

Kinetik der radikalischen Polymerisation von Monomeren mit mesogener Seitengruppe in isotroper und anisotroper Lösung

Dissertation

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades

“Doctor rerum naturalium”

der Georg-August-Universität Göttingen

im Promotionsprogramm Chemie

der Georg-August University School of Science (GAUSS)

vorgelegt von

Alex Groschopp

aus Buenos Aires

Göttingen, 2018

Betreuungsausschuss

Prof. Dr. Philipp Vana, MBA Institut für Physikalische Chemie
Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. Martin Suhm Institut für Physikalische Chemie
Georg-August-Universität Göttingen

Mitglieder der Prüfungskommission

Referent

Prof. Dr. Philipp Vana, MBA Institut für Physikalische Chemie
Georg-August-Universität Göttingen

Korreferent

Prof. Dr. Martin Suhm Institut für Physikalische Chemie
Georg-August-Universität Göttingen

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission

Prof. Dr. Ricardo Mata Institut für Physikalische Chemie
Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. Dietmar Stalke Institut für Anorganische Chemie
Georg-August-Universität Göttingen

PD Dr. Thomas Zeuch Institut für Physikalische Chemie
Georg-August-Universität Göttingen

Dr. Florian Ehlers Institut für Physikalische Chemie
Georg-August-Universität Göttingen

Tag der mündlichen Prüfung: 05. Februar 2018

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung	1
2. Einleitung	3
3. Theorie	6
3.1 Ideale Radikalische Polymerisation.....	6
3.1.1 Initiierung	6
3.1.2 Propagation.....	7
3.1.3 Terminierung	8
3.2 Quasistationäre Bedingungen	8
3.3 Umsatzabhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten.....	9
3.3.1 Umsatzabhängigkeit der Propagation	10
3.3.2 Umsatzabhängigkeit der Terminierung.....	11
3.4 Kettenlängenabhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten.....	14
3.4.1 Kettenlängenabhängigkeit der Propagation	14
3.4.2 Kettenlängenabhängigkeit der Terminierung	15
3.5 Transfer.....	17
3.5.1 Intermolekularer Transfer	17
3.5.2 Intramolekularer Transfer	18
3.6 Propagationskoeffizienten mittels PLP–SEC	21

3.7 Analyse der Kettenlängenabhängigkeit der Terminierung mittels SP-PLP-ESR	23
4. Experimenteller Teil	26
4.1 Chemikalien	26
4.1.1 Initiatoren	26
4.1.2 Monomere	26
4.1.3 Weitere Chemikalien	27
4.2 Dichtemessungen	28
4.3 FT-NIR Spektroskopie	29
4.4 PLP-SEC	30
4.5 SEC	31
4.6 Elektronenspinresonanz	31
4.6.1 Experimenteller Aufbau	31
4.6.2 Probenvorbereitung und Messdurchführung	32
4.6.3 Kalibrierung	33
5. Mark-Houwink-Parameter	36
5.1 Einleitung	36
5.2 MA-HPBCHC	37
5.3 A-HPBCHC	39
5.4 FA-HPBCHC	41
6. Propagation von MA-HPBCHC	49
6.1 Einleitung	49
6.2 Strukturanalyse der PLP-SEC Kurven	49
6.3 Temperaturabhängigkeit von k_p	53
6.4 Propagation in nematischer Phase	57
7. Propagation und <i>backbiting</i> von A-HPBCHC	60
7.1 Einleitung	60
7.2 Propagation der SPRs	62

7.2.1	Strukturanalyse der PLP–SEC Kurven	62
7.2.2	Temperaturabhängigkeit von k_p^S	66
7.3	Backbiting	70
7.3.1	Das verwendete Modell	71
7.3.2	Die Temperaturabhängigkeit von k_{bb}	76
7.4	Zusammensetzung der Radikalpopulation	78
8.	Propagation von FA-HPBCHC	86
8.1	Einleitung	86
8.2	Das ESR-Spektrum	87
8.3	Strukturanalyse der PLP–SEC Kurven	89
8.4	Temperaturabhängigkeit von k_p	91
9.	Propagation von EA-HPBCHC	95
9.1	Einleitung	95
9.2	Das ESR-Spektrum	97
9.3	Bestimmung von k_p und Abschätzung von k_t	98
10.	Terminierung von Methacrylaten in nematischer und chiral-nematischer Phase	102
10.1	Einleitung	102
10.2	Das ESR-Spektrum von Methacrylaten in nematischer und chiral-nematischer Phase	103
10.3	Ordnung der nematischen Phase im Magnetfeld des ESR-Spektrometers	104
10.4	Terminierung von Methacrylaten in nematischer Phase	107
10.4.1	Der Exponent α_1	111
10.4.2	Der Exponent α_s	112
10.4.3	Die <i>crossover chain length</i> i_c	113
10.4.4	Der Terminierungskoeffizient $k_t^{1,1}$	115
10.5	Terminierung von Methacrylaten in chiral-nematischer Phase	119

11. Ausblick	125
12. Anhang	126
12.1 Dichtemessungen	126
12.2 PLP–SEC Ergebnisse.....	131
12.3 Abkürzungsverzeichnis.....	138
13. Literaturverzeichnis	142
Danksagung	150
Biografie des Autors	151

1. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Kinetik der radikalischen Polymerisation von reaktiven Mesogenen in isotroper und anisotroper Lösung. Kinetische Koeffizienten wurden mittels Puls laser-induzierter Polymerisation in Verbindung mit Größenausschlusschromatographie (PLP-SEC), Einzelpuls Puls laser-induzierter Polymerisation in Verbindung mit Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (SP-PLP-ESR) und ESR mit kontinuierlicher Initiierung bestimmt. Das Programmpaket PREDICI[®] wurde zur Simulation der Prozesse verwendet.

Durch *Reversible-Addition-Fragmentation-chain-Transfer-* (RAFT-) Polymerisation wurden monodisperse Polymerstandards für ein Methacrylat (MA-HPBCHC), Acrylat (A-HPBCHC) und Fluoroacrylat (FA-HPBCHC) mit jeweils der mesogenen Seitengruppe Hexyl-4'-pentyl-[1,1'-bi(cyclohexan)]-4-carboxylat (HPBCHC) hergestellt und durch SEC analysiert. Absolute Molmassen wurden für das Methacrylat und Acrylat durch Kombination von Lichtstreu- und Brechungsindexdetektion ermittelt. Für FA-HPBCHC wurden absolute Molmassen durch UV-Detektion der RAFT-Endgruppen bestimmt. Anschließend wurden durch Korrelation der absoluten und relativen Molmassen die Mark-Houwink-Koeffizienten der Polymere bestimmt. Deren Kenntnis erhöht maßgeblich die Genauigkeit der PLP-SEC Experimente.

Die Bestimmung der Propagationskoeffizienten von MA-HPBCHC und A-HPBCHC durch PLP-SEC ergab in beiden Fällen eine Verringerung von k_p entgegengesetzt zum literaturbekannten Trend für unverzweigte Alkylsubstituenten von höherer Propagationsgeschwindigkeit mit länger werdender Seitenkette. Diese Verringerung könnte durch einen entropisch

weniger begünstigten Übergangszustand der Propagationsreaktion aufgrund der sterisch anspruchsvollen Seitengruppe zu erklären sein.

Durch Untersuchung der Pulsfrequenzabhängigkeit der PLP-SEC Ergebnisse von A-HPBCHC wurde durch Vergleich mit PREDICI[®] Simulationen der *backbiting* Koeffizient k_{bb} bestimmt. Hierbei zeigt sich im Vergleich zu Butylacrylat ein verstärktes Auftreten von *backbiting*. Dies äußert sich zusätzlich in den Anteilen an *mid-chain* Radikalen unter quasistationären Bedingungen, welche mittels ESR bestimmt wurden.

Die Propagationsgeschwindigkeit von FA-HPBCHC wurde mittels PLP-SEC untersucht. Dabei handelt es sich um die erste Untersuchung von Fluoroacrylaten durch diese Methode. Als Resultat ergab sich ein hohes k_p , welches ein Beleg für den starken Einfluss des Fluorsubstituenten auf die Propagationskinetik ist.

Die Analyse der Propagation des Ethacrylats EA-HPBCHC erfolgte mittels ESR-Spektroskopie in Verbindung mit Umsatzmessungen. EA-HPBCHC zeigte ein sehr niedriges k_p bei 60 °C. Aufgrund quasistationärer Zustände konnten zusätzlich Hinweise auf eine Kettenlängenabhängigkeit der Terminierung gefunden und die Parameter des Kurzkettenbereiches, $k_t^{1,1}$ und α_s , abgeschätzt werden.

Die kettenlängenabhängige Terminierung von Ethylhexylmethacrylat (EHMA) und MA-HPBCHC wurde in der nematischen Flüssigkeit BL-087 mittels SP-PLP-ESR untersucht. Dabei zeigten die Makroradikale in flüssigkristalliner Lösung ein ähnliches Verhalten wie in isotroper Lösung. Das *composite model* lieferte eine akkurate Beschreibung der Radikalverläufe nach Initiierung durch einen Laserpuls. Die Exponenten α_s und α_1 ähneln denen anderer Methacrylate in Substanz. Die *crossover chain length* (i_c) hingegen ist für EHMA im Vergleich zu der Polymerisation in Substanz deutlich geringer. Die Auftragung von $k_t^{1,1}$ nach Arrhenius lieferte einen linearen Zusammenhang, was gegen einen Einfluss des Ordnungsparameters auf $k_t^{1,1}$ spricht. Die Zugabe von 5 bzw. 7 wt% des Dotierstoffes R-5011 zeigte keinen Einfluss auf α_s , α_1 oder i_c , beeinflusst jedoch $k_t^{1,1}$. Mit steigendem Anteil an R-5011 erhöht sich die Aktivierungsenergie von $k_t^{1,1}$.

2. Einleitung

Polymere sind in der heutigen Zeit eine wichtige Materialgruppe zur Herstellung unterschiedlichster Produkte. Von der massenhaft hergestellten Plastiktüte aus Polyethylen bis hin zu Hochleistungsmaterialien, wie beispielsweise Polyetherketon in Flugzeugen, sind Polymere überall anzutreffen.^[1] Besonders das geringe Gewicht, die wirtschaftlichen Herstellungskosten und die hohe Korrosionsresistenz machen sie attraktiv.

Im industriellen Rahmen ist die konventionelle radikalische Polymerisation von großer Relevanz. Die Molmassenverteilung und somit die physikalischen Eigenschaften des Produktes dieser Herstellungsmethode ergeben sich aus der Kinetik der Reaktion. Dementsprechend einleuchtend ist der Antrieb ein vollständiges Verständnis davon zu erreichen. Durch Untersuchung der Teilschritte der Reaktion können Modelle entwickelt werden, die eine computergestützte Simulation der Reaktion unter unterschiedlichsten Reaktionsbedingungen erlauben. Dies resultiert in einem Kostenersparnis, da systematische Experimente unter Variation von Parametern wie Temperatur, Druck, Initiatorkonzentration, Monomerkonzentration, Reaktorgröße oder Reaktortyp überflüssig werden.

Das Verständnis von Propagation und Terminierung ist elementar zur Erstellung eines kinetischen Modells für die radikalische Polymerisation. Die Bestimmung der Koeffizienten k_p und k_t ist dabei unumgänglich. Methoden, die keine gekoppelten Parameter bestimmen, sind aufgrund der hohen Verlässlichkeit anzustreben. Zur Bestimmung von k_p eignet sich hervorragend die vom IUPAC-Komitee „*Modeling of Polymerization Kinetics and Processes*“ empfohlene pulslaserinduzierte-Polymerisation in

Verbindung mit Größenausschlusschromatographie (PLP-SEC).^[2,3] Diese Methode ist ausführlich validiert worden und kam vielfach für Monomere in organischer und wässriger Lösung zur Anwendung.^[4-11] Zur erfolgreichen Bestimmung von k_p mittels PLP-SEC sind einige Randbedingungen und Grundvoraussetzungen zu beachten.^[12]

Die Elektronspinresonanz-Spektroskopie (ESR-Spektroskopie) erlaubt die direkte Messung der Radikalkonzentration. Wird diese nach Eintreffen eines Laserpulses verfolgt, kann der Terminierungsvorgang inklusive der auftretenden Kettenlängenabhängigkeit ausführlich untersucht werden. Das prägnante Akronym SP-PLP-ESR beschreibt diese Einzelpuls-Pulslaser-Polymerisation in Verbindung mit ESR-Spektroskopie.^[13,14] Nicht nur quantitative auch qualitative Informationen können mittels ESR gewonnen werden. Die Struktur und die Einschränkung der Rotationsfreiheit entlang des Polymerrückgrats von propagierenden Radikalen ist ausführlich untersucht worden.^[15,16] ESR-Spektroskopie erlaubt zusätzlich die Identifizierung unterschiedlicher Radikalspezies, welches aufschlussreiche Erkenntnisse zu Transferreaktion wie *backbiting* zutage brachte.^[17-19]

Eine außergewöhnliche Anwendung der radikalischen Polymerisation liegt in der Herstellung von speziellen Flüssigkristallanzeigen (*Liquid crystal display*, LCD). Dabei kann durch Polymerisation in einer flüssigkristallinen Phase die Temperaturstabilität und die elektrooptischen Eigenschaften dieser Mischung stark beeinflusst werden.^[20] Solche Materialien werden *Polymer-stabilized liquid crystals* genannt. Hierbei verwendet typischerweise Monomeranteile von bis zu 10 wt%. Prominente Beispiele sind *Polymer-stabilized vertical alignment cells* und *Polymer-stabilized liquid crystal blue phases*.^[21-23] Häufig werden für solche Anwendungen Monomere verwendet die anisotrope Eigenschaften aufweisen, oftmals eingeführt in der Seitengruppe, die so genannten reaktiven Mesogene. Die Kinetik der Polymerisation kontrolliert, auch in diesen Systemen, die Molmassenverteilung des Polymerproduktes und somit schlussendlich die Eigenschaften des Polymers. Die Eigenschaften des Polymers haben Einfluss auf das Maß der Interaktion zwischen Polymer und flüssigkristalliner Phase. Diese Interaktion beeinflusst die elektrooptischen Eigenschaften der Mischung. Dies führt somit letztendlich zu einer Korrelation zwischen Polymerisationskinetik und elektrooptischen Eigenschaften der Mischung. Diese Korrelation wurde von Iwata *et al.* für

Polymer-stabilized liquid crystal blue phases beobachtet, indem die Reaktionsrate mit der resultierenden Temperaturstabilität der Phasen verglichen wurde.^[24]

Die Kinetik der radikalischen Polymerisation in flüssigkristalliner Phase ist dementsprechend von großem Interesse und bietet die Möglichkeit der Optimierung von elektrooptischen Eigenschaften durch gezieltere Auswahl von Reaktionsbedingungen zur Erstellung von leistungsoptimierten Polymerprodukten. Während über die Messung von Reaktionsraten in flüssigkristallinen Medium in der Vergangenheit berichtet worden ist, sind dem Autor bis zum heutigen Zeitpunkt keine Studien bekannt in denen einzelne Reaktionsschritte mittels PLP-SEC oder SP-PLP-ESR untersucht worden sind.^[25-27] Somit blieben grundlegende Fragen zur radikalischen Polymerisation in Flüssigkristallen ungelöst. Beispielsweise welchen Einfluss mesogene Seitengruppen auf die Propagationsgeschwindigkeit der einzelnen Monomerklassen wie Methacrylaten oder Acrylaten haben. Oder in wie weit *backbiting* auch mesogene Acrylate betrifft. Von Interesse ist zudem der Einfluss der flüssigkristallinen Phasen auf die Terminierungsreaktion.

Ziel dieser Arbeit ist es einen Beitrag zum Verständnis der Kinetik der radikalischen Polymerisation in Flüssigkristallen zu leisten. Dazu wird die Bestimmung der Propagationskoeffizienten von jeweils einem Methacrylat, Acrylat, Fluoroacrylat und Ethacrylat mit der gleichen flüssigkristallinen Seitengruppe (Hexyl-4'-pentyl-[1,1'-bi(cyclohexan)]-4-carboxylat, HPBCHC) vorgestellt. Dies wurde in den ersten drei Fällen mittels PLP-SEC bewerkstelligt und im letzteren mittels ESR-Spektroskopie in Kombination mit Umsatzmessungen. Als Voraussetzung für die PLP-SEC Untersuchungen wird die Bestimmung der Mark-Houwink-Koeffizienten der Monomere durch SEC mit gekoppelter Mehrfachdetektion präsentiert.

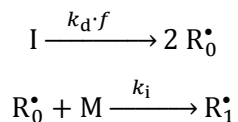
Weiterhin wird die Terminierung des mesogenen Methacrylats 6-(Methacryloyloxy)-hexyl-4'-pentyl-[1,1'-bi(cyclohexan)]-4-carboxylat (MA-HPBCHC) und des isotropen Monomers Ethylhexylmethacrylats beschrieben. Dabei wird die Kettenlängenabhängigkeit mittels SP-PLP-ESR vollständig aufgeschlüsselt und zusätzlich der Effekt der Zugabe eines chiralen Dotierstoffes (R-5011, Merck KGaA) vorgestellt.

3. Theorie

3.1 Ideale Radikalische Polymerisation

3.1.1 Initiierung

Die Initiierung der radikalischen Polymerisation erfolgt durch den Zerfall eines Initiatorsmoleküls in Primärradikale und kann photochemisch, thermisch oder durch Redoxprozesse verursacht werden. Die entstandenen Radikale reagieren im darauffolgenden Schritt mit dem Monomer und führen somit zum Kettenstart.



Hierbei soll I für den Initiator, R_0^\bullet für ein Initiatorfragmentradikal, M für das Monomer und R_1^\bullet für ein Radikal der Kettenlänge eins stehen. k_d bezeichnet den Geschwindigkeitskoeffizienten des Initiatorzerfalls und k_i den Geschwindigkeitskoeffizienten der Addition eines Monomermoleküls an das Initiatorfragmentradikal. Die Initiatoreffizienz f bezeichnet den Anteil an Primärradikalen die, ohne zu rekombinieren, den Lösungsmittelkäfig verlassen und Kettenwachstum initiieren.

Der homolytische thermische Zerfall eines Initiators kann durch ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung beschrieben werden.

$$\frac{dc_R}{dt} = 2 \cdot k_d \cdot f \cdot c_I \quad (3.1)$$

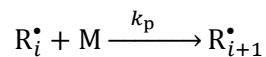
Im Falle einer photochemischen Initiierung durch einen Laserpuls lässt sich die Konzentration der entstehenden Radikale durch (3.2) beschreiben. Aufgrund der kurzen Pulsbreiten (ca. 20 ns), ist die Entstehung der Radikale instantan im Vergleich zu den restlichen Reaktionsschritten.

$$c_R^0 = 2 \cdot \Phi \cdot \frac{n_{\text{abs}}}{V} \quad (3.2)$$

Hierbei kennzeichnet Φ die Primärquantenausbeute, n_{abs} die Anzahl an absorbierten Photonen und V das entsprechende Volumen. Die Primärquantenausbeute ist das Produkt der Initiatoreffizienz und dem Anteil der absorbierten Photonen, die zu einem Initiatorzerfall geführt haben.

3.1.2 Propagation

Der Begriff Propagation beschreibt das Kettenwachstum durch Addition von Monomer an ein Radikal der Kettenlänge i , R_i^\bullet . Hierbei entsteht ein Makroradikal mit der Kettenlänge $i + 1$, R_{i+1}^\bullet . k_p entspricht hierbei dem Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion.

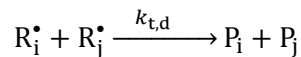
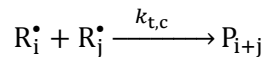


Die Änderung der Monomerkonzentration lässt sich durch das Geschwindigkeitsgesetz (3.3) beschreiben, mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten k_p .

$$\frac{dc_M}{dt} = -k_p \cdot c_M \cdot c_R \quad (3.3)$$

3.1.3 Terminierung

Terminierung bezeichnet die Reaktion zweier Radikale miteinander und erfolgt entweder durch Kombination oder Disproportionierung. Im ersten Fall bedeutet dies eine Kombination der zwei Radikale mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{t,c}$ zu einem desaktivierten Polymermolekül P_{i+j} , dessen Kettenlänge der Summe der Kettenlängen beider Makroradikale entspricht. Der zweite Fall beschreibt die Übertragung eines β -Wasserstoffatoms mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{t,d}$, wobei zwei desaktivierte Polymermoleküle entstehen (P_i und P_j).



