dargestellt durch polymeranaloge Umsetzung und Copolymerisation von ABm- und AX-Monomeren, auf ihre Unterschiede und Gemeinsamkeiten untersucht werden. Als X-Gruppe wurde ein Cholesteryl-Rest gewählt, um flüssigkristallines Verhalten zu induzieren. Der Verzweigungsgrades konnte mittels ^{29}Si-NMR-Spektroskopie ermittelt werden. Der Verzweigungsgrad steigt linear, wie theoretisch gefordert, mit dem Funktionalisierungsgrad an. Es wurde gefolgert, dass die Copolymerisation der polymeranalogen Funktionalisierung vorzuziehen ist, da die Copolymerisation (i) eine Einstellung des Funktionalisierungsgrades über das Comonomer-Verhältnis; (ii) vollständige Funktionalisierung und (iii) nur einen Syntheseschritt möglich macht. Die Molmassen und deren Verteilung war bei den Polymeren beider Synthese-Methoden vergleichbar. Die breiten Molmassenverteilungen dieser Polymere sind im Unterschied zu den lebend synthetisierten Polymeren typisch für die Synthese in Masse. Im Phasen-Verhalten wurden ohne Ausnahme smektische A Phasen beobachtet. Durch Fraktionierung einer Probe konnte sichergestellt werden, dass die beobachteten Phänomene nicht vom Polymerisationsgrad abhängen.

Das Prinzip der Copolymerisation wurde, durch die Verwendung von AB_m- und AA-Comonomeren, zur gezielten Einführung von Vernetzungspunkten angewendet. Ein Anteil von 2,5% der AA-Komponente reichte zur Vernetzung aus. Im Gegensatz dazu führte die Copolymerisation von AB_3-, AA- und AX-Monomeren nicht zur erwünschten Bildung von funktionalisierten Netzwerken. Es konnte gezeigt werden, dass mit steigendem Anteil an AA der Sol-Anteil und der Quellungsgrad abnimmt. Die thermische Analyse detektierte erst bei einem Anteil der AA-Komponente von 10% eine Abnahme der Kettenbeweglichkeit in Form einer erhöhten Glasübergangstemperatur. Abschließend lässt sich festhalten, dass die Herstellung von Netzwerken, deren Netzwerkdichte sich über das Verhältnis der Comonomere einstellen ließ, auf der Basis hyperverzweigter Polymere durch eine einstufige Synthese aus AB_3- und AA-Monomeren gelang.