

Molekülstruktur von dendritischen Polyestern in Lösung

As a result of the rapid development of the synthesis of the dendritic type of polymers (hyperbranched polymers and dendrimers) during the past two decades the polymer characterization has risen to new challenges. The solution properties of polymers with a dendritic branching topology differ very strongly from the properties of the well known less branched, star and long or short chain branched polymers. The aim of this work is to systematically investigate the solution properties of hyperbranched polymers with the same branching topology but different chemical character. We chose two chemically different structures – aliphatic polyesters and aromatic-aliphatic polyesters. These polymers were investigated by elution fractionation, as well as by SEC coupled to MALLS or viscosity detector. The well-known Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada parameters were calculated to determine the molecular shape of the polymers in solution. We found that, in addition to the branching, the chemical character of the monomer does play an important role for the solution behaviour, as well as the end groups of the polymers especially for dendritic polymers. The comparison between the branched polymers with their linear analogues gave information about their contraction factors and branching exponents.

Einleitung

Dendritische Polyester sind in den letzten 15 Jahren eine der meist untersuchten Klassen hoch verzweigter Polymeren. Die große Monomerauswahl und die einfache, klassische Eintopf-Polykondensation machen sie interessant für viele Anwendungen. Am Leibniz-Institut für Polymerforschung wurden unterschiedliche Applikationsmöglichkeiten für diese Polymere in Blends, Beschichtungen, in dünnen Filmen [1], aber auch als Additive für Polyurethanschäume [2] untersucht. Die Synthese und Struktur der hoch verzweigten Polyester wurde schon im Detail aufgeklärt [3, 4], nur die Korrelation der Erkenntnisse über die Struktur der Moleküle zu ihren Anwendungseigenschaften wurde bis jetzt wenig verstanden. Ein Grund dafür waren die mangelhaften Grundkenntnisse über die wahre Molmasse und Molmassen- und Verzweigungsgradverteilungen und die Abhängigkeit der Molekülform und -struktur von diesen Parametern. Die Schwierigkeiten, die solche Untersuchungen an dendritischen Polymeren begleiten, sind einerseits mit ihrer besonderen, stark verzweigten und sehr kompakten Molekülform in Lösung verbunden. Andererseits liegen diese Polymere nach der Synthese typischerweise sehr breit in der Molmasse verteilt vor, was auf den statistischen Charakter der Eintopf-Polykondensationsreaktion zurückzuführen ist. Untersuchungen mittels chromatographischer Standardmethoden als auch systematische Untersuchungen bei variierenden Strukturparametern sind aufgrund der fehlenden Möglichkeit, diese Parameter während der Synthese zu kontrollieren, gescheitert. Deshalb wurden bereits Simulationen durchgeführt, um das Löseverhalten dieser Moleküle vorherzusagen [5]. Erfolgreiche experimentelle Untersuchungen an realen Systemen sind allerdings bisher kaum bekannt. Eine der wenigen Arbeiten über den Zustand von hoch verzweigten Polymeren in Lösung

Keywords

hyperbranched polyester
molecular shape
solution properties
SEC
molecular dynamic simulation

Bearbeiter

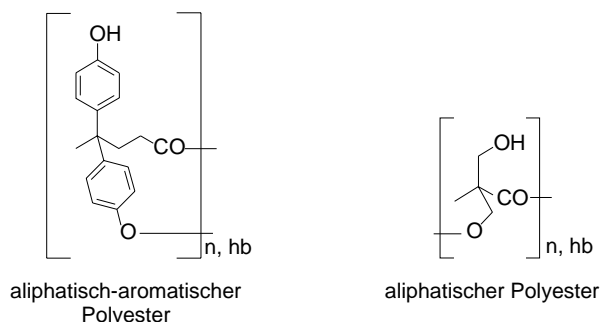
A. Lederer
F. Schallausky
S. Reichelt
P. Friedel
D. Voigt
B. Voit

wurde in unserer Gruppe durchgeführt. Damit ist es uns zum ersten Mal gelungen, ein detailliertes Bild der Molekülstruktur und -verteilung aufzustellen. Dazu haben wir die etwas in Vergessenheit geratene Methode der Elutionsfraktionierung für diese Systeme optimiert. Diese erlaubt uns, eng verteilte, hoch verzweigte Polymerfraktionen zu erhalten und zu analysieren [6]. Die Untersuchungen haben – anders als die in anderen Arbeiten für aromatische Polyester gefundene lineare Abhängigkeit [7] – ein nicht lineares Verhalten mit Annäherung an einen Plateauwert der hoch verzweigten Polyetheramide gezeigt, das abhängig von der Molmasse ist. Diese Ergebnisse haben uns dazu bewegt, dendritische Polymere mit verschiedenem chemischen Charakter des Monomers als auch der Endgruppen zu untersuchen, um eine allgemeine Aussage über die Abhängigkeit der Molekülform von der Molmasse und über die Kontraktionsfähigkeit der dendritischen Moleküle machen zu können.