Das Geschwindigkeitsgesetz der Terminierungsreaktion ist zweiter Ordnung und lässt sich als Abnahme der Radikalkonzentration angeben. Der Geschwindigkeitskoeffizient der Terminierung k_t entspricht der Summe von $k_{t,c}$ und $k_{t,d}$.

$$\frac{dc_R}{dt} = -2 \cdot k_t \cdot c_R^2 \quad (3.4)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wird die von IUPAC empfohlene Konvention der Inklusion des Faktors 2 in das Geschwindigkeitsgesetz angewendet.^[28]

3.2 Quasistationäre Bedingungen

Wird ein stationärer Zustand angenommen, bleibt die Radikalkonzentration im Laufe der Reaktion konstant. Dies bedeutet die Radikalbildungsrate muss der Terminierungsrate entsprechen. Dementsprechend ergibt sich durch Kombination von (3.1) und (3.4)

$$k_d \cdot f \cdot c_I = k_t \cdot c_R^2 \quad (3.5)$$

Durch Einsetzen von (3.5) in (3.3) lässt sich die Polymerisationsgeschwindigkeit R_p als zeitliche Abnahme der Monomerkonzentration in Abhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten von Initiatorzerfall, Propagation und Terminierung darstellen.

$$R_p = -\frac{dc_M}{dt} = \frac{k_p}{\sqrt{k_t}} \cdot \sqrt{k_d \cdot f \cdot c_I} \cdot c_M \quad (3.6)$$

3.3 Umsatzabhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten

Diffusion ist notwendigerweise ein Teilschritt der bimolekularen Reaktionschritte in radikalischen Polymerisationen. Im Verlauf einer Polymerisation kommt es aufgrund der Löslichkeitseigenschaften des Polymerprodukts bei steigenden Umsätzen zu einer Veränderung der Viskosität der Lösung. Nach der Einstein–Stokes-Beziehung gibt es eine Relation zwischen dem Diffusionskoeffizienten D und der dynamischen Viskosität η der Lösung.

$$D^i = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot r_i \cdot \eta} \quad (3.7)$$

Dabei bezeichnet k_B die Boltzmannkonstante, T die Temperatur und r_i den hydrodynamischen Radius des Makromoleküls. Diese Abhängigkeit resultiert in einer Umsatzabhängigkeit der Reaktionsschritte in der radikalischen Polymerisation.

3.3.1 Umsatzabhängigkeit der Propagation

Die Propagation kann in zwei konsekutive Teilschritte unterteilt werden: Die Diffusion des Makromoleküls und Monomers aufeinander zu und die chemische Reaktion. Dementsprechend ergibt sich für k_p folgende Abhängigkeit.^[29]

$$\frac{1}{k_p} = \frac{1}{k_{p,0}} + \frac{1}{k_{p,D}} \quad (3.8)$$

Hierbei beschreibt $k_{p,0}$ den Propagationsschritt ohne Diffusionsbeitrag und $k_{p,D}$ den Diffusionsprozess der Propagationsreaktion. Der Geschwindigkeitskoeffizient k_D einer diffusionskontrollierten Reaktion kann durch die Smoluchowski-Gleichung beschrieben werden:^[30]

$$k_D = 4 \cdot \pi \cdot N_A \cdot (D_S^A + D_S^B) \cdot R_c \quad (3.9)$$

Hierbei kennzeichnen D_S^A und D_S^B die Diffusionskoeffizienten der Reaktanden und R_c den Einfangradius. Aufgrund der sehr viel kleineren Molekularradien wird der Diffusionsschritt der Propagation vorwiegend von der Monomerdiffusion bestimmt.

Aus dem vorangegangenen lässt sich nun für $k_{p,D}$ eine umgekehrt proportionale Abhängigkeit zur umsatzabhängigen relativen Viskosität der Lösung $\eta_r(X)$ annehmen.

$$k_{p,D} = \frac{k_{p,D}^0}{\eta_r(X)} \quad (3.10)$$

Hier ist $k_{p,D}^0$ der Geschwindigkeitskoeffizient des Diffusionsprozesses der Propagationsreaktion bei $X = 0$. Dementsprechend ist die Propagationsrate eine Funktion der Viskosität, die sich bei einer linearen Polymerisation gewöhnlicherweise erst bei hohen Umsätzen von über 0,8 stark verändert.

Somit ist k_p in einem weiten Umsatzbereich chemisch kontrolliert und nahezu konstant. Erreicht die Reaktion jedoch hohe Umsätze und eine daraus erfolgende hohe Viskosität, tritt Diffusionskontrolle ein. Dieser Übergangspunkt wird als Glaspunkt bezeichnet. Die Diffusionskontrolle sorgt ab diesem Punkt für eine Verringerung von k_p , wie ausgiebig für Styrol und MMA gezeigt wurde.^[31,32]

3.3.2 Umsatzabhängigkeit der Terminierung

Die Terminierungsreaktion kann wie im Falle der Propagation durch Diffusion und anschließender Reaktion der zwei Radikale beschrieben werden. Hierbei wird aufgrund der hohen Reaktivität der Radikale eine Diffusionskontrolle angenommen.^[33] Diese Annahme wird durch die Tatsache gestützt, dass für k_t eine umgekehrt proportionale Abhängigkeit von η beobachtet werden kann und dass k_t mit zunehmendem Druck abnimmt.^[34,35]

Der Mechanismus der Terminierungsreaktion wurde von Benson und North als dreischrittiger Prozess beschrieben.^[36] Dabei finden konsekutiv Translationsdiffusion, Segmentdiffusion und zuletzt die chemische Reaktion statt (siehe Abbildung 3.1). Die Translationsdiffusion kennzeichnet die massenzentrierte Diffusion zweier Makroradikale zueinander und die Segmentdiffusion die Neuorientierung der geknäulten Polymerketten die eine Annäherung der reaktiven Radikalzentren und somit die chemische Reaktion erlaubt.

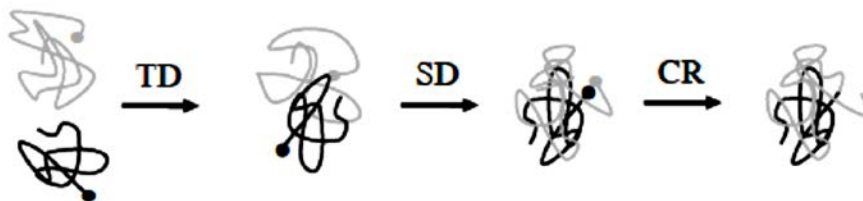


Abbildung 3.1: Darstellung der Terminierungsreaktion unterteilt in Reaktionsschritten: Translationsdiffusion (TD), Segmentdiffusion (SD) und chemische Reaktion (CR).^[37]

Der Geschwindigkeitskoeffizient k_t zeigt nach diesem Modell folgende Abhängigkeit.^[29]

$$\frac{1}{k_t} = \frac{1}{k_{TD}} + \frac{1}{k_{SD}} + \frac{1}{k_{CR}}. \quad (3.11)$$

Die Translationsdiffusionsrate lässt sich ins Verhältnis zur umsatzabhängigen relativen Viskosität des Reaktionsmediums setzen.

$$k_{TD} = \frac{k_{TD}^0}{\eta_r(X)} \quad (3.12)$$

Hierbei kennzeichnet k_{TD}^0 den Translationsdiffusionskoeffizienten bei einem Umsatz von null. Dieses Modell ist ausreichend zur Beschreibung von realen Systemen solange kein hoher Umsatz erreicht wird. Erreicht das System einen hohen Umsatz und eine dementsprechend hohe Viskosität, kommt es zu einer starken Hinderung der Diffusionsprozesse. Ab diesem Zeitpunkt muss die Reaktionsdiffusion beachtet werden. Hierbei findet die Annäherung der reaktiven Radikalzentren nicht durch Diffusion statt, stattdessen wird der Abstand der Reaktionszentren durch Propagation überwunden. Dementsprechend ist der Reaktionsdiffusionskoeffizient k_{RD} proportional zu k_p und zur Reaktionsdiffusionskonstante CRD.

$$k_{RD} = C_{RD} \cdot k_p \cdot \frac{c_M}{c_M^0} = C_{RD} \cdot k_p \cdot (1 - X) \quad (3.13)$$

Aus diesem Zusammenhang kann die Beschreibung von k_t ergänzt werden.

$$k_t = \frac{1}{\frac{1}{k_{TD}} + \frac{1}{k_{SD}} + \frac{1}{k_{CR}}} + k_{RD} \quad (3.14)$$

Aus (3.10), (3.12), (3.13) und (3.14) ergibt sich:

$$k_t = \frac{1}{\frac{\eta_r(X)}{k_{TD}^0} + \frac{1}{k_{SD}}} + \frac{C_{RD} \cdot (1 - X)}{\frac{1}{k_p} + \frac{\eta_r(X)}{k_{p,D}^0}}. \quad (3.15)$$

Diese Gleichung liefert eine angemessene Beschreibung von k_t mit fortlaufendem Umsatz für die bis zum jetzigen Zeitpunkt untersuchten Systeme.

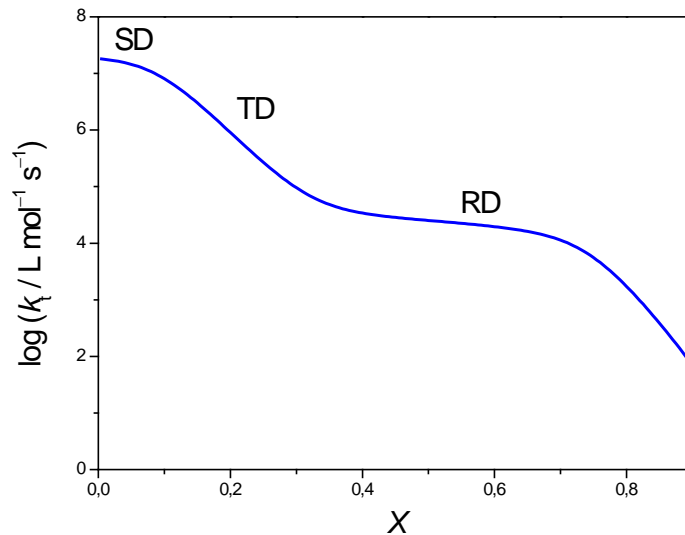


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Abhängigkeit des Terminierungskoeffizienten von dem Umsatz. Der kontrollierende Schritt im jeweiligen Segment ist als SD, TD und RD gekennzeichnet, analog zu der Beschreibung im Text.

Wird nun der Verlauf von k_t in Bezug auf den Monomerumsatz für ein gegebenes System betrachtet, welcher schematisch in Abbildung 3.2 dargestellt ist, kann dieser in drei Bereiche unterteilt werden. Bei niedrigem Umsatz ist nur eine geringfügige Änderung von k_t zu beobachten, welche für eine Kontrolle durch Segmentdiffusion als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt spricht, da diese langsamer verläuft als die Translationsdiffusion. Steigt der Umsatz an kommt es zu einer Viskositätsänderung aufgrund der gelösten Polymerketten. Dies hat eine

Hinderung der Translationsdiffusion und demensprechend eine Kontrolle durch k_{TD} zur Folge. Die Verringerung von k_t äußert sich in einer Erhöhung der Polymerisationsrate, was gewöhnlicherweise als Gel-Effekt oder Trommsdorff–Norrish–Smith-Effekt bezeichnet wird.^[38] Bei hohem Umsatz sind die Diffusionsprozesse derart verlangsamt dass Reaktionsdiffusion als geschwindigkeitsbestimmender Schritt einsetzt. Somit sinkt die Terminierungsrate mit steigenden Umsatz aufgrund der Proportionalität von k_{RD} und k_p .

3.4 Kettenlängenabhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten

Die Berücksichtigung der Kettenlängenabhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten ist unabdingbar für ein vollständiges Verständnis der ablaufenden Prozesse in einer radikalischen Polymerisation. Aufgrund der Diffusionskontrolle der Terminierungsreaktion ist die Kettenlängenabhängigkeit in diesem Falle viel stärker ausgeprägt als im Falle der Propagation, die vorwiegend chemisch kontrolliert ist.

3.4.1 Kettenlängenabhängigkeit der Propagation

Gewöhnlicherweise wird die Propagation in guter Näherung als kettenlängenunabhängig betrachtet. Experimentelle Befunde, die mittels PLP–SEC und PLP–MALDI–ToF–MS (*Matrix-Assisted-Laser-Desorption-Ionization Time-of-Flight Mass-Spectrometry*) gewonnen werden konnten, legen nahe, dass im Oligomeren Bereich (Kettenlängen bis 10) ein Einfluss von der Kettenlänge auf k_p vorliegt, der den Koeffizienten bis zu einer Größenordnung weit erhöhen kann.^[39,40] Diese Abhängigkeit kann folgendermaßen beschrieben werden:^[41]

$$k_p^i = k_p \left[1 + C_1 \cdot \exp \left(- \frac{\ln 2}{i_{1/2}} \cdot (i - 1) \right) \right] \quad (3.16)$$

Hierbei beschreibt $i_{1/2}$ eine Halbwertszeit-Kettenlänge die als charakteristische Kettenlänge verstanden werden kann, bis hin zu der der Einfluss der Kettenlängenabhängigkeit auf k_p vorherrscht. C_1 ist ein Proportionalitätsfaktor der die Verringerung von k_p beschreibt.

$$C_1 = \frac{k_p^1 - k_p}{k_p} \quad (3.17)$$

3.4.2 Kettenlängenabhängigkeit der Terminierung

Die starke Ausprägung der Kettenlängenabhängigkeit der Terminierung erscheint offensichtlich unter Berücksichtigung der Diffusionskontrolle dieses Reaktionsschrittes. Durch Addition von Monomereinheiten kommt es zur Änderung des hydrodynamischen Radius und dementsprechend nach (3.7) zu einer Änderung des Diffusionskoeffizienten. Dementsprechend muss zur Beschreibung der Terminierung ein Koeffizient verwendet werden, der die Kettenlängen i und j der zwei beteiligten Makroradikale berücksichtigt, $k_t(i, j)$. In Puls laser-induzierten Experimenten wie PLP-SEC und SP-PLP-ESR kann aufgrund der zeitgleichen Initiierung aller Ketten davon ausgegangen werden, dass $i = j$ gilt. In diesem Falle eignet sich das *composite model* von Smith, Russel und Heuts zur Darstellung des Terminierungsprozesses.^[42] Hierbei wird k_t in zwei Einflussbereiche unterteilt, den Kurzkettenbereich und den Langkettenbereich. Der Übergang wird durch eine kritische Kettenlänge, die so genannte *crossover chain length* i_c definiert. Somit ergeben sich für die einzelnen Bereiche folgende Abhängigkeiten von $k_t(i, i)$:

$$k_t(i, i) = k_t(1, 1) \cdot i^{-\alpha_s} ; i \leq i_c \quad (3.18)$$

$$k_t(i, i) = k_t(1,1) \cdot i_c^{-\alpha_s + \alpha_1} \cdot i^{-\alpha_1} = k_t^0 \cdot i^{-\alpha_1} ; i > i_c \quad (3.19)$$

$k_t(1,1)$ bezeichnet den Koeffizienten für die Terminierung zweier Radikale der Kettenlänge eins. Zu erwarten ist bezüglich dieses Wertes eine direkte Relation zu (3.9). k_t^0 beschreibt das hypothetische Verhalten zweier geknäuelter Makroradikale der Kettenlänge eins, während α_s und α_1 das Ausmaß der Kettenlängenabhängigkeit für den Kurz- und Langkettenbereich angeben. Die meisten Untersuchungen ergaben keine Abhängigkeit von α_s , α_1 oder i_c von der Temperatur.^[34,43,44] Sörensen hingegen fand für Ethylhexylmethacrylat (EHMA) eine starke Verringerung von i_c mit der Temperatur, die er mit der starken Hinderung der internen Rotation aufgrund der α -Methylgruppe begründete.^[45] Die Abhängigkeit von $k_t(1,1)$ von der Kettenlänge nach dem hier vorgestellten *composite model* ist in Abbildung 3.3 zur Übersicht graphisch dargestellt.

Wie oben erwähnt kann ein Bezug zwischen $k_t(1,1)$ und der Smoluchowski-Gleichung aufgestellt werden. Da es sich bei der Terminierung um eine Reaktion zweier Radikale handelt die nur im Falle von Singulett-Spinmultiplizität reagieren können, muss der rechte Term von (3.9) aus statistischen Gründen mit 0,25 multipliziert werden.^[46] Wird zusätzlich angenommen, dass sich die Diffusionskoeffizienten mittels Einstein-Stokes (3.7) beschreiben lassen und dass $D_1^A = D_1^B$, ergibt sich:

$$k_t(1,1) = \frac{R \cdot T}{6 \cdot \eta} \cdot \frac{R_c}{r_i} \quad (3.20)$$

Für sphärisch geformte Radikale ergibt sich der Einfangradius als Summe der hydrodynamischen Radien $R_c = 2 r_i$. Daraus ergibt sich das sogenannte Diffusionslimit für $k_t(1,1)$, welches die maximale theoretische Terminierungsrate für eine gegebene Temperatur und Viskosität angibt.

$$k_t(1,1) = \frac{R \cdot T}{3 \cdot \eta} \quad (3.21)$$

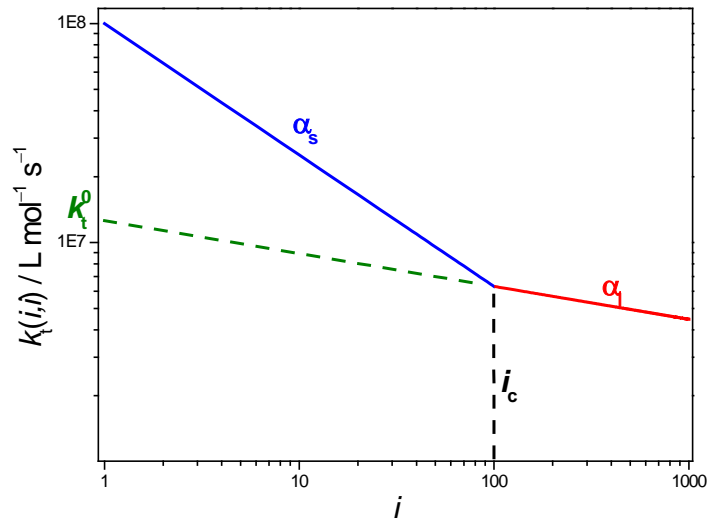


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Abhängigkeit von $k_t(1,1)$ von der Kettenlänge i nach dem *composite model*. Die Parameter des Modellsystems betragen $k_t(1,1) = 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\alpha_s = 0,6$, $\alpha_l = 0,15$ und $i_c = 100$.

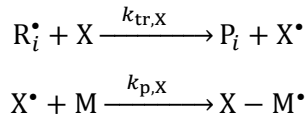
Aus (3.21) ergibt sich dementsprechend eine grundlegende Beziehung zwischen $k_t(1,1)$ und der Fluidität der Lösung. Daraus ergibt sich die Erwartung einer ähnlichen Aktivierungsenergie von $k_t(1,1)$ und η^{-1} .

3.5 Transfer

3.5.1 Intermolekularer Transfer

Intermolekularer Transfer bezeichnet bei radikalischen Polymerisationen die Übertragung der Radikalfunktionalität auf ein anderes Molekül wie z. B. Lösungsmittel, Monomer, Polymer oder Transferagens. Die Übertragung erfolgt mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{tr,X}$. Das neugebildete

Radikal ist in der Lage eine Monomereinheit mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{p,X}$ zu addieren.



Das Geschwindigkeitsgesetz ist somit zweiter Ordnung:

$$-\frac{dc_X}{dt} = k_{tr,X} \cdot c_R \cdot c_X. \quad (3.22)$$

Transfer führt im Allgemeinen zu einer Verringerung des mittleren Polymerisationsgrades des Polymerprodukts. Häufig wird der Transferkoeffizient in Relation zum Propagationskoeffizienten gestellt. Daraus ergibt sich die Transferkonstante $C_{tr,X}$.

$$C_{tr,X} = \frac{k_{tr,X}}{k_p} \quad (3.23)$$

3.5.2 Intramolekularer Transfer

Der intramolekulare Transfer beschreibt eine Übertragung der Radikalfunktionalität innerhalb des Makroradikals. Dieser Effekt ist besonders ausgeprägt bei der Polymerisation von Acrylaten, wobei eine Wasserstoffabstraktion über einen sechsgliedrigen Übergangszustand, das sogenannte *backbiting*, stattfindet. Aus einem sekundären propagierenden Radikal (SPR) entsteht ein stärker stabilisiertes tertiäres Radikal (MCR, *mid chain radical*). Kontrolliert durch den Geschwindigkeitskoeffizienten k_{bb} wird die Radikalfunktionalität vom Kettenende auf die dritte Monomereinheit, durch eine konzertierte [1,5]-Wasserstoffübetragungsreaktion, verschoben (s. Abbildung 3.4).

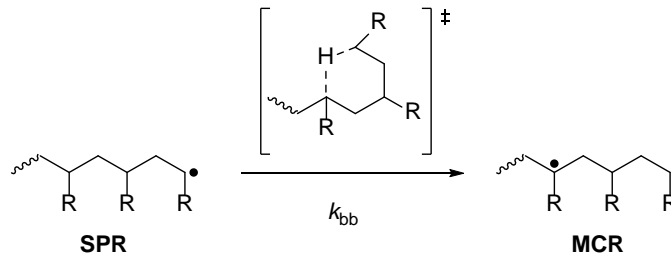


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der *backbiting* Reaktion. R kennzeichnet eine Seitengruppe.

Die Triebkraft der Reaktion ist, resultierend aus der sehr unterschiedlichen Stabilität von Edukt und Produkt, enthalpischer Natur. Daraus ergibt sich, dass weiteres *backbiting* ausgehend von einem MCR zu einer späteren Position statistisch betrachtet, aufgrund des geringen enthalpischen Gewinns, deutlich unwahrscheinlicher wird.^[47] Experimentell wurde ein Anteil von Langkettenverzweigungen beobachtet, der zusätzlich auf einen entropischen Beitrag in der Reaktion schließen lässt.^[48] *Backbiting* ist eine irreversible Reaktion, MCRs können jedoch durch Kreuzpropagation wieder in SPRs überführt werden.^[16] Homoterminierung mit anderen MCRs und Kreuzterminierung mit SPRs ist weiterhin ein möglicher Reaktionsweg für diese Spezies. Eine komplette Übersicht der Reaktivität ist in Kapitel 7 dargestellt. *Backbiting* hat aufgrund der stark differierenden Reaktivität von SPRs und MCRs tiefgreifende Folgen für die Kinetik der betroffenen Systeme. Im Allgemeinen lässt sich, im Vergleich zu Vorhersagen die nur SPR-Kinetik berücksichtigen, eine Retardierung bei der Polymerisation von Acrylaten beobachten.^[49] Auf struktureller Ebene bedeutet *backbiting* die Entstehung von Kurzkettenverzweigungen innerhalb der Polymere, welche Auswirkungen auf die Eigenschaften des Produktes haben können.

Das Geschwindigkeitsgesetz für *backbiting* ist erster Ordnung und gegeben als:

$$-\frac{dc_{\text{SPR}}}{dt} = k_{bb} \cdot c_{\text{SPR}} \quad (3.24)$$

Über den Einfluss des *backbiting* auf die Kinetik der Reaktion unter quasistationäre Bedingungen wurde in der Literatur ausführlich

berichtet.^[50-53] Hier soll nur ein kurzer Einblick in die Zusammenhänge der Geschwindigkeitskoeffizienten gegeben werden. Zunächst kann ein effektiver Propagationskoeffizient k_p^{eff} definiert werden. Dieser beschreibt die in einem Umsatz-Zeit-Experiment beobachtbare Monomeradditionsrate.

$$k_p^{\text{eff}} = k_p^s \cdot (1 - x_{\text{MCR}}) + k_p^t \cdot x_{\text{MCR}} \quad (3.25)$$

Hier ist k_p^s der Propagationskoeffizient der SPRs, k_p^t der Propagationskoeffizient der MCRs und x_{MCR} der Anteil an MCRs an der gesamten Radikalpopulation. Aufgrund von $k_p^s \gg k_p^t$ kann (3.25) vereinfacht werden und eine lineare Beziehung zwischen dem Anteil an MCRs und der Retardierung der Reaktion aufgestellt werden:

$$k_p^{\text{eff}} = k_p^s \cdot (1 - x_{\text{MCR}}). \quad (3.26)$$

Durch Vernachlässigung der MCR Terminierung und der Annahme von Kreuzpropagation als einzigen MCR Abbauschritt, kann der Anteil an MCRs im System wie folgt beschrieben werden:

$$x_{\text{MCR}} = \frac{k_{\text{bb}}}{k_{\text{bb}} + k_p^t \cdot c_M}. \quad (3.27)$$

Analog zu (3.26) lässt sich auch für die Terminierung ein effektiver Koeffizient aufstellen. Hierbei kennzeichnet k_t^{ss} den Terminierungskoeffizient zweier SPRs, k_t^{st} den eines SPRs und eines MCRs und k_t^{tt} den zweier MCRs.

$$k_t^{\text{eff}} = k_t^{\text{ss}} \cdot (1 - x_{\text{MCR}})^2 + k_t^{\text{st}} \cdot (1 - x_{\text{MCR}}) \cdot x_{\text{MCR}} + k_t^{\text{tt}} \cdot (x_{\text{MCR}})^2 \quad (3.28)$$

Die Polymerisationsrate des Systems kann mit den eingeführten Koeffizienten beschrieben werden.

$$R_p = -\frac{dc_M}{dt} = \frac{k_p^{\text{eff}}}{\sqrt{k_t^{\text{eff}}}} \cdot \sqrt{k_d \cdot f \cdot c_I \cdot c_M} \quad (3.29)$$

3.6 Propagationskoeffizienten mittels PLP–SEC

Die PLP–SEC Methode wurde von Olaj *et al.* eingeführt und basiert auf der Synthese von Polymermaterial durch periodische Bestrahlung mittels Laserpulsen mit kurzen Pulsbreiten (< 20 ns).^[2,3] Prinzipiell ist Terminierung innerhalb des Experiments jederzeit möglich, jedoch aufgrund der erhöhten Radikalkonzentration zum Zeitpunkt der Laserbestrahlung am wahrscheinlichsten. Die anschließende Analyse der Molmassenverteilungen mittels SEC erlaubt die Korrelation zwischen Reaktionszeit (t) und Polymerisationsgrad (L_b) der entstandenen Polymere und daraus die Bestimmung von k_p . Dazu wird der Polymerisationsgrad der Laserinitiierten und -terminierten Ketten durch die Wendepunkte (*point of inflection*, POI) auf der niedermolekularen Seite der Molmassenverteilung der PLP Strukturen bestimmt. Der Faktor b berücksichtigt Ketten die nicht durch den konsekutiven Laserpuls, sondern bei den darauffolgenden Laserpulsen terminiert wurden. Die der Technik zugrundeliegende Theorie und die sich daraus ergebenden Limitierungen sind ausführlich in der Literatur beschrieben.^[54,55]

$$L_b = k_p \cdot c_M \cdot t \cdot b \quad (3.30)$$

Mithilfe dieser Technik konnten verlässliche Propagationskoeffizienten für eine Reihe von Monomeren in Substanz wie Styrol, Methacrylate und Acrylate bestimmt werden.^[4,6,56,57]

Die Analyse des Polymerprodukts erfolgt durch SEC und basiert auf der säulenchromatographischen Trennung der Moleküle nach hydrodynamischen Radius. Erfolgt die Detektion durch Konzentrationsdetektoren wie Brechungsindex- oder UV-Detektoren muss der Aufbau durch Elutionsvolumen-zu-Molmasse-Korrelationen von bekannten Proben kalibriert werden. Solche Kalibrierungsstandards sind nur für eine limitierte Auswahl an Polymeren verfügbar. Zur Analyse anderer Polymere kann das Prinzip der universellen Kalibrierung verwendet werden.^[58] Dazu wird das hydrodynamische Volumen V_h ins Verhältnis zur intrinsischen Viskosität $[\eta]$ und Molmasse M des Polymers gesetzt.

$$V_h = \frac{[\eta] \cdot M}{2,5 \cdot N_A} \quad (3.31)$$

Die intrinsische Viskosität leitet sich aus der Mark–Houwink-Gleichung ab, welche mithilfe der Mark–Houwink-Koeffizienten K und a das Verhalten von Polymeren in Lösungen beschreibt.

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad (3.32)$$

Sind die Mark–Houwink-Koeffizienten für das zu messende Polymer bekannt kann die Molmassenverteilung, welche aus Messungen von Kalibrierungsstandards gewonnen wurde, mittels (3.34) in eine absolute Molmassenverteilung umgerechnet werden. Dabei wird angenommen, dass die Elutionszeit nur abhängig vom hydrodynamischen Volumen und nicht

von der Art des Polymers ist. Somit gilt für zwei Polymere mit gleichem hydrodynamischen Volumen:

$$K_1 \cdot M_1^{a_1+1} = K_2 \cdot M_2^{a_2+1} \quad (3.33)$$

$$\log(M_2) = \frac{1}{1+a_2} \log\left(\frac{K_1}{K_2}\right) + \frac{1+a_1}{1+a_2} \log(M_1) \quad (3.34)$$

Der Index 2 kennzeichnet das zu untersuchende Polymer, während 1 das Polymer aus der Kalibrierung bezeichnet.

3.7 Analyse der Kettenlängenabhängigkeit der Terminierung mittels SP-PLP-ESR

Die SP-PLP-ESR Methode ist die direkteste Methode die Kettenlängenabhängigkeit des Terminierungsprozesses in radikalischen Polymerisationen zu messen. Durch Messung des Verlaufes der Radikalkonzentration nach nahezu instantaner Initiierung durch den Laserpuls kann eine vollständige Beschreibung der Terminierung nach dem *composite model* erreicht werden. Dank des homogenen Wachstums der Ketten kann die Zeitachse in eine Kettenlängenachse überführt werden.

$$i = k_p \cdot c_M \cdot t \quad (3.35)$$

Das mittlere Zeitintervall der Propagation t_p kann somit derart ausgedrückt werden:

$$t_p = \frac{1}{k_p \cdot c_M}. \quad (3.36)$$

Werden die Ausdrücke (3.35) und (3.37) auf die Kurz- und Langkettenbeschreibung nach dem *composite model* (3.18) und (3.19) angewendet und dies in das Geschwindigkeitsgesetz der Terminierung (3.4) eingesetzt, wird die Abnahme der Radikalkonzentration nach einem Laserpuls für den Kurzketten- und Langkettenbereich erhalten.

$$\frac{c_R}{c_R^0} = \left(\frac{2 \cdot k_t^{1,1} \cdot c_R^0 \cdot t_p^{\alpha_s}}{1 - \alpha_s} \cdot t_p^{(1-\alpha_s)} + 1 \right)^{-1} \quad (3.37)$$

$$\frac{c_R}{c_R^0} = \left(\frac{2 \cdot k_t^0 \cdot c_R^0 \cdot t_p^{\alpha_1}}{1 - \alpha_1} \cdot t_p^{(1-\alpha_1)} + 1 \right)^{-1} \quad (3.38)$$

$$\log \left(\frac{c_R^0}{c_R} - 1 \right) = \log(C) + (1 - \alpha) \cdot \log(t) \quad (3.39)$$

Eine doppeltlogarithmische Auftragung nach (3.39) von (3.37) und (3.38) erlaubt theoretisch die Bestimmung von α_s und α_1 aus der Steigung und von $k_t^{1,1}$ und k_t^0 aus dem Ordinatenabschnitt bei Kenntnis von c_R^0 .

Für den Kurzkettenbereich stellte sich diese Herangehensweise aufgrund der Vernachlässigung des Initiatorfragments als ungenügend heraus.^[59] Russel *et al.* schlugen eine Erweiterung von (3.35) vor.^[60]

$$i = k_p \cdot c_M \cdot t + 1 \quad (3.40)$$

Mit analoger Vorgehensweise wie für (3.37) lässt sich ein neuer Term für den Kurzkettenbereich aufstellen.

$$\frac{c_R}{c_R^0} - 1 = \frac{2 \cdot k_t^{1,1} \cdot c_R^0 \cdot \left((k_p \cdot c_M \cdot t + 1)^{1-\alpha_s} - 1 \right)}{k_p \cdot c_M \cdot (1 - \alpha_s)} \quad (3.41)$$

Die beste Übereinstimmung der experimentellen Daten mit Modellparametern durch Analyse des Langkettenbereiches mittels doppeltlogarithmischer Auftragung nach (3.39) und der nichtlinearen Anpassung von (3.41) im Kurzkettenbereich erhalten. Eine ausführliche Beschreibung der Vorgehensweise zur Bestimmung der gesamten Parameter der kettenlängenabhängigen Terminierung wird in Kapitel 10 ausführlich vorgestellt.

4. Experimenteller Teil

4.1 Chemikalien

4.1.1 Initiatoren

2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on (Darocure 1173)

2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on ($M = 164,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Sigma Aldrich, 97 %) wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on (DMPA)

2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on ($M = 256,30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Sigma Aldrich, 99%) wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (AIBN)

2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) ($M = 164,21 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Sigma Aldrich, 98%) wurde durch Umkristallisation aus Aceton gereinigt.

4.1.2 Monomere

2-Ethylhexylmethacrylat (EHMA)

2-Ethylhexylmethacrylat ($M = 198,30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Sigma Aldrich, 98 %, 50 ppm Hydrochinonmonomethylether) wurde mit Inhibitorremover (Aldrich) säulenchromatographisch gereinigt und direkt weiterverwendet.

6-(Methacryloyloxy)-hexyl-4'-pentyl-[1,1'-bi(cyclohexan)]-4-carboxylat (MA-HPBCHC)

6-(Methacryloyloxy)-hexyl-4'-pentyl-[1,1'-bi(cyclohexan)]-4-carboxylat ($M = 448,69 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) wurde von Merck KGaA im Rahmen einer Kooperation zur Verfügung gestellt. Das Monomer wurde mit Inhibitorremover (Aldrich) säulenchromatographisch gereinigt und direkt weiterverwendet.

6-(Acryloyloxy)-hexyl-4'-pentyl-[1,1'-bi(cyclohexan)]-4-carboxylat (A-HPBCHC)

6-(Acryloyloxy)-hexyl-4'-pentyl-[1,1'-bi(cyclohexan)]-4-carboxylat ($M = 434,66 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) wurde von Merck KGaA im Rahmen einer Kooperation zur Verfügung gestellt. Das Monomer wurde mit Inhibitorremover (Aldrich) säulenchromatographisch gereinigt und direkt weiterverwendet.

6-((2-Fluoroacryloyl)oxy)-hexyl-4'-pentyl-[1,1'-bi(cyclohexan)]-4-carboxylat (FA-HPBCHC)

6-((2-Fluoroacryloyl)oxy)-hexyl-4'-pentyl-[1,1'-bi(cyclohexan)]-4-carboxylat ($M = 452,65 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) wurde von Merck KGaA im Rahmen einer Kooperation zur Verfügung gestellt. Das Monomer wurde mit Inhibitorremover (Aldrich) säulenchromatographisch gereinigt und direkt weiterverwendet.

6-((2-Methylenbutanoyl)oxy)hexyl-4'-pentyl-[1,1'-bi(cyclohexan)]-4-carboxylat (EA-HPBCHC)

6-((2-Methylenbutanoyl)oxy)hexyl-4'-pentyl-[1,1'-bi(cyclohexan)]-4-carboxylat ($M = 462,72 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) wurde von Merck KGaA im Rahmen einer Kooperation zur Verfügung gestellt. Das Monomer wurde mit Inhibitorremover (Aldrich) säulenchromatographisch gereinigt und direkt weiterverwendet.

4.1.3 Weitere Chemikalien

4-Cyano-4-[(dodecylsulfanylthiocarbonyl)sulfanyl]pentansäure (CDSTSP)

4-Cyano-4-[(dodecylsulfanylthiocarbonyl)sulfanyl]pentansäure ($M = 403,67 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Sigma Aldrich, 97 %) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

2-(Dodecylthiocarbonothioylthio)-2-methylpropionsäure (DDMAT)

2-(Dodecylthiocarbonothioylthio)-2-methylpropionsäure ($M = 364,63 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Sigma Aldrich, 98 %) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

Hydrochinonmonomethylether (MEHQ)

Hydrochinonmonomethylether ($M = 124,14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Fluka) wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet

2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy (TEMPO)

2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO, $M = 156,26 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Sigma Aldrich, 99 %) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

4-Oxo-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPONE)

4-Oxo-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy ($M = 170,23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Sigma Aldrich, 99 %) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

Toluol

Toluol (puriss. p.a., $\geq 99,7 \%$ (GC), Sigma Aldrich) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

BL-087

BL-087 ist eine nematische Flüssigkristallmischung welche von Merck KGaA im Rahmen einer Kooperation zur Verfügung gestellt wurde. Der Klärpunkt der reinen Lösung liegt bei $89 \text{ }^\circ\text{C}$.

R-5011

R-5011 ist ein chiraler Dotierstoff der von Merck KGaA im Rahmen einer Kooperation zur Verfügung gestellt wurde.

4.2 Dichtemessungen

Die Dichtemessungen wurden nach dem Prinzip eines oszillierenden U-Rohrs durchgeführt. Das Dichtemeter besteht aus einer Messeinheit (Anton Paar, DMA 60 und Anton Paar, DMA 602TP) und einer Hochtemperaturzelle (Anton Paar, DMA 602 H, Duran[®] 50, $-10 \leq T \leq 150 \text{ }^\circ\text{C}$). Die Temperatur innerhalb des U-Rohrs wurde mittels eines digitalen Thermometers gemessen.

Die Dichte ließ sich aus folgender Gleichung ermitteln.

$$\rho = \frac{1}{A} (G^2 - B) \quad (4.1)$$

Hierbei handelt es sich bei G um die natürliche Frequenz und bei A und B um Gerätekonstanten die aus den folgenden Gleichungen berechnet wurden. Die benötigten Dichten für Luft und Wasser wurden aus der Literatur entnommen.^[61]

$$A = \frac{G_{\text{H}_2\text{O}}^2 - G_{\text{Luft}}^2}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} - \rho_{\text{Luft}}} \quad (4.2)$$

$$B = T_{\text{Luft}}^2 - (A \cdot \rho_{\text{Luft}}) \quad (4.3)$$

4.3 FT–NIR Spektroskopie

Die Fourier-Transformation–Nah-Infrarot-(FT–NIR) Spektroskopie wurde verwendet um durch Abnahme des ersten Obertons der antisymmetrischen CH-Streckschwingung der Methylidengruppe, bei etwa 6050 bis 6300 cm^{-1} , die Abnahme der Monomerkonzentration zu bestimmen. Aus dem integrierten Lambert–Beerschen-Gesetz ergibt sich der Monomer-zu-Polymer Umsatz wie folgt.

$$A_{\text{int}} = \int A_{10}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (4.4)$$

$$X = 1 - \frac{A_{\text{int}}(t)}{A_{\text{int}}(t = 0)} \quad (4.5)$$

Hierbei handelt es sich bei $A_{10}(\tilde{\nu})$ um die dekadische Absorbanz bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ und bei $A_{\text{int}}(t)$ um der zum Zeitpunkt t über ein Wellenzahlbereich integrierte dekadische Absorbanz.

Die Messungen wurden an einem Spektrometer (IFS 88, Bruker) mit einer Quecksilber-Halogen Lampe, ein siliconbeschichtetem Calciumfluorid Strahlenteiler und einem InSb Detektor durchgeführt. Zur Bestimmung der Umsätze in SP-PLP-ESR Experimenten wurden die ESR-Flachzellen in der Messkammer platziert. Die Spektren wurden mittels der Software Opus (Bruker Optic, version 6.0) aufgenommen und ausgewertet.