Ergebnisse

Um den Einfluss der chemischen Struktur auf die Molekülform in Lösung festzustellen, haben wir unsere Untersuchungen auf zwei hoch verzweigte Polyester mit unterschiedlichem chemischen Charakter fokussiert. Den Vergleich haben wir zwischen dem unter dem kommerziellen Namen Boltron[®] gut bekannten rein aliphatischen Polyester und einem aliphatisch-aromatischen Polyester durchgeführt (Schema 1).

Schema 1:
Hochverzweigte Polyester



Informationen über die Molekülform in Lösung konnten uns Untersuchungen der Molmasse (M) und der Viskosität (η) einzelner Fraktionen dieser Polymeren liefern. Dazu konnte die Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada (KMHS) Beziehung $[\eta] = K \cdot M^a$ genutzt werden. Der Wert des Exponenten a charakterisiert dabei die Durchspülbarkeit und die Form der Moleküle in dem gegebenen Lösungsmittel. Eine solche Analyse kann einerseits *offline* an einzelnen Fraktionen durchgeführt werden, wobei jede Fraktion nach ihrer Molmasse und Viskosität untersucht wird [6]. Andererseits kann eine solche Messung an der gesamten, breit verteilten Probe *online* durchgeführt werden, indem man eine Kopplung von Größenausschlusschromatographie (SEC) mit einem Viskositätsdetektor benutzt. Der Vorteil der ersten Methode ist die zur Verfügung stehende größere Menge an einzelnen Fraktionen verschiedener Molmasse, welche nach weiteren Eigenschaften untersucht werden können. Der Vorteil der anderen, gekoppelten Methode ist die deutlich schnellere, weniger aufwendigere Vorgehensweise. Zur Untersuchung unseres aliphatisch-aromatischen Polyesters haben wir die Elutionsfraktionierung gewählt und die Molmassen und die Viskositäten der einzelnen Fraktionen bestimmt. Weiterhin wurden NMR-Messungen an ausgewählten

Fractionen durchgeführt, die uns über die Bestimmung der zahlenmittleren Molmasse (M_n) eine Verifizierung der durch SEC-Mehrwinkel-Lichtstreuung (SEC-MALLS) bestimmten Molmassenverteilungen gestatten und den hoch verzweigten Charakter der untersuchten Fractionen bestätigt haben. Der KMHS-Plot dieser Messungen ist in Abb. 1 dargestellt.

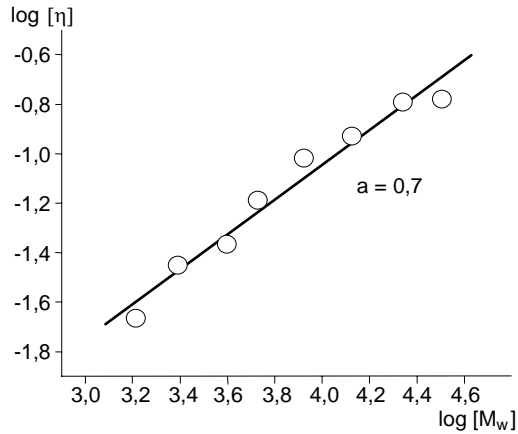


Abb. 1:
KMHS-Plot von Fractionen des aliphatisch-aromatischen Polyesters

Wir konnten den Exponenten zu $a = 0,7$ bestimmen, welcher für ein sehr offenes, gut durchspültes Polymerknäuel spricht. Die lineare Abhängigkeit der Viskosität von der Molmasse zeigt, dass die Molekülform mit der Molmasse unverändert bleibt.