4.4 PLP-SEC

Die Reaktionslösung wurde in eine Durchflussküvette (Starna, 65.14/Q/10, Spectrosil[®] Quarzglas, Transmission von mindestens 0,8 für 192 nm - 2700 nm, optische Weglänge von 10 mm) gegeben und mindestens 5 Minuten mit Argon durchströmt um inhibierende Reste an Sauerstoff zu entfernen. Nach Verschließen der Küvette wurde diese mittels eines externen Wärmebades (Haake K, Haake F3) 10 Minuten temperiert. Das Wärmebad verwendete ein 4:1 Gemisch von Ethylenglycol/Wasser als Wärmetransportflüssigkeit. Anschließend wurde die Probe mittels eines ATLEX-I Lasers (ATL Lasertechnik GmbH, Pulsbreite 20 ns, maximale Pulsenergie 7 mJ, maximale Pulsfrequenz 1000 Hz, mit einer Wellenlänge 351 nm (XeF-Linie)) bestrahlt. Hierbei wurden Pulsfrequenzen von 1 Hz bis 1000 Hz verwendet. Eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus der Apparatur findet sich in der Literatur.^[12]

Nach Durchführung der Puls laser-induzierten Polymerisation wurde der Probe Hydrochinon zur Inhibierung weiterer Polymerisation hinzugegeben und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Die Analyse mittels SEC ist in Abschnitt 4.5 beschrieben.

4.5 SEC

Die Größenausschlusschromatographische (SEC) der hergestellten Polymere wurde bei 35 °C mit Tetrahydrofuran als Eluent (1 mL/min Fließrate) und Toluol als interner Standard durchgeführt. Hierbei wurde ein SEC System verwendet welches aus einer HPLC Pumpe (Waters, Modell 515), einem Autosampler (Jasco, AS-2055-plus), drei PSS SDV Säulen (5 µm Partikelgröße; Porengrößen von 10^5 Å, 10^3 Å und 10^2 Å), einem Brechungsindexdetektor (Waters, Modell 2410), einem UV/VIS-Detektor (Viskotec VE 3210). und einem Lichtstreuendetektor (PSS, SLP 7000) bestand. Der Aufbau wurde mithilfe von niedrig-dispersen Poly(MMA) und Poly(Styrol) Standards kalibriert ($M = 800$ bis $200000 \text{ g mol}^{-1}$, PSS).

4.6 Elektronenspinresonanz

4.6.1 Experimenteller Aufbau

Die Experimente im Rahmen dieser Arbeit wurden an zwei unterschiedlichen Geräten durchgeführt. Der prinzipielle Aufbau wird im Folgenden beschrieben.

Die Mikrowellenbrücke beherbergt gleichzeitig Quelle und Detektor der Mikrowellenstrahlung. Diese wird in den Hohlraumresonator gelenkt, welche die schwachen Signale der Probe verstärkt und durch ihren Q Wert charakterisiert werden kann, der ein Maß für die Effizienz der Speicherung der Mikrowellenenergie ist. Dementsprechend bedeutet ein hoher Q Wert eine hohe Sensitivität des Spektrometers. Der Hohlraumresonator besitzt ein Gitter welches die Bestrahlung der Probe durch externe Quellen erlaubt. Durch ein ADC Signalkanal (SC) wird die Aufnahme von Signalintensität vs. Magnetfeld sowie Signalintensität vs. Zeit bei konstantem Magnetfeld ermöglicht. Die höchstmögliche Zeitauflösung beträgt 10 µs.

Die Synchronisation des Lasers und des Spektrometers erfolgte über einen Pulsgenerator (Quantum Composers 9314, Scientific Instruments). Die Temperaturkontrolle erfolgte durch einen Stickstoffstrom der durch den Hohlraumresonator geleitet wurde (ER 4131VT, Bruker). Die Konsole beherbergt die Signalverarbeitungseinheiten und Kontrolle der Elektronik.

Die Steuerung des Spektrometers erfolgte durch die Software XEPR (Bruker).

Beim ersten verwendeten Spektrometer handelt es sich um ein X-Band Bruker Elexsys E 500 CW-ESR. Hierbei wurde ein SHQE-W1 Hohlraumresonator eingebaut und ein XeF Excimer Laser (Lambda Physik, COMPex 102, maximale Pulsfrequenz 20 Hz) zur Bestrahlung verwendet. Der Laser operiert bei einer Emissionswellenlänge von 351 nm. Weiterhin ist der Aufbau durch ein *fast digitizer acquisition board* ergänzt, welcher die Zeitauflösung auf 500 ns verbessert. Das Spektrometer befindet sich im Institut für Anorganische Chemie in Göttingen.

Das zweite verwendete Gerät ist ein X-Band Bruker Elexsys II E 500T CW-ESR. Hierbei wurde ein ER 41122SHQE-LC Hohlraumresonator eingebaut und ein XeF Excimer Laser (Lambda Physik, LPX 210i, maximale Pulsfrequenz 100). Der Laser operiert bei einer Emissionswellenlänge von 351 nm. Der eingebaute Hohlraumresonator besitzt einen besseren Q Wert und weist somit ein besseres Signal-zu-Rausch Verhältnis als das zuvor genannte Gerät.

4.6.2 Probenvorbereitung und Messdurchführung

Zur Probenvorbereitung wurden das gereinigte Monomer und das verwendete Lösungsmittel durch mehrere konsekutive Einfrier-, Evakuier-, Auftau-Zyklen entgast. Alle Proben wurden anschließend unter Argon Atmosphäre in einer Handschuhbox mit Initiator versetzt und mit einer Mikroliterspritze in ESR-Flachzellen abgefüllt (Durchmesser 1 mm, Suprasil®). Die Proben wurden mit PARAFILM abgedichtet und unter Lichtausschluss bis zur Messung aufbewahrt.

Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben, mit einer Modulationsfrequenz von 100 kHz und ein Receiver Gain von 60 gemessen. Modulationsamplituden wurden zwischen 1 G und 5 G variiert. Die Mikrowellenenergie wurde je nach Probe zwischen 2 mW und 20 mW gesetzt, wobei für jedes System überprüft wurde, dass das Signal sich nicht im Saturationsbereich befand.

Die typische Durchführung eines SP–PLP–ESR Experiments wird im Folgenden beschrieben. Die Probe wird im Hohlraumresonator platziert und 5 Minuten bis zum Temperatúrausgleich gewartet. Anschließend wird ein ESR-Spektrum durch kontinuierliche Laserbestrahlung aufgenommen (typischerweise 20 Hz), um die geeigneten Magnetfeldpositionen für eine Einzelpulsmessung zu bestimmen. Anschließend werden die Einzelpulsmessungen bei konstantem magnetischem Feld an der ausgewählten Position durchgeführt. Um ein ausreichendes Signal-zu-Rausch Verhältnis zu gewährleisten wurden bis zu 50 Scans gemittelt. Hierbei wurde sichergestellt, dass niemals über 5 % Umsatz polymerisiert wurde. Umsätze wurden mittels FT–NIR bestimmt (siehe Abschnitt 4.3).

4.6.3 Kalibrierung

Zur Bestimmung von absoluten Radikalkonzentrationen muss das ESR-Spektrometer kalibriert werden. Die Polarität der Probe, Probenform und Menge haben Einfluss auf die Signalintensität, deshalb muss die Kalibrierlösung exakt den Messlösungen entsprechen. Dementsprechend wurde den Kalibrierlösungen in unterschiedlichen Konzentrationen TEMPO hinzugefügt. Anschließend wurden Spektren jeder Lösung aufgenommen.

In der ESR-Spektroskopie wird aufgrund der Modulation des Signals die erste Ableitung der Absorbanz aufgenommen. Dies bedeutet, dass das Doppelintegral mit der Konzentration der Spezies korreliert werden kann. Diese Korrelation ist unabhängig von der Art des Radikals. Dementsprechend kann mittels der Kalibrierung mit TEMPO der Proportionalitätsfaktor h_1 ermittelt werden.

$$c_R = h_1 \iint I_{SC} \quad (4.6)$$

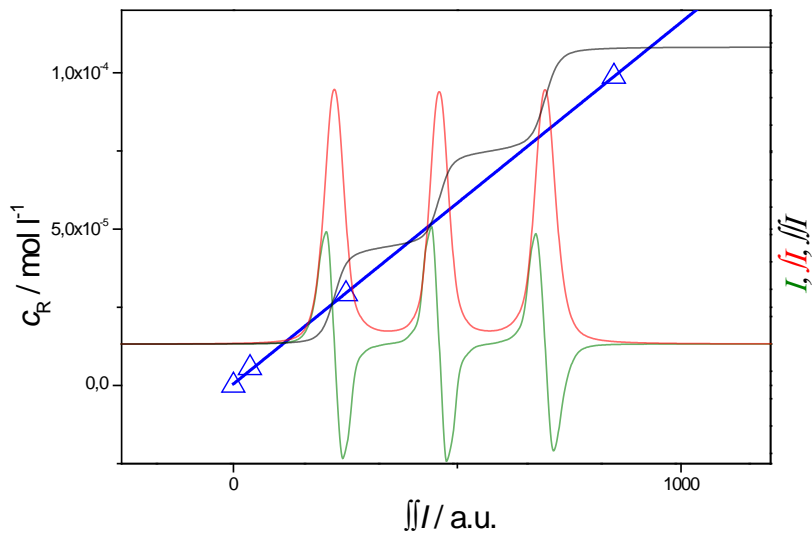


Abbildung 4.1: Bestimmung der Kalibrierkonstante h_1 . Dazu ist die TEMPO Konzentration gegen das Doppelintegral der ESR-Spektren aufgetragen. Die Steigung der Linearisierung ergibt h_1 . Ein repräsentatives Spektrum für TEMPO (grün), sowie das Integral (rot) und Doppelintegral (schwarz) sind weiterhin aufgetragen. Aufgenommen bei 293 K in 10 wt% EHMA in BL-087.

Bei Einzelpulsmessungen, die im Rahmen von SP-PLP-ESR durchgeführt werden, wird die Intensität eines Peaks zeitaufgelöst verfolgt, d.h. die Messung erfolgt bei konstantem magnetischem Feld (B_x). Um diese Intensitätsverläufe in Konzentrationsverläufe umzurechnen bedarf es eines weiteren Kalibriervorganges. Hierzu muss das Verhältnis von Doppelintegral zu Peakintensität des Spektrums durch Korrelation ermittelt werden.

$$\iint I_{SC} = h_2 I_{SC}(B_x) \quad (4.7)$$

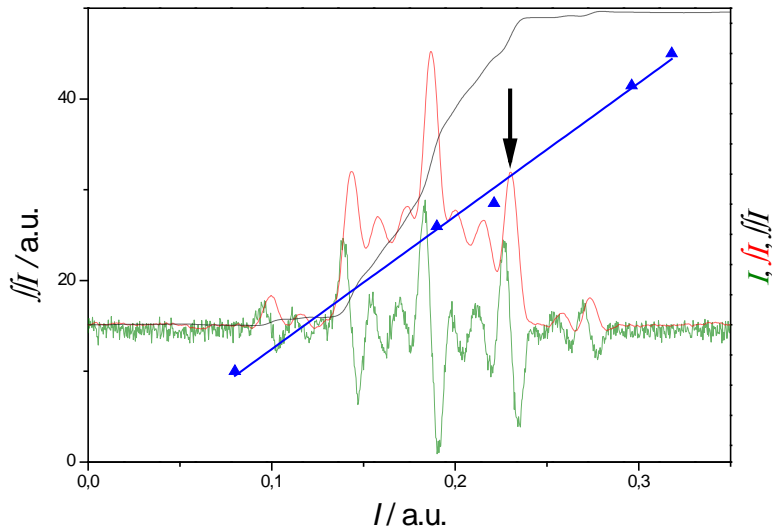


Abbildung 4.2: Auftragung des Verhältnisses von Doppelintegral zu Peakhöhe der ESR Spektren zur Bestimmung der Kalibrierkonstante h_2 für 10 wt% EHMA in BL-087 bei 293,15 K. Der verwendete Peak ist mit einem Pfeil gekennzeichnet. In Grün ist das experimentelle Spektrum, in Rot das integrierte Spektrum und in Schwarz das Doppelintegral dargestellt.

Somit lässt sich für ein Einzelpulsexperiment die Radikalkonzentration mittels folgenden Zusammenhangs bestimmen.

$$c_{rad}(t) = h_1 \cdot h_2 \cdot I_{SC}(B_x)(t) \quad (4.8)$$

5. Mark–Houwink-Parameter

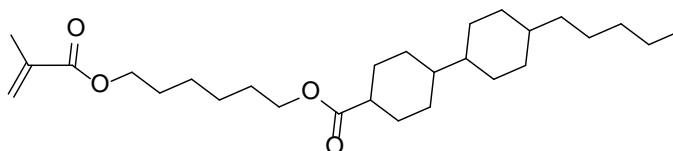
5.1 Einleitung

Die Notwendigkeit der Mark–Houwink-Parameter zur Durchführung von PLP–SEC-Experimenten wurde bereits in Abschnitt 3.6 besprochen. Für keines der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Monomere wurden Mark–Houwink-Parameter in der Literatur berichtet. Dementsprechend wurden diese für 6-(Methacryloyloxy)-hexyl-4'-pentyl-[1,1'-bi(cyclohexan)]-4-carboxylat (MA-HPBCHC), 6-(Acryloyloxy)-hexyl-4'-pentyl-[1,1'-bi(cyclohexan)]-4-carboxylat (A-HPBCHC) und 6-((2-Fluoroacryloyl)oxy)-hexyl-4'-pentyl-[1,1'-bi(cyclohexan)]-4-carboxylat (FA-HPBCHC) bestimmt. Dazu wurden durch *Reversible-Addition–Fragmentation-chain-Transfer*-(RAFT-) Polymerisation niedrigdisperse Proben hergestellt. Diese Proben wurden durch SEC in Kombination mit einem Brechungsindexdetektor charakterisiert und dessen relative Molmassenverteilungen in Bezug auf den Standard Poly(MMA) bestimmt. Durch eine weitere Detektionsmethode, in jedem Unterkapitel jeweils beschrieben, wurden die jeweiligen absoluten Molmassen dieser Proben bestimmt. Durch doppellogarithmische Auftragung von (3.33) wurden aus dem Ordinatenabschnitt und der Steigung K und α bestimmt. Hierbei ist zu beachten, dass die Mark–Houwink-Beziehung (3.32) sich auf durch Viskosimetrie bestimmte Molmassen bezieht. Diese werden in der Praxis oft durch das Gewichtsmittel der Molmasse \bar{M}_w angenähert.^[62] Dementsprechend wurden zur Bestimmung der Mark–Houwink-Koeffizienten gewichtsmittlere Molmassen mittels der zuvor erwähnten doppellogarithmischen Auftragung verwendet. Die Kalibrierparameter

wurden aus den Angaben des Herstellers der Standards (PSS) entnommen:
 $K_{\text{Poly(MMA)}} = 0,01298 \text{ mL g}^{-1}$ und $a_{\text{Poly(MMA)}} = 0,688$.

5.2 MA-HPBCHC

Die Polymerisation von MA-HPBCHC (siehe Abbildung 5.1) wurde in Toluol durch Zugabe von AIBN und 4-Cyano-4-[(dodecylsulfanylthiocarbonyl)sulfanyl]pentansäure (CDSTSP) durchgeführt. CDSTSP ist ein Literaturbekanntes RAFT-Agens.^[63,64] Bei der Polymerisation von Methylmethacrylat konnten in der Vergangenheit geringe Dispersitäten ($D < 1,2$) der Produkte erreicht werden in Verknüpfung mit einer guten Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Molmassen.^[65] Dies lässt eine gute Eignung zur Kontrolle der Polymerisation von MA-HPBCHC erwarten, da es sich ebenfalls um ein Methacrylat handelt. Zur Herstellung der Polymerproben wurde das Monomer in Toluol gelöst (40 wt%) und mit CDSTSP und AIBN im festen Verhältnis der letzteren von 5:1 versetzt. Das Verhältnis von Monomer zu CDSTSP wurde variiert, um Polymere verschiedener Kettenlängen zu erzeugen. Die Polymerisation wurde bis zu 48 h durchgeführt, um hohe Umsätze ($X > 0,8$) zu gewährleisten.



MA-HPBCHC

Abbildung 5.1: Strukturformel von MA-HPBCHC.

Die Polymerprodukte zeigten Dispersitäten unter 1,25 und eine Korrelation zwischen Kettenlänge und Verhältnis von Monomer zu RAFT-Agens. Aufgrund der sehr ausführlichen Reinigung, zur Gewährleistung einer genauen Charakterisierung durch Lichtstreuung, war ein Verlust an Produkt unvermeidbar. Aus Gründen der Messgenauigkeit muss somit ein Vergleich der theoretischen und experimentellen Kettenlängen der Polymere hier ausbleiben. Der Beweis einer Kontrolle der Reaktion ist für den Rahmen dieser Arbeit obsolet, die einzige Relevanz ist das Vorhandensein von

niedrigdispersen Proben zur Ermittlung der Mark–Houwink-Koeffizienten. In Tabelle 5.1 sind die gewichtsmittleren Molmassen der Polymere aufgelistet welche durch zwei SEC Methoden bestimmt wurden. Für die gleiche Probe wurde zunächst mittels eines Brechungsindexdetektors und der durch Poly(MMA) kalibrierten Säule eine relative Molmassemassenverteilung bestimmt. Anschließend wird die absolute Molmassenverteilung durch Kopplung eines Brechungsindexdetektors und eines Lichtstreuendetektors ermittelt. Die gelisteten Dispersitäten stammen aus der absoluten Messmethode.

Tabelle 5.1: Darstellung der gewichtsmittleren Molmassen der synthetisierten Poly(MA-HPBCHC) Proben. \bar{M}_w (Poly(MMA)) bezeichnet das Ergebnis aus der Kalibrierung durch Poly(MMA). \bar{M}_w (absolut) gibt das Ergebnis aus der Lichtstreuung an.

Probe	\bar{M}_w (Poly(MMA)) / g mol ⁻¹	\bar{M}_w (absolut) / g mol ⁻¹	\mathcal{D}
M-1	73100	116710	1,15
M-2	65160	76410	1,18
M-3	31520	42620	1,21
M-4	15880	23240	1,25
M-5	17290	19450	1,21
M-6	9130	11090	1,23

Die Auftragung der gelisteten Messwerte nach (3.33) liefert $K = 0,02967 \text{ mL g}^{-1}$ und $a = 0,566$. Die linearisierten Messwerte deuten auf eine Kettenlängenunabhängigkeit der Koeffizienten im untersuchten Molmassenbereich zwischen ca. 11000 g mol^{-1} und $110000 \text{ g mol}^{-1}$.

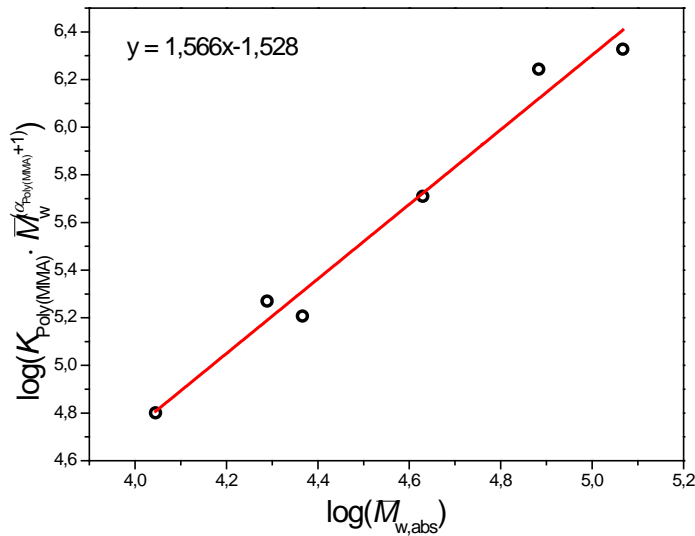
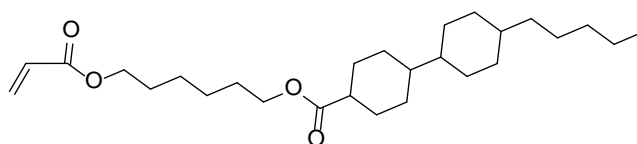


Abbildung 5.2: Bestimmung der Mark-Houwink-Parameter von Poly(MA-HPBCHC) durch Verwendung von SEC mit Poly(MMA)-Kalibrierung und SEC gekoppelt mit Lichtstreuung von Polymerproben unterschiedlicher Molmassen.

5.3 A-HPBCHC

Die Herstellung der Polymerproben für A-HPBCHC (siehe Abbildung 5.3) erfolgte durch Polymerisation in Toluol (40 wt%) und Zugabe von AiBN und 2-(Dodecylthiocarbonothioylthio)-2-methylpropionsäure (DDMAT). DDMAT ist in der Vergangenheit erfolgreich zur RAFT-Polymerisation von Acrylaten verwendet worden.^[66] Dabei wurden mit Ethylacrylat, Butylacrylat und 2-Hydroxyethylacrylat als Monomere, Polymere mit Dispersitäten unter 1,2 synthetisiert.^[66] Daher ist es zu erwarten, dass durch Zugabe dieser RAFT-Agenzien eine Kontrolle der Polymerisation von A-HPBCHC erreicht werden kann, da es sich dabei ebenfalls um ein Acrylat handelt. Zur Synthese wurde ein festes Verhältnis von 5:1 von RAFT-Agens zu AiBN verwendet. Die Polymerisationen wurden bis zu hohen Umsätzen ($X > 0,8$) durchgeführt.



A-HPBCHC

Abbildung 5.3: Strukturformel von A-HPBCHC.

In Tabelle 5.2 sind die gewichtsgemittelten Molmassen der synthetisierten Poly(A-HPBCHC) Proben aufgelistet die mittels SEC mit Poly(MMA) Kalibrierung und mit SEC und Lichtstredetektion analysiert wurden. Die gelisteten Dispersitäten stammen aus der absoluten Messmethode. Variierende Molmassen konnten durch Änderung des Verhältnisses von Monomer zu RAFT-Agens erhalten werden. Wie zuvor in Abschnitt 5.2 wurde zur Bestimmung der absoluten Molmassen Lichtstredetektion in der SEC verwendet und aufgrund des Produktverlustes während der Reinigung bleibt der Vergleich zwischen theoretischen und experimentellen Molmassen aus Gründen der Messgenauigkeit aus. Die synthetisierten Polymere zeigen geringe Dispersitäten unter 1,35 und eignen sich somit zur Bestimmung der Mark–Houwink-Koeffizienten mit der in Abschnitt 5.2 verwendeten Methode.

Tabelle 5.2: Darstellung der gewichtsmittleren Molmassen der synthetisierten Poly(A-HPBCHC) Proben. \bar{M}_w (Poly(MMA)) bezeichnet das Ergebnis aus der Kalibrierung durch Poly(MMA), \bar{M}_w (absolut) das Ergebnis aus der Lichtstredetektion.

Probe	\bar{M}_w (Poly(MMA)) / g mol ⁻¹	\bar{M}_w (absolut) / g mol ⁻¹	D
A-1	12190	10240	1,28
A-2	28440	20330	1,25
A-3	74400	42630	1,24
A-4	69200	55880	1,31
A-5	91480	71500	1,28
A-6	129950	92570	1,33

Durch Auftragung der aufgelisteten Messwerte nach (3.33) liefert die Koeffizienten $K = 0,01062 \text{ mL g}^{-1}$ und $a = 0,758$. Die Messwerte geben keinen Hinweis auf eine Kettenlängenabhängigkeit der Koeffizienten im untersuchten Molmassenbereich zwischen ca. 10000 g mol^{-1} und 90000 g mol^{-1} .

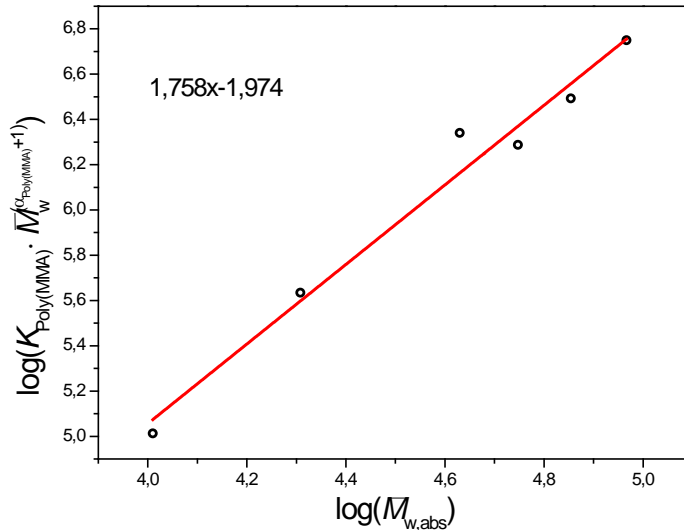
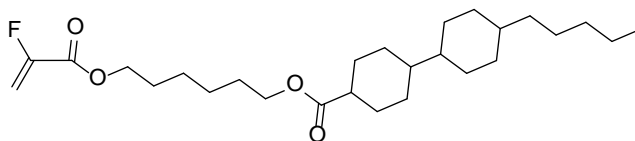


Abbildung 5.4: Bestimmung der Mark–Houwink-Parameter von Poly(A-HPBCHC) durch Verwendung von SEC mit Poly(MMA)-Kalibrierung und SEC gekoppelt mit Lichtstreuung von Polymerproben unterschiedlicher Molmassen.

5.4 FA-HPBCHC

Nach Kenntnis des Autors wurde zuvor nicht von der RAFT-Polymerisation eines Fluoroacrylaten berichtet. Dementsprechend ist zur Synthese monodisperser Polymere durch diese Methode die Wahl des RAFT-Agens von großer Bedeutung. Hierzu wurde CDSTSP zur Kontrolle der Polymerisation von FA-HPBCHC ausgewählt. In Abschnitt 5.2 ist die Eignung von CDSTSP zur Kontrolle von RAFT-Polymerisationen erklärt worden. Die Polymerisation von FA-HPBCHC (siehe Abbildung 5.5) wurde in Toluol durch Zugabe von CDSTSP und AIBN im festen Verhältnis der letzteren von 2:1 durchgeführt. Das Verhältnis von

Monomer zu CDSTSP wurde variiert, um Polymere verschiedener Kettenlängen zu erzeugen. Die synthetisierten Polymere sind in Tabelle 5.3 aufgelistet und wurden zur Bestimmung der Mark–Houwink-Koeffizienten verwendet.



FA-HPBCHC

Abbildung 5.5: Strukturformel von FA-HPBCHC.

Eine Polymerisationsreihe wurde durchgeführt um die Kontrolle der Polymerisation durch das gewählte RAFT-Agens zu prüfen. Hierbei wurde die Reaktion in Toluol (20 wt%) in einem Verhältnis von Monomer/CDSTSP/AiBN von 80:1:0,5 durchgeführt und bei unterschiedlichen Umsätzen abgebrochen. In Abbildung 5.6 sind die Ergebnisse der Polymerisationsreihe dargestellt. Zu beobachten ist, dass die Dispersitäten aller Polymerproben unter 1,5 liegen, vorwiegend bei ca. 1,3. Eine annähernd lineare Erhöhung der Molmasse mit steigendem Umsatz kann beobachtet werden. Dies sind Indizien dafür, dass eine Kontrolle der Reaktion stattfindet. Weiterhin wird für die Molmassenverteilungen eine Überlappung der Signale des RI- und des UV-Detektor (310 nm) beobachtet, wie in Abbildung 5.7 dargestellt. Daraus kann geschlossen werden, dass ein Großteil der Polymerketten RAFT-Endgruppen tragen, da FA-HPBCHC selbst bei dieser Wellenlänge nicht absorbiert. Entgegen der Erwartung ist die nahezu konstant bleibende Dispersität. Für eine reversibel desaktivierte radikalische Polymerisation wird eine Abnahme mit steigendem Umsatz erwartet.

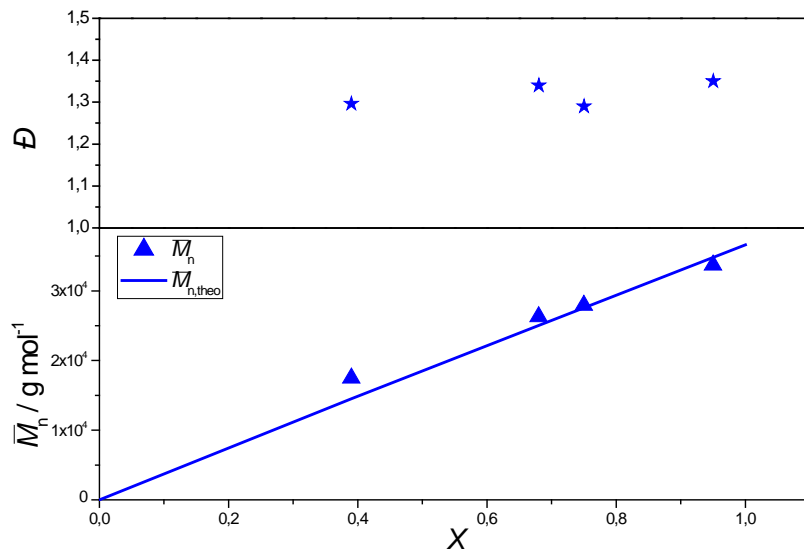


Abbildung 5.6: Dargestellt sind die Ergebnisse der Polymerisationsreihe von FA-HPBCHC. Im unteren Graph ist die Entwicklung von \bar{M}_n nach dem Umsatz abgebildet und im oberen die Dispersitäten der Polymerprodukte. Die Methode der universellen Kalibrierung wurde angewendet. Hierzu wurden die in diesem Abschnitt ermittelten Mark-Houwink-Koeffizienten verwendet.

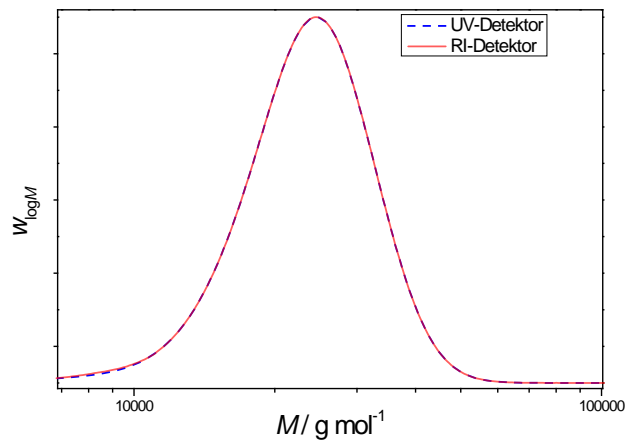


Abbildung 5.7: Molmassenverteilung durch SEC gemessen eines FA-HPBCHC Polymers synthetisiert durch RAFT-Polymerisation mit CDSTSP. In Rot ist das Signal des Brechungsindexdetektors dargestellt und in Blau das des UV-Detektors (310 nm).

Die Analyse der Polymerproben von FA-HPBCHC mittels SEC gekoppelt mit Lichtstreuungsdetektion ergab ein nicht ausreichendes Signal-Rausch-Verhältnis. In Abbildung 5.8 ist das Signal des Brechungsindexdetektors und des Lichtstreuungsdetektors für eine SEC Messung einer Poly(FA-HPBCHC) Probe dargestellt. Hierbei wurde eine ungewöhnlich hohe Konzentration an Polymer verwendet (25 mg mL^{-1}), um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern.

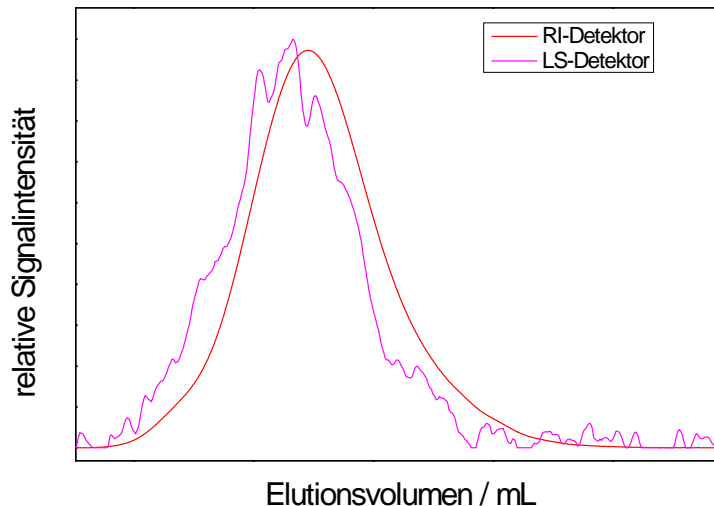


Abbildung 5.8: Molmassenverteilung durch SEC gemessen eines FA-HPBCHC Polymers synthetisiert durch RAFT-Polymerisation mit CDSTSP. In Rot ist das Signal des Brechungsindexdetektors dargestellt und in Magenta das des Lichtstreuungsdetektors.

Zu beobachten ist, dass während der Brechungsindexdetektor ein ausreichendes Signal-Rausch-Verhältnis vorweist, der Lichtstreuungsdetektor wegen der geringen Signalintensität eine unzureichende Beschreibung des Verlaufs der Molmassenverteilung liefert. Der Grund für dieses Phänomen liegt vermutlich in einem sehr geringen Brechungsindexinkrement dn/dc . Dies lässt sich durch das Vorhandensein sehr ähnlicher Brechungsindices von Polymer und Lösungsmittel erklären. Fluoroacrylate zeigen im allgemeinen niedrige Brechungsindices.^[67,68] Es ist zu erwarten, dass dies auch für FA-HPBCHC zutrifft und somit der Brechungsindex nahe dem des Eluenten THF liegt. Der Grund für die höhere Sensitivität des

Brechungsindexdetektors im Vergleich zum Lichtstredetektor liegt in der unterschiedlichen Abhängigkeit der Signalintensität zum Brechungsindexinkrement.

$$\text{Signalintensität (RI)} = K_{\text{RI}} \cdot \frac{dn}{dc} \cdot c_{\text{P}} \quad (5.1)$$

$$\text{Signalintensität (LS)} = K_{\text{LS}} \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \cdot c_{\text{P}} \cdot \bar{M}_{\text{w}} \quad (5.2)$$

Mit K_{BI} und K_{LS} als Proportionalitätskonstanten des jeweiligen Detektors und c_{P} als Polymerkonzentration. Daraus resultierend wurde Lichtstredetektion als ungeeignet zur Bestimmung von absoluten Molmassen von Poly(FA-HPBCHC) eingestuft.

Ein alternatives Verfahren zur Bestimmung der absoluten Molmasse wurde entwickelt. Dazu wurde die Tatsache ausgenutzt, dass CDSTSP, wie viele andere RAFT-Agenzien, im UV-Bereich Strahlung absorbiert. Schon in der Vergangenheit ist darauf hingewiesen worden, dass dies zur quantitativen Bestimmung der Endgruppen verwendet werden könnte und somit zur Bestimmung der zahlenmittleren Molmasse.^[69] Im Rahmen dieser Arbeit wurde dieser Gedanke angewendet indem SEC mit Brechungsindex- und UV-Detektion gekoppelt wurde. Die Brechungsindexdetektion wurde, wie schon zuvor in den Abschnitten 5.2 und 5.3, zur Bestimmung der Referenzwerte durch Poly(MMA)-Kalibrierung verwendet. Die UV-Detektion dagegen ergab nach einem Kalibrierungsvorgang mit dem reinen RAFT-Agens die zahlenmittlere Molmasse durch Integration des Signals über das Elutionsvolumen. Im Folgenden soll die Methode detailliert geschildert werden.

Zu Beginn wurden Stammlösungen von CDSTSP in THF (Elutionsmittel der SEC) in einem Konzentrationsbereich von $40 \mu\text{g mL}^{-1}$ bis $160 \mu\text{g mL}^{-1}$ hergestellt. Diese Proben wurden durch SEC mit UV-Detektion vermessen und das Integral der Signalintensität gegen das Elutionsvolumen berechnet. Als Detektionswellenlänge wurde 310 nm ausgewählt. Somit konnte durch Auftragung von Konzentration der Stammlösung gegen das Integral des

Detektorsignals des gesamten Probenvolumens ($\int DS(UV)$) eine Kalibrierkonstante k_{UV} aus der Steigung gewonnen werden.

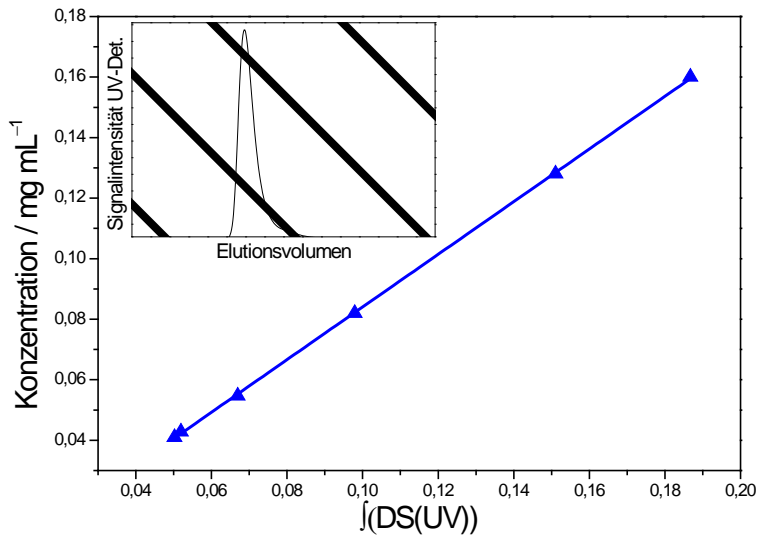


Abbildung 5.9: Bestimmung der Kalibrierkonstanten k_{UV} des SEC UV-Detektors für CDSTSP durch Linearisierung des Integrals des Detektorsignals von CDSTSP-Stammlösungen. In der linken oberen Ecke ist ein Elugramm von CDSTSP aufgenommen durch UV-Detektion dargestellt. Die Detektionswellenlänge ist 310 nm.

Das hier zu untersuchende Monomer FA-HPBCHC zeigte keine Absorption bei 310 nm in dem verwendeten Konzentrationsbereich. Dementsprechend konnte durch die gleiche Vorgehensweise die zahlenmittlere Molmasse der synthetisierten RAFT-Polymere ermittelt werden. Hierzu muss angenommen werden, dass jede Polymerkette eine RAFT-Endgruppe besitzt. Durch Kopplung mit der zuvor bestimmten Kalibrierkonstante kann die Konzentration an RAFT-Gruppen in der Polymerprobe bestimmt und aus der Einwaage das Verhältnis von Monomereinheiten zu RAFT-Gruppen bestimmt werden. Zusammengefasst lässt sich folgende Gleichung aufstellen.

$$\bar{M}_n = \frac{(c_P - \int DS(UV) \cdot k_{UV}) \cdot M_{CDSTSP}}{\int DS(UV) \cdot k_{UV}} + M_{CDSTSP} \quad (5.3)$$

Wie zuvor in Abschnitt 5.2 erklärt, wird zur Bestimmung der Mark-Houwink-Koeffizienten \bar{M}_w benötigt. Dies wird durch den grundlegenden Zusammenhang (5.4) errechnet.

$$\bar{M}_w = \bar{M}_n \cdot \mathcal{D} \quad (5.4)$$

Aus der Analyse der synthetisierten Polymere wurde der in Tabelle 5.3 aufgelistete Datensatz erhalten. Dargestellt sind die aus der SEC mit Poly(MMA)-Kalibrierung und aus der UV-Detektion gewonnenen gewichtsgemittelten Molmassen. Die aufgetragenen Dispersitäten wurden aus der relativen Messmethode entnommen.

Tabelle 5.3: Darstellung der gewichtsmittleren Molmassen der synthetisierten Poly(FA-HPBCHC) Proben. \bar{M}_w (Poly(MMA)) bezeichnet das Ergebnis aus der Kalibrierung durch Poly(MMA), während \bar{M}_w (absolut) das Ergebnis aus der zuvor beschriebenen UV-Detektionsmethode kennzeichnet.

Probe	\bar{M}_w (Poly(MMA)) / g mol ⁻¹	\bar{M}_w (absolut) / g mol ⁻¹	\mathcal{D}
FA-1	5710	12680	1,31
FA-2	7990	17490	1,22
FA-3	11770	28880	1,24
FA-4	16100	35780	1,20
FA-5	21880	45680	1,16
FA-6	36520	77770	1,40
FA-7	39350	87440	1,38
FA-8	46250	102770	1,41

Die Auftragung der aufgelisteten Messwerte nach (3.33) liefert $K = 0,00260 \text{ mL g}^{-1}$ und $a = 0,714$. Die linearisierten Messwerte deuten auf eine Kettenlängenunabhängigkeit der Koeffizienten im untersuchten Molmassenbereich zwischen ca. $10\,000 \text{ g mol}^{-1}$ und $100\,000 \text{ g mol}^{-1}$.