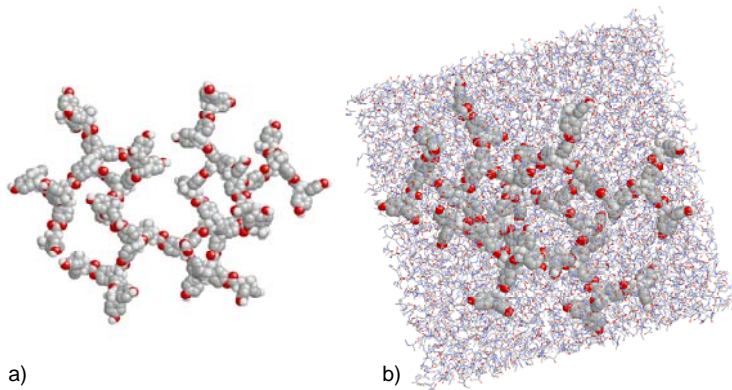


Abb. 2:
MD-Simulation eines aliphatisch-aromatischen Polyesters mit 35 Monomereinheiten bei Raumtemperatur:
a) ohne Medium und b) mit N,N-Dimethylacetamid als Lösungsmittel

Molekulardynamische Simulationen (MD) haben gezeigt, dass dieses Polymer eine offene, „steife“ Struktur hat (Abb. 2a), welche auch bei Wechselwirkungen mit den Lösungsmittelmolekülen unverändert bleibt (Abb. 2b).

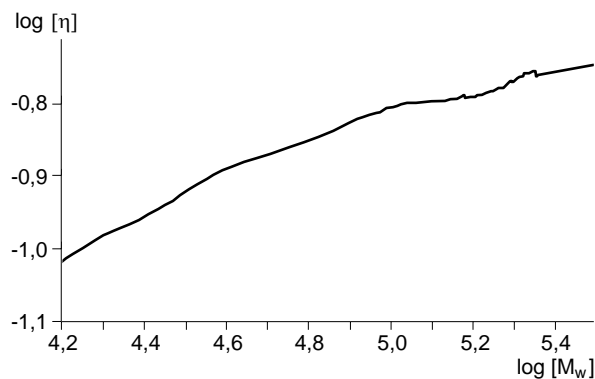


Abb. 3:
KMHS-Plot aus einer Messung mittels SEC-Viskositätsdetektor des aliphatischen Polyesters

Ganz anders verhält sich der aliphatische Polyester. Sein KMHS-Verhalten haben wir mittels einer Kopplung SEC-Viskositätsdetek

tor untersucht (Abb. 3). Der mittlere KMHS-Exponent von 0,3 spricht für eine sehr kompakte Molekülform, welche bei stark verzweigten Polymeren eher zu erwarten ist. Sehr interessant ist das nicht-lineare Verhalten bei höheren Molmassen, welches wir bei dem eher steifen aliphatisch-aromatischen Polyester nicht beobachtet haben. Ein solches Verhalten wurde tatsächlich schon ab Molmassen von etwa $100 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei hoch verzweigten aliphatischen Polyestern theoretisch berechnet [5]. Ähnliche Formänderungen haben wir auch bei anderen hochverzweigten Polymeren zum ersten Mal beobachtet [6]. Molekulardynamische Untersuchungen an diesem Polymeren bestätigten, dass ein derartiges dynamisches Verhalten eindeutig auf den chemischen Charakter der Monomeren zurückzuführen ist. In Abb. 4 ist deutlich zu sehen, dass (nachdem das hochverzweigte Molekül in Lösung gebracht wird) durch die Wechselwirkungen freie Volumina innerhalb des Moleküls entstehen. Diese Änderungen in der Kompaktheit sind offensichtlich auf die flexiblere Struktur des aliphatischen Polyesters zurückzuführen, welche sich sowohl durch das Lösungsmittel als auch durch Molmassenänderungen beeinflussen lässt.

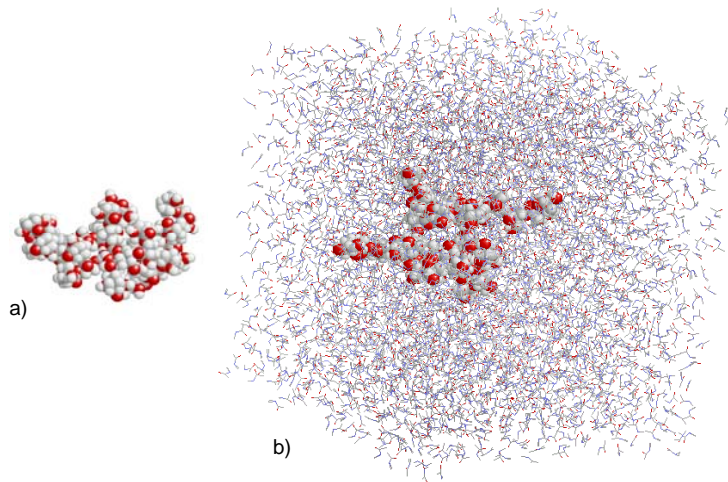


Abb. 4:
MD-Simulation eines aliphatischen Polyesters mit 35 Monomereinheiten bei Raumtemperatur: a) ohne Medium und b) in *N,N*-Dimethylacetamid als Lösungsmittel