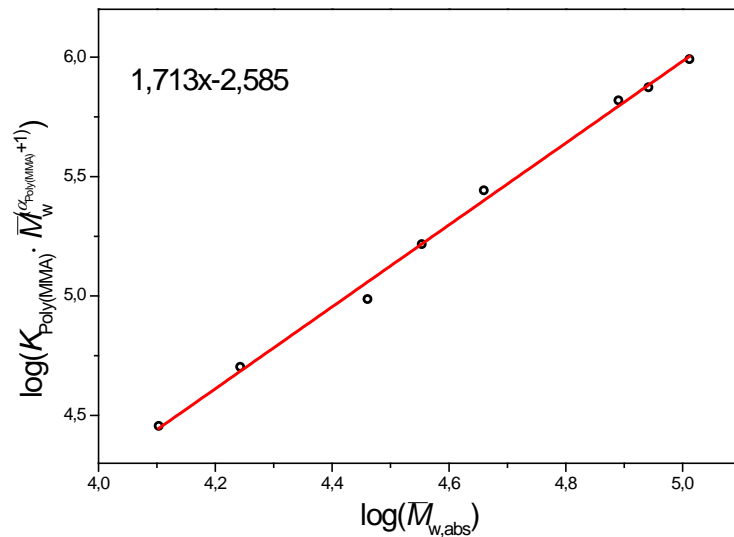


Abbildung 5.10: Bestimmung der Mark–Houwink-Parameter von Poly(FA-HPBCHC) durch Verwendung von SEC mit Poly(MMA) Kalibrierung und SEC gekoppelt mit UV-Detektion von Polymerproben unterschiedlicher Molmassen.

In diesem Kapitel wurde die Bestimmung der Mark–Houwink-Koeffizienten von Poly(MA-HPBCHC), Poly(A-HPBCHC) und Poly(FA-HPBCHC) vorgestellt. Die gewonnenen Parameter werden in den folgenden Kapiteln zur Berechnung absoluter Molmassenverteilungen aus SEC verwendet.

6. Propagation von MA-HPBCHC

6.1 Einleitung

In diesem Kapitel wird die Messung des Propagationskoeffizienten k_p für das reaktive Mesogen MA-HPBCHC mittels PLP-SEC beschrieben. Weiterhin werden die Ergebnisse im Kontext anderer Methacrylate eingeordnet. Aufgrund des hohen Schmelzpunktes von MA-HPBCHC können die Experimente nicht in Substanz durchgeführt werden, sodass Toluol als Lösungsmittel ausgewählt wurde. Toluol eignet sich als Lösungsmittel für diese Grundsatzuntersuchungen, denn es besitzt niedrige Transferraten und weicht in seiner Polarität nicht stark vom Monomer und den in Kapitel 10 untersuchten nematischen und chiral-nematischen Phasen ab.^[70] Grundsätzlich werden Propagationskoeffizienten nur sehr geringfügig durch Lösungsmittel beeinflusst, die eine ähnliche Polarität besitzen.^[71] Anschließend werden die Ergebnisse in Toluol weiteren PLP-SEC-Experimenten in der nematischen Flüssigkeit BL-087 (Merck KGaA) gegenübergestellt. Die Analyse der Polymer-Produkte erfolgte durch SEC mit Brechungsindexdetektion. Die Molmassenverteilungen wurden nach dem Prinzip der universellen Kalibrierung mithilfe der in Abschnitt 5.2 bestimmten Mark-Houwink-Koeffizienten in absolute Verteilungen umgerechnet.

6.2 Strukturanalyse der PLP-SEC Kurven

Die Experimente wurden mit einem Anteil von 20 wt% MA-HPBCHC in Toluol durchgeführt. Jede Probe wurde zweimal per SEC analysiert, um ein

Maß für die Abweichung durch die SEC-Analyse zu ermitteln. Gemäß der IUPAC-Richtlinien wurden die Messwerte durch Variation der Pulsfrequenz und Initiatorkonzentration verifiziert.^[54] Die PLP-Experimente wurden in einem Temperaturbereich zwischen 20 und 80 °C durchgeführt. Die Pulsanzahl wurde derart eingestellt, dass ein maximaler Umsatz von 5 % bewerkstelligt wurde. Somit konnte einerseits genug Polymermaterial zur SEC Analyse erhalten werden und andererseits von einer konstanten Monomerkonzentration ausgegangen werden.

Drei durch PLP erhaltene SEC-Kurven, aufgenommen bei 60 °C, sind in Abbildung 6.1 dargestellt. Hierbei wurde bei **A** eine Pulsfrequenz (ν_{rep}) von 5 Hz, bei **B** eine Pulsfrequenz von 16 Hz und bei **C** eine Pulsfrequenz von 30 Hz angewendet.

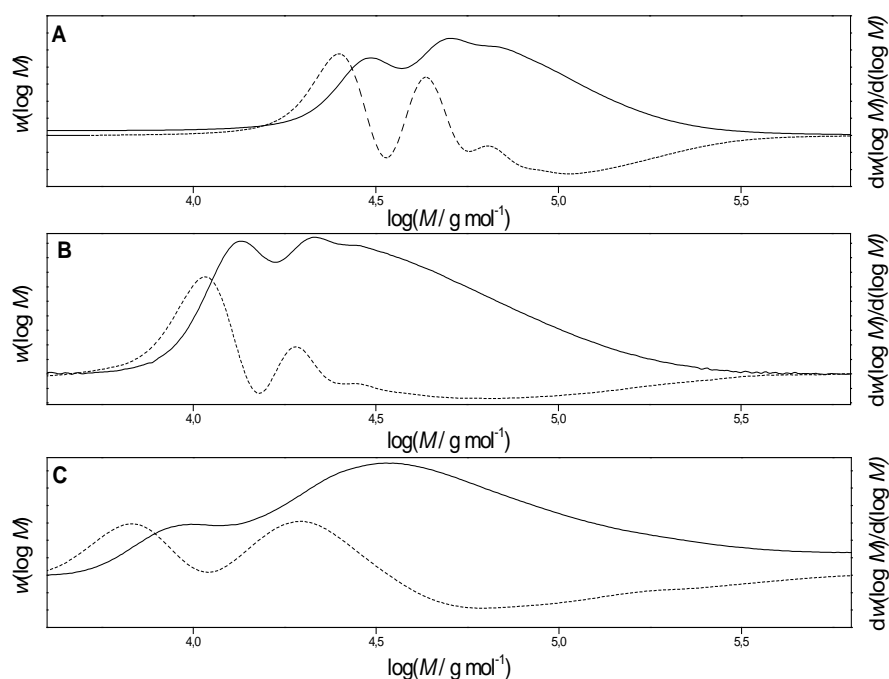


Abbildung 6.1: Molmassenverteilung (durchgezogene Linie) gewonnen aus SEC für Poly(MA-HPBCHC) hergestellt durch PLP (60 °C, 20 wt% in Toluol, 50 mmol DMPA) und erste Ableitung (gepunktete Linie). Graph A wurde mit $\nu_{\text{rep}} = 5$ Hz, Graph B mit $\nu_{\text{rep}} = 16$ Hz und Graph C mit $\nu_{\text{rep}} = 30$ Hz aufgenommen.

Zu sehen in der ersten Ableitung sind ausgeprägte Maxima, die die Wendepunkte (eng: *point of inflection*, POI) in der Molmassenverteilung kennzeichnen. Aus der Literatur ist bekannt dass sich die POIs zur Beschreibung der kinetischen Kettenlänge der Polymere eignen, dessen Lebenszeit der Zeitraum zwischen zwei Laserpulsen entspricht, wie in Abschnitt 3.6 erläutert. Dementsprechend kann k_p aus Gleichung (3.30) bestimmt werden.

Wie aus der Abbildung ersichtlich variiert die Struktur der erhaltenen SEC-Kurven stark mit angewandter Pulsfrequenz. Hierbei wird ersichtlich, dass dieses System empfindlich gegenüber Variationen von ν_{rep} ist. Zu beobachten ist, dass **A** und **B** Strukturen zeigen welche dem ITC (eng: *intermediate-termination case*) entsprechen.^[72] In diesem Fall geben die POIs akkurate Beschreibungen von k_p .^[72] Im Idealfall erreicht der Koeffizient M_1/M_2 den Wert 0,5. Je höher ν_{rep} desto stärker verschieben sich die Strukturen in Richtung LTRL (eng: *low-termination-rate-limit*).^[72] Im Falle des Graphen **C** ist der Grenzfall überschritten. Die gezeigte Struktur wird nicht mehr durch den PLP-Prozess kontrolliert. Der Koeffizient M_1/M_2 beträgt in dieser Messung 0,34. Als Schlussfolgerung muss gelten, dass ein eingeschränkter Pulsfrequenzbereich im vorliegenden System zur Bestimmung von k_p verwendet werden kann. Aus diesem Grund wurde die Pulsfrequenzabhängigkeit von k_p untersucht. In Abbildung 6.2 sind die Ergebnisse von PLP-SEC Experimente bei 60 °C und einer Initiatorkonzentration von 50 mmol gegen ν_{rep} aufgetragen.

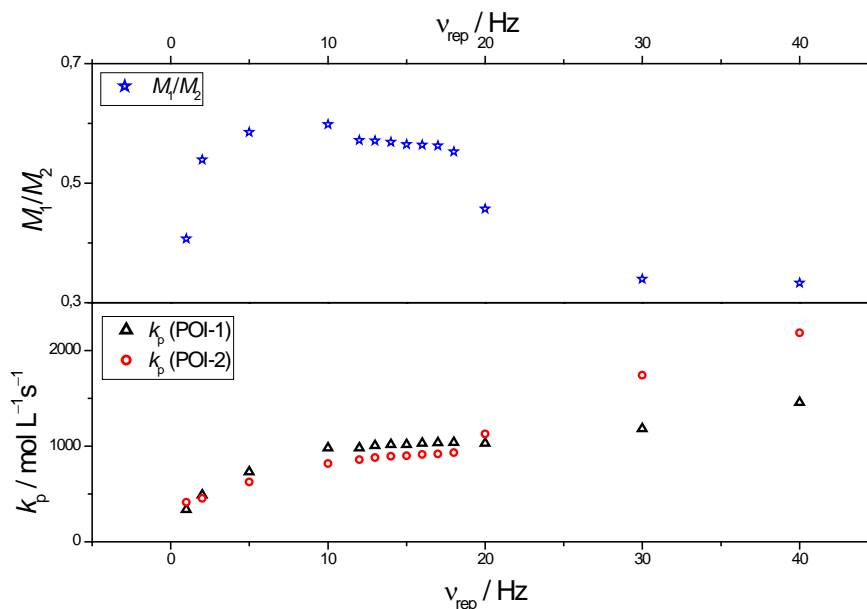


Abbildung 6.2: Ergebnisse der pulsfrequenzabhängigen PLP-SEC-Experimente für MA-HPBCHC in Toluol bei 60 °C (20 wt%, 50 mmol DMPA). Im unteren Bereich sind die aus dem ersten Wendepunkt ($k_p(\text{POI-1})$) und dem zweiten Wendepunkt ($k_p(\text{POI-2})$) erhaltenen k_p Werte aufgetragen. Im oberen Bereich sind die entsprechenden Verhältnisse der Molmassen M_1/M_2 gezeigt.

Zu beobachten ist die zuvor erwähnte Pulsfrequenzabhängigkeit der Ergebnisse. Bei sehr niedrigen ν_{rep} zeigen die k_p Werte keine Konsistenz zu anderen Pulsfrequenzen und der Quotient M_1/M_2 zeigt eine hohe Abweichung vom Idealwert 0,5. Diese Strukturen liegen abseits des HTRL (eng: *high-termination-rate-limit*).^[72] In diesem Fall ist der Anteil der Radikalpopulation dessen Lebenszeit durch Laserpulseinstrahlung kontrolliert wird geringfügig. Ein prädominierender Anteil wird in der Totzeit zwischen den Laserpulsen terminiert. Dies setzt einen hohen Terminierungskoeffizienten voraus, welcher im vorliegenden System einerseits aufgrund der niedrigen Viskosität von Toluol und andererseits aufgrund der geringen Monomerkonzentration und der daraus resultierenden kurzen Makroradikalketten (Kettenlängenabhängigkeit von k_t , siehe Abschnitt 3.4.2) resultiert. Ab einer ν_{rep} von 10 Hz wird ein Plateaubereich erreicht. Dort zeigen die Werte eine nur sehr geringe

Abhängigkeit des k_p von ν_{rep} die innerhalb der Messgenauigkeit von PLP-SEC-Messungen liegt. Dementsprechend wird die IUPAC Empfehlung für Datenkonsistenz in diesem Bereich durch Reproduzierbarkeit bei Variation von ν_{rep} eingehalten. Der Koeffizient M_1/M_2 nähert sich dem Idealwert von 0,5 an ohne ihn jedoch zu erreichen. Ab 20 Hz sinkt M_1/M_2 unter 0,5, der LTRL wird überschritten. In diesem Falle ist das Verhältnis von Wachstumsdauer zu Terminierungsdauer nicht ausreichend, um gültige PLP Strukturen auszubilden.

Zur Bestimmung der Propagationskoeffizienten wurde für jede Temperatur die ν_{rep} -Abhängigkeit untersucht. Anschließend wurden die Bereiche in dem k_p bei verschiedenen ν_{rep} reproduziert werden konnte ausgewählt und die k_p Werte durch Einsatz von verschiedenen Initiatorkonzentrationen validiert. Alle Messdaten die zur Berechnung von k_p verwendet wurden sind in Abschnitt 11 aufgelistet.

6.3 Temperaturabhängigkeit von k_p

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A und des präexponentiellen Faktors A des Propagationskoeffizienten von MA-HPBCHC wurden PLP-SEC Messungen in einem Temperaturbereich von 20 °C bis 80 °C durchgeführt. Die Auftragung der Messwerte nach Arrhenius liefert durch lineare Anpassung E_A und A , wie in Abbildung 6.3 dargestellt.

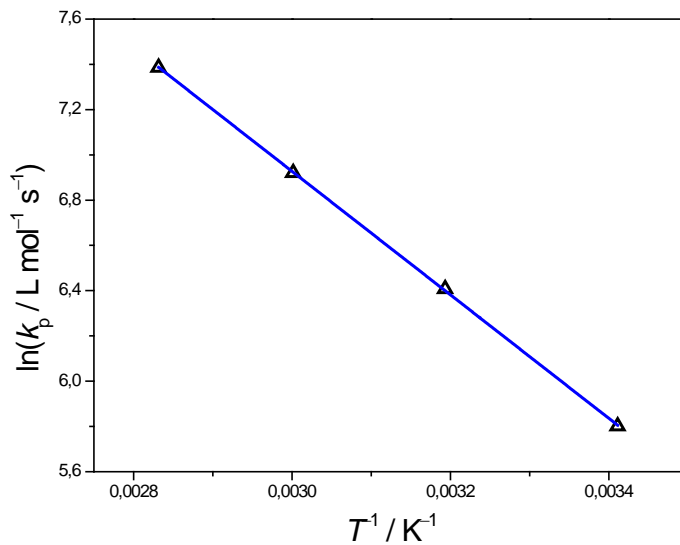


Abbildung 6.3: Arrheniusplot der Propagationskoeffizienten von MA-HPBCHC.

Für die Temperaturabhängigkeit der Propagationskoeffizienten von MA-HPBCHC wurde folgender Zusammenhang ermittelt.

$$\ln(k_p / L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 15,12 - 2729 / (T / K) \quad (6.1)$$

Hierbei kennzeichnet T die absolute Temperatur. Aus (6.1) ergibt sich eine Aktivierungsenergie $E_A = 22,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $A = 3,69 \cdot 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Der Fehler der Messungen kann mittels eines 95 % Konfidenzintervalls ermittelt werden. Diese Abschätzung wurde durch die Annahme eines konstanten relativen Fehlers und der Anpassung durch die Methode der kleinsten Quadrate durchgeführt, wie von van Herk vorgeschlagen.^[73] Das Ergebnis dieser Analyse ist in Abbildung 6.4 dargestellt.

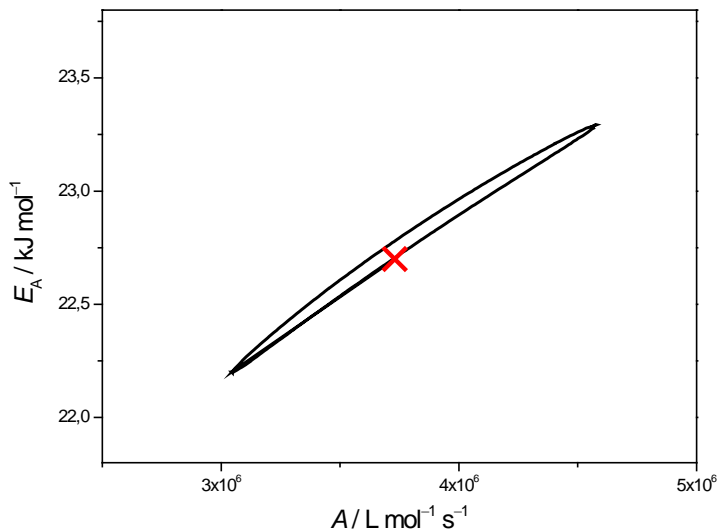


Abbildung 6.4: 95 % Konfidenzintervall Region der Arrhenius Parameter des Propagationskoeffizienten von MA-HPBCHC. Das rote Kreuz gibt das Wertepaar mit der höchsten Wahrscheinlichkeit an.

Es ergibt sich für die Arrhenius Parameter folgende Messungengenauigkeit $22,2 \text{ kJ mol}^{-1} < E_A < 23,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $3,1 \cdot 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} < A < 4,6 \cdot 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Das Intervall des Fehlers ergibt sich vorwiegend aus der Streuung der Messwerte, während eine Variation des relativen Fehlers sehr ähnliche Verläufe lieferte. Die erhaltenen Fehlerbereiche sind gut vergleichbar mit denen von Datensätze anderer Methacrylate.^[74]

In Tabelle 6.1 sind die Aktivierungsenergien, präexponentielle Faktoren und Propagationskoeffizienten bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ von verschiedenen Methacrylaten aufgelistet. Zu beobachten ist innerhalb von E_A Abweichung von ca. 3 kJ mol^{-1} und innerhalb von A Abweichungen von $6 \cdot 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Bezogen auf die ermittelte Messunsicherheit von MA-HPBCHC und der Literaturwerte ist ein Ableitung von Familienverhalten und Trends in Bezug auf die einzelnen Arrhenius-Parameter nicht möglich. Beim Vergleich der k_p -Werte bei gegebenen Temperaturen können jedoch einige Abhängigkeiten beobachtet werden.

Tabelle 6.1: Auflistung der Aktivierungsenergien, präexponentielle Faktoren und Propagationskoeffizienten bei 50 °C von verschiedenen Methacrylaten. Die Monomere sind unterteilt in lineare und verzweigte Seitenketten. Innerhalb dieser Kategorien sind die Substanzen nach abgeschätzter steigender sterischer Hinderung der Seitenkette geordnet.