Ein weiterer chemischer Parameter, der die Lösungseigenschaften beeinflusst, ist der Charakter der Endgruppen. Bei dendritischen Polymeren spielt dieser Faktor eine besonders große Rolle, da ihre Endgruppenanzahl deutlich höher als bei den anderen Polymerarchitekturen ist. Um dies zu überprüfen, haben wir die Endgruppen unseres OH-terminierten aliphatisch-aromatischen Polyesters (Schema 1) modifiziert und das phenylmodifizierte Polymer (Ph) analog dem Original untersucht. So konnte das KMHS-Verhalten von zwei sonst identischen Polymeren, nur mit unterschiedlichen Endgruppen, miteinander verglichen werden (Abb. 5). Der deutlich niedrigere KMHS-Exponent von 0,47 des Ph-terminierten im Vergleich zu 0,7 des OH-terminierten Polymers spricht für eine deutlich dichtere Molekülstruktur. Dieser Effekt könnte auf das „Einziehen“ der Endgruppen in dem entsprechenden Lösungsmittel zurückgeführt werden, was wir aber für wenig wahrscheinlich halten, da die weniger polaren Ph-Endgruppen eher stärker mit dem Lösungsmittel THF wechselwirken sollten als die OH-Gruppen. Eine plausible Erklärung für diese Kompaktheit haben wir darin gefunden, dass die Ph-Endgruppen ein größeres Volumen als die OH-Gruppen besitzen. Da die Endgruppen bei hochverzweigten Molekülen durch ihren statistischen Charakter nicht nur an der Oberfläche, sondern auch im Inneren des Moleküls verteilt sind, füllen die Ph-Endgruppen mehr

freies Volumen im Molekül aus. Dadurch werden auch die Moleküle dichter und der KMHS-Exponent sinkt.

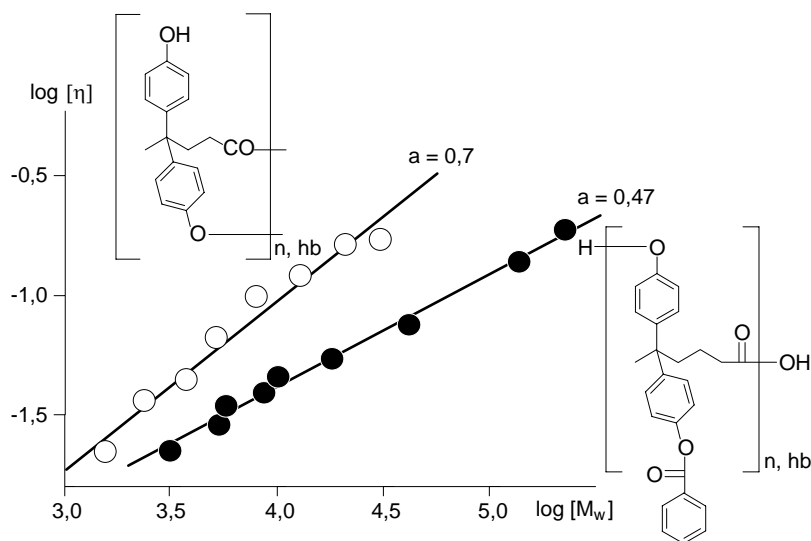
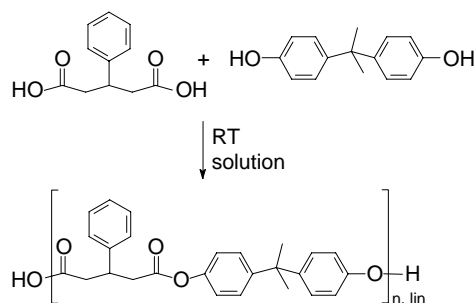


Abb. 5:
Vergleich des KMHS-Verhalten des hochverzweigten, OH-terminierten, aliphatisch-aromatischen Polyesters mit seinem Ph-modifizierten Produkt