	Seitenkette	E_A kJ mol ⁻¹	A L mol ⁻¹ s ⁻¹	k_p bei 50 °C / L mol ⁻¹ s ⁻¹
Linear	Methyl ^[6]	22,4	$2,67 \cdot 10^6$	650
	Butyl ^[6]	22,9	$3,78 \cdot 10^6$	760
	Dodecyl ^[6]	21,0	$2,50 \cdot 10^6$	1000
	Behenyl ^[74]	20,5	$2,51 \cdot 10^6$	1170
verzweigt	<i>tert</i> -Butyl ^[75]	22,1	$2,40 \cdot 10^6$	640
	Cyclohexyl ^[76]	23,7	$7,90 \cdot 10^6$	1170
	Benzyl ^[76]	20,3	$2,60 \cdot 10^6$	1360
	Glycidyl ^[76]	23,2	$6,70 \cdot 10^6$	1190
	Isobornyl ^[77]	22,5	$4,28 \cdot 10^6$	1002
	Ethylhexyl ^[78]	20,4	$1,87 \cdot 10^6$	944
	Propylheptyl ^[74]	21,7	$2,83 \cdot 10^6$	880
	Heptadecanyl ^[74]	20,7	$2,04 \cdot 10^6$	920
	HPBCHC	22,7	$3,69 \cdot 10^6$	790

Im Falle der linearen Methacrylate ist ein Anstieg der Propagationskoeffizienten mit steigender Länge der Seitenkette zu beobachten. Als Erklärung für diesen Anstieg wurde eine Strukturierung der Lösung mit der Folge einer erhöhten lokalen Monomerkonzentration um das Radikalzentrum vorgeschlagen.^[74] Dagegen sprechen PLP-SEC Experimente in Lösung, welche keine Anhängigkeit der k_p Werte vom Lösungsmittelanteil ergaben.^[74] Eine weitere Erklärung ist die Beeinflussung der Rotationsbarriere im Übergangszustand durch Abschirmung der Estergruppen durch die verlängerte Alkylreste.^[79] Hierbei

wäre vorwiegend ein Einfluss auf den präexponentiellen Faktor und eine Konstanz der Aktivierungsenergie zu erwarten. Dies in den experimentellen Ergebnissen nicht zu beobachten. Somit scheint bis zum jetzigen Zeitpunkt keine zufriedenstellende Antwort auf das Verhalten linearer Methacrylate vorzuliegen.

Im Falle der verzweigten Methacrylaten erscheint die Interpretation der momentanen Sachlage weniger eindeutig. Klare Korrelationen zwischen Struktur und Propagationsgeschwindigkeit sind nicht zu erkennen. Eine Erhöhung von k_p mit größer werdender Seitenkette ist nicht zu beobachten. Durch Vergleich der Datenpunkte sind jedoch starke Ähnlichkeiten des Propagationsverhaltens für manche Gruppen von verzweigten Methacrylaten festgestellt worden. In der Vergangenheit ist für Cyclohexyl-, Benzyl- und Glycidylmethacrylat Familienverhalten vorgeschlagen worden.^[76] Für Ethylhexyl-, Propylheptyl- und Heptadecanylemethacrylat wurde die gleiche Schlussfolgerung getätigt.^[74] Somit kann die Hypothese aufgestellt werden, dass Monomere mit ähnlichem sterischen Anspruch ähnliche k_p -Werte aufweisen. Wenn *tert*-Butylmethacrylat als Ausnahme betrachtet wird, könnte auf eine Erniedrigung von k_p mit steigenden sterischen Anspruch geschlossen werden. Dabei reiht sich das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte MA-HPBCHC gut in diese Betrachtungsweise ein. Eine naheliegende Erklärung wäre die oben erwähnte Beeinflussung der Rotationsbarriere. Hierbei könnte durch den sterisch anspruchsvollen Rest die Rotationsfreiheit eingeschränkt werden. Dieses entropische Argument müsste sich im präexponentiellen Faktor äußern, welches hier nicht zu beobachten ist.

6.4 Propagation in nematischer Phase

Der Einfluss der Verwendung eines nematischen Flüssigkristalls als Lösungsmittel auf die Propagation von MA-HPBCHC wurde durch PLP-SEC untersucht. Hierzu wurde das Gemisch BL-087 von der Firma Merck KGaA verwendet. Der Klärpunkt von BL-087 liegt im reinen Gemisch bei 89 °C. Durch Zugabe von MA-HPBCHC (10 wt%) und Initiator (DMPA, 25 mmol) wurde der Klärpunkt der flüssigkristallinen Mischung auf 77 °C herabgesetzt. Aufgrund des deutlich abweichenden Terminierungskoeffizienten von MA-HPBCHC in BL-087 im Vergleich zu

Toluol (siehe Abschnitt 10) konnten PLP-Strukturen nur in einem begrenzten Pulsfrequenzbereich erhalten werden. Drei erhaltene SEC-Kurven sind in Abbildung 6.5 dargestellt. Hierbei wurde bei 40 °C und 60 °C eine ν_{rep} von 1 Hz und bei 80 °C eine ν_{rep} von 2 Hz angewendet.

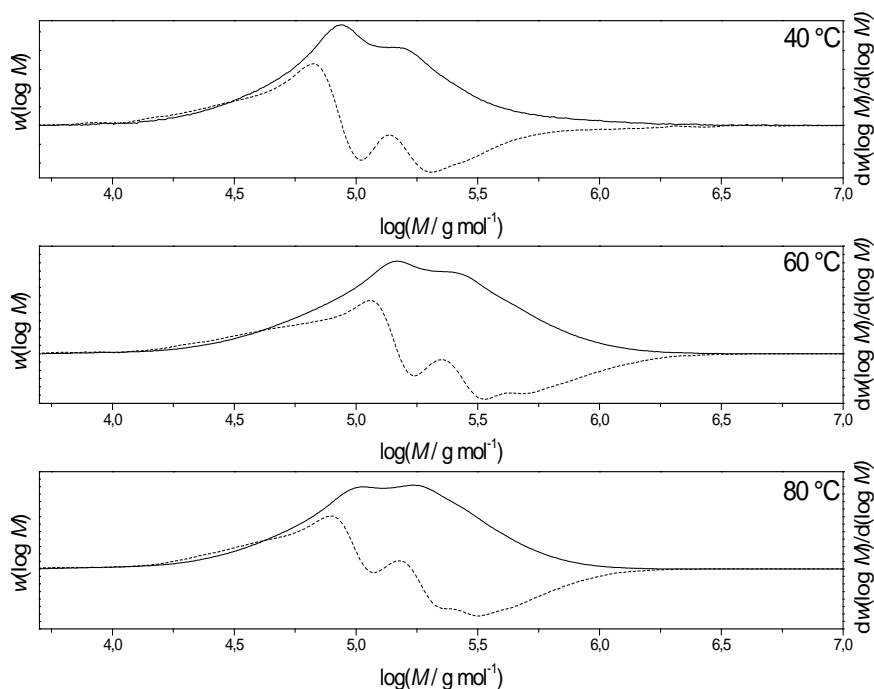


Abbildung 6.5: Molmassenverteilung (durchgezogene Linie) gewonnen aus SEC für Poly(MA-HPBCHC) hergestellt durch PLP (10 wt% in BL-087, 25 mmol DMPA) und erste Ableitung (gepunktete Linie). Die Kurven bei 40 °C und 60 °C wurden mit $\nu_{\text{rep}} = 1$ Hz und die Kurve bei 80 °C wurde mit $\nu_{\text{rep}} = 2$ Hz aufgenommen.

In den gezeigten PLP-Strukturen weist der Koeffizient M_1/M_2 jeweils einen Wert nahe des Idealwertes 0,5 und erfüllen somit die in Abschnitt 3.6 genannten Richtlinien für Datenkonsistenz. Die Propagationskoeffizienten von MA-HPBCHC in der nematischen Flüssigkeit BL-087 sind mit den zuvor in Toluol erhaltenen Messwerten (siehe Abschnitt 6.3) in Abbildung 6.6 dargestellt.

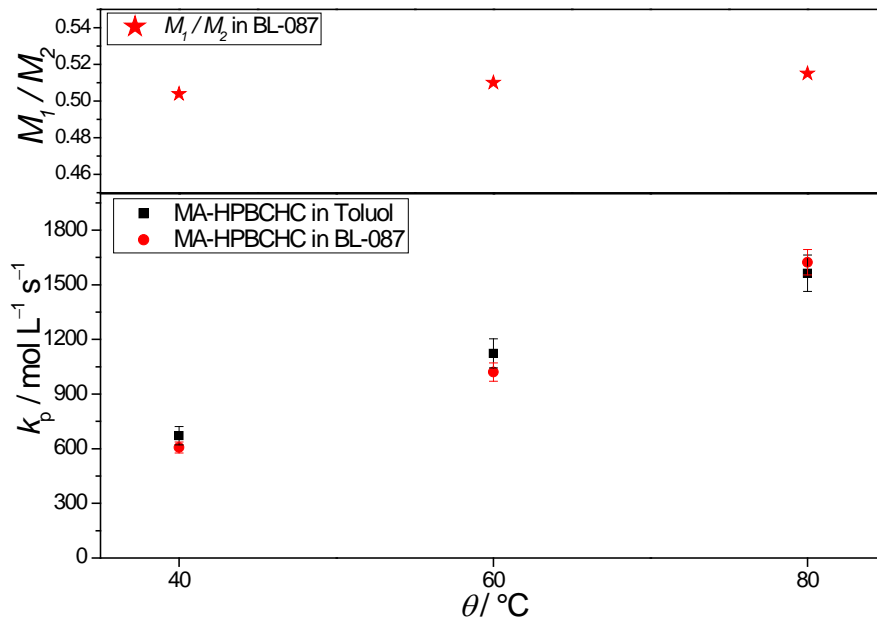


Abbildung 6.6: Propagationskoeffizienten von MA-HPBCHC in BL-087 (Rot) und Toluol (Schwarz) erhalten aus PLP-SEC-Experimenten. Im oberen Bereich sind die entsprechenden Verhältnisse der Molmassen M_1/M_2 für die Messwerte in BL-087 dargestellt.

Zu beobachten ist keine signifikante Abweichung der Messwerte in Toluol und in BL-087. Dementsprechend kann ein Einfluss der nematischen Phase BL-087 auf den Propagationskoeffizienten von MA-HPBCHC ausgeschlossen werden.

In diesem Kapitel wurde die Bestimmung des Propagationskoeffizienten von MA-HPBCHC in Toluol mittels PLP-SEC vorgestellt. Die mesogene Seitenkette zeigte eine Verringerung von k_p verglichen mit anderen sterisch anspruchsvollen Methacrylaten. Dies verhält sich entgegengesetzt zum beobachtbaren Trend von wachsendem k_p mit wachsender Seitenkette für unverzweigte Alkylsubstituenten. Ein Einfluss der nematischen Phase von BL-087 auf k_p wurde bei PLP-SEC-Experimenten nicht beobachtet.

7. Propagation und *backbiting* von A-HPBCHC

7.1 Einleitung

In diesem Kapitel sollen die Untersuchungen zur Propagation und *backbiting* von A-HPBCHC vorgestellt werden. Die Reaktionskinetik von Acrylaten stellt, aufgrund der Neigung der SPRs Transferreaktion durchzuführen, eine besondere Herausforderung im Feld der Polymerisationskinetik dar. Der intramolekulare Transfer, wie in Abschnitt 3.5.2 beschrieben, findet als konzertierte [1,5]-Wasserstoffübetragungsreaktion statt. Die Radikalfunktionalität wird dabei vom Kettenende auf die dritte Monomereinheit verschoben.^[17] Weiterhin wurde mehrfach bei Acrylaten intermolekularer Transfer von Makroradikal auf Polymer beobachtet.^[49,80] Die dadurch erzeugten tertiären Radikale (MCRs) können anschließend Homo- und Kreuzterminierung sowie Propagation absolvieren. Im Temperaturbereich über 110°C findet zusätzlich die sogenannte β -Fragmentierung statt, die eine Abspaltung des MCRs in eine gesättigte Doppelbindung und ein SPR erzeugt. Die genannten Reaktionen sind in Abbildung 7.1 und Abbildung 7.2 dargestellt.

Für das entstehende Polymerprodukt bedeuten diese Nebenreaktionen Verzweigungen der Ketten, deren Ausmaß von dem Verhältnis der einzelnen Geschwindigkeitskoeffizienten abhängig ist. Aufgrund der im Vergleich zum SPR niedrigen Propagations- und Terminierungskoeffizienten bedeutet die Bildung von MCRs zusätzlich eine Verlangsamung der Reaktionsrate, sowie insgesamt eine deutliche

Erhöhung der Komplexität der Reaktionskinetik. Ein vollständiges Verständnis der Kinetik dieser Reaktion kann nur durch Bestimmung der individuellen Geschwindigkeitskoeffizienten der einzelnen Reaktionsschritte erfolgen. Im Folgenden soll die Bestimmung von k_p^S mittels PLP-SEC, von k_{bb} durch PLP-SEC in Kombination mit rechnergestützten PREDICI[®] Simulationen und die Anteile an SPRs bzw. MCRs der Radikalpopulation unter quasistationären Bedingungen mittels ESR-Spektroskopie beschrieben werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle Experimente mit A-HPBCHC bei Temperaturen bis 70 °C und Umsätzen bis maximal 5 % durchgeführt. Demensprechend konnte im kinetischen Modell der intermolekulare Transfer und die β -Fragmentierung vernachlässigt werden.

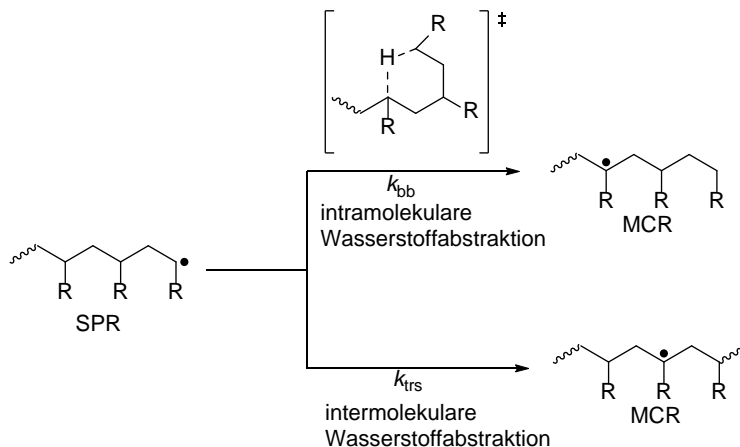


Abbildung 7.1: Reaktionsschema der Transferreaktionen eines SPRs in ein MCR über intra- und intermolekulare Wasserstoffabstraktion für Acrylatpolymerisationen.

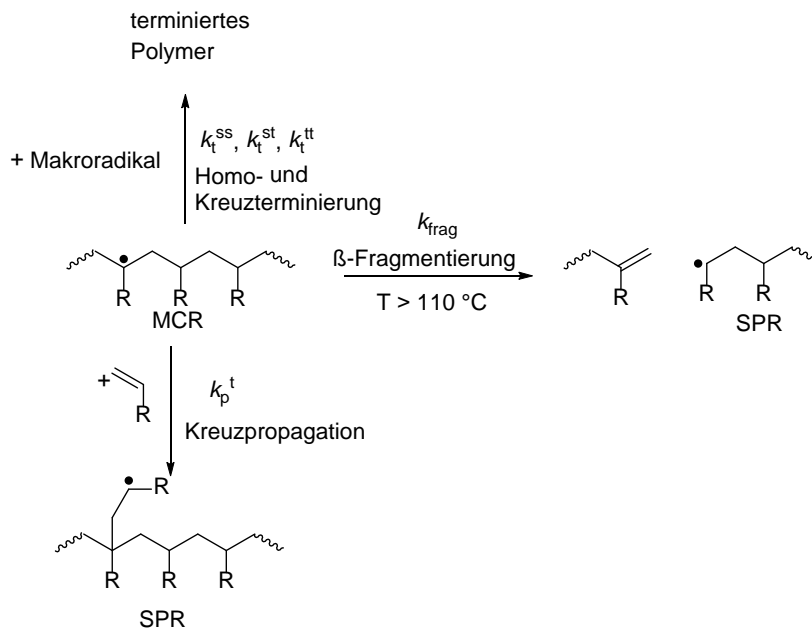


Abbildung 7.2: Darstellung bestimmter Reaktionswege für ein MCR.

7.2 Propagation der SPRs

7.2.1 Strukturanalyse der PLP–SEC Kurven

Die PLP–SEC Experimente von A-HPBCHC wurden mit 25 wt% in Toluol durchgeführt. Die Eignung von Toluol für solche Experimente wurde in Abschnitt 6 erläutert. Jede Probe wurde zweimal per SEC analysiert, um ein Maß für die Abweichung durch SEC-Analyse zu ermitteln. Die Pulsanzahl wurde derart eingestellt, dass ein maximaler Umsatz von 5 % erreicht wurde. Somit konnte einerseits genug Polymermaterial für die SEC-Analyse erhalten werden und andererseits von einer konstanten Monomerkonzentration ausgegangen werden.

In Abschnitt 7.1 wurden die Auswirkungen von Transferreaktionen auf die Kinetik von Acrylaten beschrieben. Diese Auswirkungen werden bei der Durchführung von pulsfrequenzabhängigen PLP–SEC Experimenten deutlich. In Abbildung 7.3 sind repräsentative Verläufe bei verschiedenen Pulsfrequenzen dargestellt.

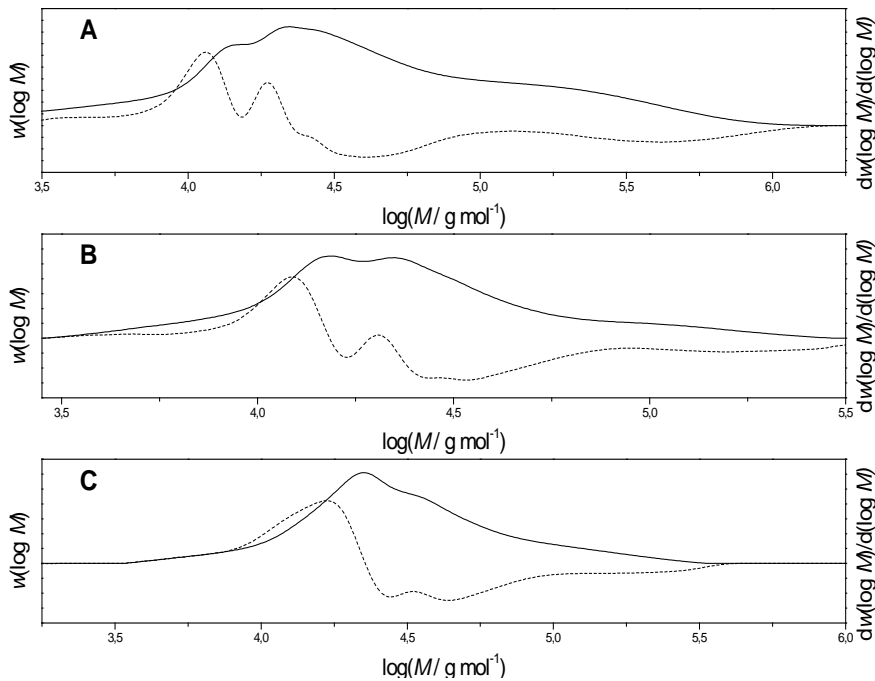


Abbildung 7.3: Molmassenverteilung (durchgezogene Linie) gewonnen aus SEC von Poly(A-HPBCHC), hergestellt durch PLP (30°C, 25 wt% in Toluol, 50 mmol DMPA) und erste Ableitung (gepunktete Linie). Graph A wurde mit $\nu_{\text{rep}} = 300$ Hz, Graph B mit $\nu_{\text{rep}} = 200$ Hz und Graph C mit $\nu_{\text{rep}} = 100$ Hz aufgenommen.

Wie in Abschnitt 3.6 beschrieben, können aus dem POIs der SEC-Kurven Propagationskoeffizienten ermittelt werden. In der Abbildung sind jeweils zwei POIs in jeder Molmassenverteilung zu beobachten. Weiterhin auffällig ist das auf der hochmolekularen Seite der Molmassenverteilung vorliegende Polymer, welches keine PLP Struktur aufweist. Dieses hat aufgrund der deutlich höheren Molekularmasse einen vernachlässigbaren Einfluss auf die POIs der PLP-Struktur. Möglicherweise wurde es durch pre- oder post-PLP Polymerisation oder durch nicht laserpulsterminierte Polymerketten während des PLP Prozesses gebildet.

Die durch diese PLP-SEC Experimente ermittelten Koeffizienten müssen als vermeintliche Propagationskoeffizienten (k_p^{app}) betrachtet werden, denn die entstehenden Molmassenverteilung werden vom *backbiting* beeinflusst.

In Abbildung 7.4 ist der vermeintliche Propagationskoeffizient k_p^{app} gegen die angewendete Pulsfrequenz (ν_{rep}) für eine bei 30 °C durchgeführte Messreihe aufgetragen.