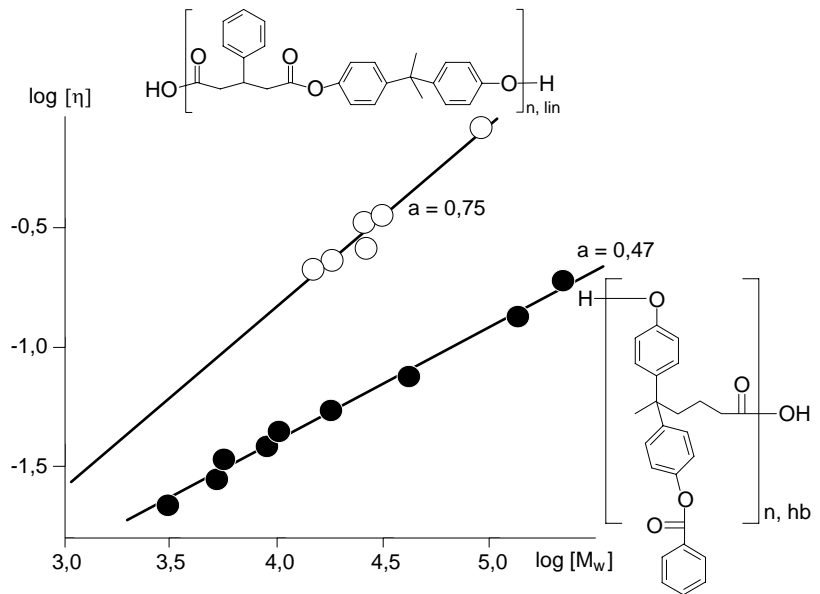
Eine wichtige Information über die Form der verzweigten Polymere liefert der Kontraktionsfaktor. Dieser Faktor wird durch das Verhältnis der Grenzviskositäten ($g' = [\eta]^{\text{branched}} / [\eta]^{\text{linear}}$) oder der Gyrationradien ($g = R_g^{\text{branched}} / R_g^{\text{linear}}$) eines linearen Polymers und seines verzweigten chemischen Analogons bei gleicher Molmasse gegeben. Um zu dieser Information zu gelangen, mussten wir einen linearen Polyester mit einer dem hochverzweigten aromatisch-aliphatischen Polyester analogen chemischen Struktur herstellen. Dieser lineare Polyester ist in Schema 2 dargestellt.



Schema 2:
Linearer Polyester

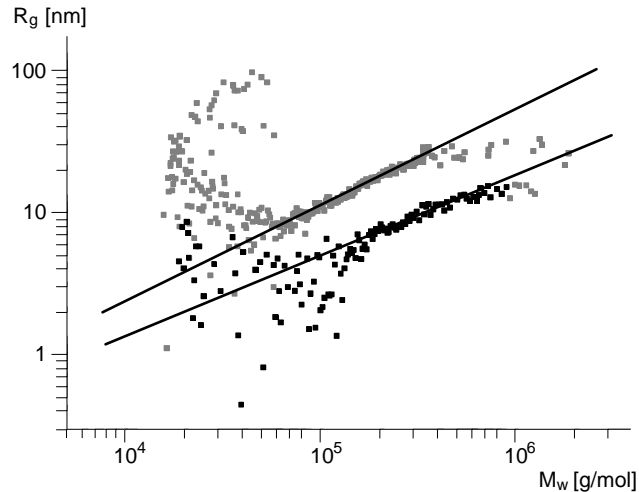
Damit ein Vergleich der Lösungseigenschaften zwischen der linearen und der dendritischen Struktur nur auf Basis der Architektur durchgeführt werden konnte, mussten wir den Einfluss weiterer Parameter ausschließen. Wie oben gezeigt, spielt der Einfluss der Endgruppen bei dendritischen Polymeren eine große Rolle. Deshalb sollte die Anzahl der OH-Gruppen bei den beiden Polymeren vergleichbar sein. Aus diesem Grund haben wir den zu 99 % Ph-modifizierten hochverzweigten Polyester für diese Untersuchung benutzt. Die KMHS-Plots, basierend auf Messungen an hochverzweigten Fraktionen und gezielt synthetisierten linearen Polymeren unterschiedlicher Molmasse, sind in Abb. 6 gezeigt. Das lineare Polymer besitzt das typische Verhalten für ein gut durchspültes Polymerknäuel, verglichen mit der eher globularen Form des dendritischen Polymeren. Der Kontraktionsfaktor g' von 0,4 bei den niedrigeren Molmassen bis zu 0,1 bei den höheren Molmassen entspricht einer sehr kompakten Struktur, vergleichbar mit einem Sternmolekül mit über 80 Armen [8].

Abb. 6:
Vergleich des KMHS-Verhalten des hochverzweigten, Ph-terminierten, aliphatisch-aromatischen Polyesters mit seinem linearen Analogon



Eine interessante Größe, relevant für verzweigte Polymere, ist der Exponent b aus der Gleichung $g' = g^b$. Für die Berechnung des Kontraktionsfaktors g aus den Gyrationradien der einzelnen Proben waren leider die Möglichkeiten der Lichtstreuung aufgrund der niedrigeren Molmassen nicht ausreichend. Um g berechnen zu können, haben wir breit verteilte Proben des linearen und des verzweigten Polymeren durch SEC, gekoppelt an MALLS, untersucht (Abb. 7).

Abb. 7:
Gyrationsradius R_g vs. Molmasse M_w aus einer Messung mittels SEC-MALLS von einem linearen Polyester (■) und eine Fraktion des Ph-terminierten, hochverzweigten Polyesters (■).



Aus dem so bestimmten g konnten wir einen Exponenten $b = 3,98$ berechnen. Dieser Wert liegt deutlich höher als der von Zimm und Kilb [9] berechnete Wert von 0,5 für sternförmige Polymere. Experimente an kammförmigen Polymeren ergeben höhere Werte bis zu 1,5. Für hochverzweigte Glykogene wurde bereits ein Wert von 2,45 gefunden [10]. Diese Angaben und auch spätere Untersuchungen an dendritischen Polyolefinen, führten zu der Schlussfolgerung, dass der Exponent b sehr empfindlich auf die Verzweigungsart reagiert und Werte über 1,5 für die dendritische Topologie charakteristisch sind.

Zusammenfassung

Das Lösungsverhalten und die Molekülform von hochverzweigten Makromolekülen werden sehr stark von ihrer besonderen Architektur beeinflusst. Eine ähnlich wichtige Rolle dabei spielt auch der chemische Charakter des Polymeren bzw. der eingesetzten Monomere. Einerseits haben wir festgestellt, dass die Monomerstruktur stark die Flexibilität des Moleküls, bzw. seine Form in der Lösung und die Abhängigkeit dieser Form von der Molmasse beeinflussen kann. Andererseits kann der Endgruppencharakter die Löseeigenschaften der dendritischen Polymeren besonders stark verändern, da die Endgruppenanzahl bei dieser Polymerklasse deutlich höher ist als bei anderen Polymeren. Weiterhin ist uns der Vergleich zwischen linearen und dendritischen Polymeren gleichen chemischen Charakters gelungen. Dadurch war es erstmals möglich, die starke Kontraktion des hochverzweigten aliphatisch-aromatischen Polyesters im Vergleich zu einem chemisch identischen linearen Polymeren zu berechnen. Aus der Kontraktion dieses Polymeren konnten wir einen hohen Verzweigungsexponenten extrahieren und schlussfolgern, dass dieser Exponent sehr empfindlich auf die Verzweigungstopologie reagiert und damit Werte von über 1,5 auf einen dendritischen Charakter zurückzuführen sind.

Literatur

- [1] B. Voit, D. Beyerlein, K.J. Eichhorn, K. Grundke, D. Schmaljohann, T. Loontjens: Chem. Eng. Technol. 25 (2002), S. 704-707
- [2] A. Ziemer: Hochverzweigte Polystyrole und deren Abmischungen für den Einsatz in Polyurethan-Schaumstoffen- Dissertation, Technische Universität Dresden (2003)
- [3] D. Schmaljohann, H. Komber, B. Voit: Acta Polym. 50 (1999), S. 196-204
- [4] H. Komber, A. Ziemer, B. Voit: Macromolecules 35 (2002), S. 3514-3519
- [5] J. Aerts: Comp. Theor. Polym. Sci. 8 (1998), S. 49-54
- [6] A. Lederer, D. Voigt, C. Clausnitzer, B. Voit: J. Chromatogr. A 976 (2002), S. 171-179
- [7] S.R. Turner, B. Voit, T.H. Mourey: Macromolecules 26 (1993), S. 4617-4623
- [8] W. Burchard - in: "Advances in Polymer Science", Vol. 143 / J. Roovers (Hrsg.). - Berlin [u.a.]: Springer-Verlag, (1999), S. 113-194
- [9] B.H. Zimm, R.W. Kilb: Polym. Sci. 37 (1959), S. 19-42
- [10] C.I. Ioan, T. Aberle, W. Burchard: Macromolecules 32 (1999), S. 7444-7453