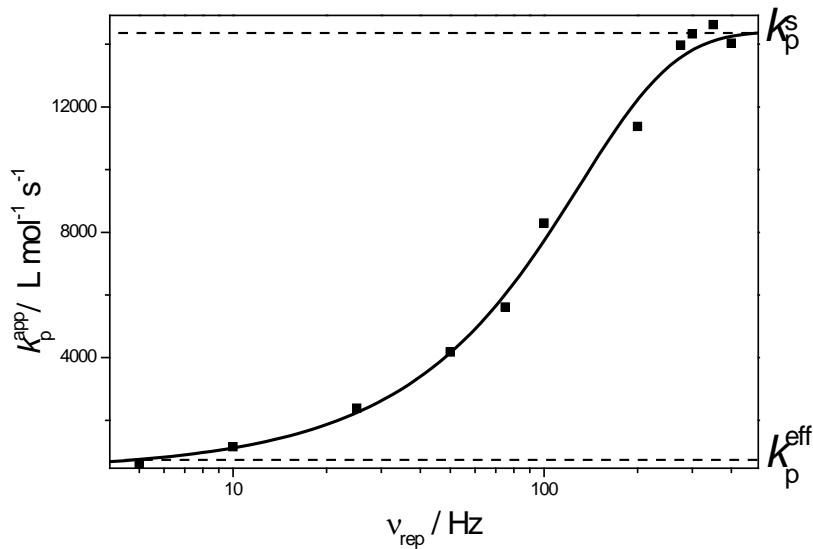


Abbildung 7.4: Auftragung von k_p^{app} gegen ν_{rep} der PLP-SEC Experimente bei 30 °C für A-HPBCHC. Die experimentellen Werte wurden zur Veranschaulichung mit einer sigmoidalen Anpassung hinterlegt. Mit gepunkteten Linien sind die Grenzfälle k_p^s und k_p^{eff} dargestellt.

Zu beobachten ist der für Acrylate typische sigmoidale Verlauf einer solchen Auftragung, welcher sich durch das Vorkommen von *backbiting* erklären lässt. Bei sehr hohen ν_{rep} ist die Lebenszeit der Radikale sehr kurz und dementsprechend die Wahrscheinlichkeit für *backbiting* sehr gering. Zu sehen ist, dass die Werte in diesem Bereich unabhängig von ν_{rep} sind und um einen Mittelwert schwanken. Wird ν_{rep} verringert, findet vermehrt *backbiting* statt, die lineare Beziehung zwischen Reaktionszeit und Kettenlänge geht verloren. Je länger die Dunkelzeit desto stärker wird der Wachstumsprozess beeinflusst. In Theorie wird bei sehr niedrigen ν_{rep} erwartet, dass k_p^{app} ein Plateau erreicht und konstant wird. Daraus könnte der effektive Propagationskoeffizient k_p^{eff} ermittelt werden, der die Propagationsrate in einem chemisch initiierten Experiment beschreibt. In

der Praxis ist dies jedoch aufgrund des immer stärker werdenden Einflusses der Terminierung auf die PLP Struktur nicht zu beobachten. Die ν_{rep} -abhängigen Experimente enthalten Informationen bezüglich des Verhältnisses von Kettenwachstum zu Lebensdauer des Radikals. Dies wird in Abschnitt 7.3 zur Bestimmung von k_{bb} verwendet.

Für die Bestimmung von k_{p}^{S} , dem Propagationskoeffizient der SPR, wurden die pulsfrequenzunabhängigen Plateaumesswerte herangezogen. Es wurde angenommen, dass der Einfluss von *backbiting* dort vernachlässigbar ist. Hierbei wurden nur Messwerte mit einer maximalen Abweichung von 5 % verwendet. Die bei 30 °C aufgenommenen Messwerte sind in Tabelle 7.1 dargestellt. Zu beobachten ist dass der Quotient M_1/M_2 über dem Idealwert von 0,5 liegt. Dies kennzeichnet den zu erwartenden Einfluss des *backbiting* auf den zweiten Wendepunkt der SEC-Kurven. Diese Makromoleküle besitzen die doppelte Lebenszeit der beim ersten Wendepunkt terminierten Makromoleküle, dementsprechend kann der Einfluss von *backbiting* auf sie durch eine Messung mit der halben ν_{rep} abgeschätzt werden. Wenn aus Tabelle 7.1 $k_{\text{p}}^{\text{app}}$ bei 200 Hz berücksichtigt wird, wird deutlich dass sich der Wert nicht im Plateau der ν_{rep} -unabhängigen Werte befindet. Dementsprechend ist zu erwarten, dass der zweite Wendepunkt bei der 400 Hz Messung ebenfalls durch *backbiting* beeinflusst wird. Dementsprechend kann der Idealwert von 0,5 nur erreicht werden, wenn die Messungen mit der doppelten ν_{rep} eines Plateauwerts durchgeführt werden. PLP-Experimente mit ν_{rep} über 400 Hz führten bei 30 °C zu Strukturen im LTRL, die keine Auswertung mehr erlauben. Aus diesem Grund wurden die obengenannten Kriterien zur Auswahl der k_{p}^{S} -Werte verwendet.

Tabelle 7.1: PLP–SEC Ergebnisse der Untersuchungen an A-HPBCHC in Toluol bei 30 °C. k_{p1} und k_{p2} kennzeichnen die Propagationskoeffizienten die aus dem ersten und zweiten Wendepunkt bestimmt wurden.

T / °C	ν_{rep} / Hz	k_{p1} / L mol ⁻¹ s ⁻¹	k_{p2} / L mol ⁻¹ s ⁻¹	M_1/M_2
30,3	400	14031	13066	0,54
30,3	350	14620	12619	0,58
30,3	300	14325	13016	0,55
30,3	275	13968	11223	0,62
30,3	200	11372	9434	0,60
30,3	100	8290	7501	0,55
30,3	75	5612	7398	0,38
30,3	50	4179	8168	0,26
30,3	25	2384	4859	0,25
30,3	10	1156	2586	0,22
30,3	5	630	1508	0,21

7.2.2 Temperaturabhängigkeit von k_p^S

Die PLP–SEC Experimente wurden in einem Temperaturbereich zwischen 0 °C und 70 °C mit Pulsfrequenzen bis zu 900 Hz durchgeführt. Alle erhaltenen Daten sind in Abschnitt 12 aufgetragen. Aus den temperaturabhängigen Messreihen konnten die Aktivierungsenergie und der präexponentielle Faktor nach Arrhenius bestimmt werden. Die Auftragung ist in Abbildung 7.5 dargestellt.

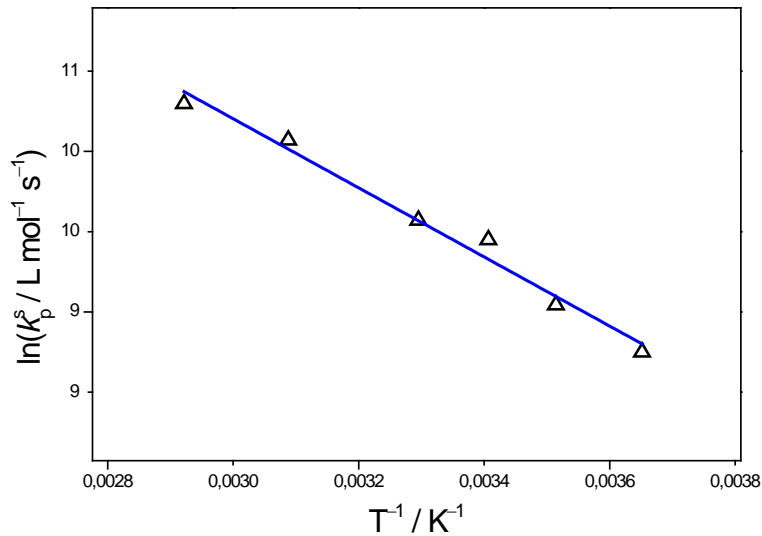


Abbildung 7.5: Arrheniusplot der k_p^s -Koeffizienten von A-HPBCHC.

Wie zu erwarten steigt die Propagationsrate mit der Temperatur. Die lineare Anpassung beschreibt den experimentellen Datensatz hinreichend. Die Anpassung liefert folgenden Zusammenhang zur Beschreibung von k_p^s in Abhängigkeit von der Temperatur.

$$\ln(k_p^s / \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}) = 16,67 - 2150 / (T / \text{K}) \quad (7.1)$$

Hierbei kennzeichnet T die absolute Temperatur. Die ermittelte Aktivierungsenergie beträgt somit $17,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ und der präexponentielle Faktor $1,73 \cdot 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Der Fehler der Messungen kann mittels eines 95 % Konfidenzintervalls ermittelt werden. Diese Abschätzung wurde durch die Annahme eines konstanten relativen Fehlers und der Anpassung durch die Methode der kleinsten Quadrate, wie von van Herk vorgeschlagen, durchgeführt.^[73] Das Ergebnis dieser Analyse ist in Abbildung 7.6 dargestellt.

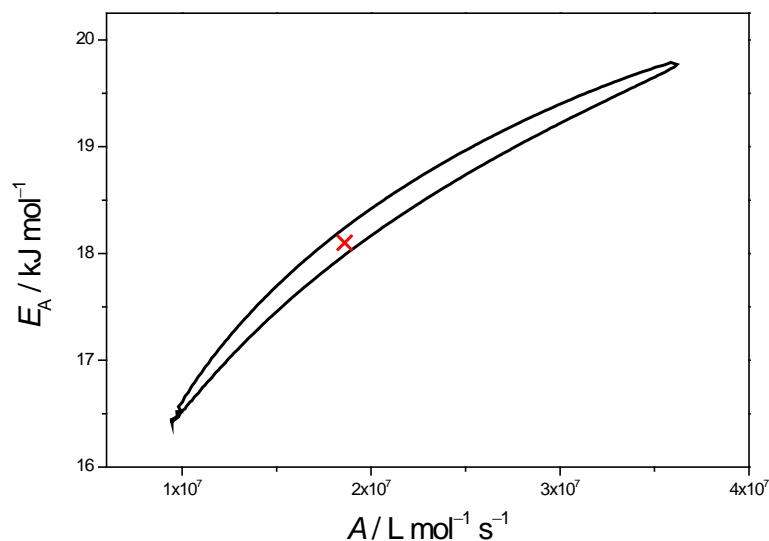


Abbildung 7.6: 95 % Konfidenzintervall Region der Arrhenius Parameter des Propagationskoeffizienten von A-HPBCHC. Das rote Kreuz gibt das Wertepaar mit der höchsten Wahrscheinlichkeit an.

Es ergibt sich für die Arrhenius Parameter folgende Messgenauigkeit $16,4 \text{ kJ mol}^{-1} < E_A < 19,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $9,5 \cdot 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} < A < 3,60 \cdot 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Das Fehlerintervall ergibt sich vorwiegend aus der Streuung der Messwerte, während eine Variation des relativen Fehlers sehr ähnliche Verläufe lieferte. Die erhaltenen Fehlerbereiche sind gut mit denen von Datensätze anderer Acrylate vergleichbar.^[81]

Die Korrelation zwischen Struktur der Seitenkette und Propagationsrate der SPR ist für die Polymerisation von Acrylaten ausführlich in der Literatur beschrieben.^[81] Im Allgemeinen kann eine Zunahme von k_p^S für Acrylate mit linearer Seitenkette mit steigender Seitengruppenlänge beobachtet werden. Im Falle von verzweigten Seitenketten konnte bisher noch kein eindeutiger Zusammenhang zwischen k_p^S und der Anzahl an Kohlenstoffatomen in der Seitenkette hergestellt werden. In Tabelle 7.2 sind die Propagationskoeffizienten bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ von linearen und verzweigten Acrylaten aufgelistet. Im Falle der verzweigten Acrylaten erfolgt die

Reihenfolge nach abgeschätzter steigender sterischer Hinderung der Seitenkette.

Tabelle 7.2: Auflistung der Propagationskoeffizienten der SPRs von verschiedenen Acrylaten bei 50 °C. Die Monomere sind unterteilt in lineare und verzweigte Seitenketten tragende Acrylate. Innerhalb dieser Kategorien sind die Substanzen nach abgeschätzter steigender sterischer Hinderung der Seitenkette geordnet.

	Seitenkette	C-Atome in der Seitenkette	k_p^S bei 50 °C / L mol ⁻¹ s ⁻¹
Linear	Methyl ^[7]	1	22550
	Ethyl ^[82]	2	26600
	Butyl ^[8]	4	28240
	Hexyl ^[82]	6	28570
	Dodecyl ^[83]	12	31450
verzweigt	<i>tert</i> -Butyl ^[56]	4	28270
	Isobornyl ^[56]	9	20050
	Ethylhexyl ^[57]	8	25420
	Propylheptyl ^[74]	10	23370
	Henicosyl ^[81]	21	25600
	A-HPBCHC	24	22390

Die Beeinflussung des Propagationskoeffizienten durch die Struktur der Seitenkette lässt sich nicht durch eine Veränderung der Elektronendichte an der Radikalfunktionalität erklären. Der auf das radikalische Zentrum wirkende Induktive Effekt ist im Falle der hier aufgelisteten Acrylate aufgrund der räumlichen Trennung durch die Estergruppe sehr ähnlich und daraus folgende Effekte sind vermutlich zu vernachlässigen. Dies wird durch quantenchemische Berechnungen, welche den Einfluss der Kettenlänge auf den Propagationskoeffizienten von Ethylen untersuchten, bestätigt. Hierbei ließ sich eine Änderung des präexponentiellen Faktors mit steigender Kettenlänge vorhersagen.^[84]

Eine Erklärung für das Verhalten linearer Acrylate könnte die Stabilisierung des Makroradikals im Übergangszustand durch die Estergruppe sein. Durch Verlängerung des Alkylrestes wird der Stabilisierungseffekt aufgrund der sinkenden Anzahl an Estergruppen pro Volumeneinheit reduziert. Dies führt zu einer bevorzugten Produktbildung aufgrund der repulsiven Potentialhyperfläche und somit zu einer Erhöhung des Propagationkoeffizienten.^[81]

Für den Fall verzweigter Acrylate, wie das hier untersuchte A-HPBCHC, sind die Propagationskoeffizienten deutlich niedriger als für dessen lineare Homologe, ausgenommen der Sonderfall des *tert*-Butylacrylats. Eine Erklärung für die Verringerung von k_p^s könnte die höhere Rotationsbarriere dieser Verbindungen sein. Aus dem sterisch anspruchsvolleren Rest resultiert eine geringere Rotationsfreiheit des Makroradikals, woraus eine Verringerung der Entropie folgt. Das Überwinden der Energiebarriere des Übergangszustandes, welche mittels der Gibbs-Helmholtz-Gleichung beschrieben werden kann, ist somit weniger begünstigt. Dies ist unter der oben ausgeführten Annahme gültig, dass die Seitengruppe einen vernachlässigbaren Einfluss auf die elektronische Umgebung des Übergangszustandes hat und somit auf den enthalpischen Term. Dies resultiert in geringeren Propagationskoeffizienten für sterisch anspruchsvolle verzweigte Acrylate.

Der Grund für die Abwesenheit einer Korrelation zwischen Seitenkettengröße und k_p^s im Falle der verzweigten Acrylaten muss durch weitere empirische Forschung anderer verzweigter Vertreter dieser Substanzklasse ermittelt werden. Die Berücksichtigung sterisch stark anspruchsvoller Seitengruppen ist unumgänglich zum Verständnis der Kinetik der radikalischen Polymerisation dieser Monomerklasse. Die Untersuchung des reaktiven Mesogens A-HPBCHC ist somit ein wichtiger Beitrag zur Vervollständigung des Datensatzes zum Verständnis der Propagation von Acrylaten.

7.3 Backbiting

Die Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten des *backbitings* k_{bb} wurde in der Vergangenheit mittels SP-PLP-ESR und PLP-SEC in Kombination mit PREDICI[®] Simulationen erreicht. Nikitin *et al.* führten

eine ausführliche Untersuchung, in der simulierte Molmassenverteilungen von Butylacrylat mit experimentellen PLP–SEC Strukturen verglichen wurden.^[85] Hieraus wurde k_{bb} und der Propagationskoeffizient der MCRs k_p^t ermittelt. Barth *et al.* verfolgten die charakteristischen ESR-Banden von SPRs und MCRs von Butylacrylat zeitaufgelöst nach Applikation eines Laserpulses.^[17] Sie fügten die experimentellen Verläufe in ein PREDICI[®] Modell ein und passten die Koeffizienten k_{bb} , k_t^{st} , k_t^{ss} , k_p^t an. Beide Untersuchungen lieferten, unter Berücksichtigung des Fehlerintervalls, vergleichbare Ergebnisse in Bezug auf k_{bb} . Wenn und Junkers entwickelten 2016 eine systematische Methode zur Bestimmung von k_{bb} aus PLP–SEC Datensätze durch Kombination mit PREDICI[®] Simulationen.^[86] Der Vorteil, gegenüber den von Barth durchgeführten Messungen, ist die deutlich geringere Anzahl an Annahmen. Gegenüber Nikitins Methode erfordert diese Methode deutlich weniger Simulationsaufwand. Im Folgenden soll die Bestimmung von k_{bb} für A-HPBCHC mit der Methode von Wenn und Junkers vorgestellt werden. Dadurch soll untersucht werden welchen Einfluss eine mesogene, sterisch anspruchsvolle Seitenkette auf k_{bb} hat.

7.3.1 Das verwendete Modell

Das Verfahren beruht auf dem Zusammenhang, der zwischen k_{bb} und k_p^t besteht.^[85]

$$k_{bb} = [M] \left(\frac{k_p^s}{k_p^{eff}} - 1 \right) k_p^t. \quad (7.2)$$

Dies erlaubt eine Anpassung von k_{bb} unter Kenntnis von k_p^s und k_p^{eff} aus den experimentell gewonnenen Messwerten. Um das zu bewerkstelligen wurden die ν_{rep} -abhängigen Daten aus den in Abschnitt 7.2 beschriebenen PLP–SEC Experimenten verwendet. Die Verläufe wurden mit einem sigmoidalen Verlauf angepasst wie in Abbildung 7.4 dargestellt. Daraufhin wurde ein Referenzpunkt im sigmoidalen Verlauf bestimmt welcher in der Nähe des Wendepunktes liegen sollte. Dieser Wert fungiert als Referenzpunkt für eine Verschiebung des sigmoidalen Verlaufes entlang der ν_{rep} -Achse, welche durch das *backbiting* zustande kommt.

Anschließend wurde ein kinetisches Modell mittels PREDICI[®] erzeugt. Dieses Modell wurde verwendet um die Verschiebung entlang der v_{rep} -Achse zu simulieren und daraus k_{bb} zu bestimmen. Im nachfolgenden wird eine detaillierte Beschreibung des Prozesses gegeben. Das hier verwendete kinetische Modell ist in Tabelle 7.3 dargestellt.

Tabelle 7.3: Kinetisches Schema welches zur Modellierung der Polymerisation von Acrylat verwendet wurde. I^\bullet kennzeichnet das initiiierende Radikal, SPR_i^\bullet ein sekundäres propagierendes Radikal, MCR_i^\bullet ein tertiäres propagierendes Radikal, M das Monomer und D das Polymer.

Kinetisches Schema	
Initiierung	$I^\bullet + M \xrightarrow{k_{p,1}} SPR_1^\bullet$
Propagation der SPRs	$SPR_i^\bullet + M \xrightarrow{k_p} SPR_{i+1}^\bullet$
<i>Backbiting</i>	$SPR_i^\bullet \xrightarrow{k_{bb}} MCR_i^\bullet$
Propagation der MCRs	$MCR_i^\bullet + M \xrightarrow{k_p^t} SPR_{i+1}^\bullet$
Homoterminierung der SPRs (Dispoportionierung)	$SPR_i^\bullet + SPR_j^\bullet \xrightarrow{k_t^{ss}} D_i + D_j$
Homoterminierung der MCRs (Dispoportionierung)	$MCR_i^\bullet + MCR_j^\bullet \xrightarrow{k_t^{tt}} D_i + D_j$
Kreuzterminierung (Dispoportionierung)	$MCR_i^\bullet + SPR_j^\bullet \xrightarrow{k_t^{st}} D_i + D_j$

Im Modell wurde k_{bb} durch (7.2) berechnet, was k_p^t zur einzigen unabhängigen Variablen im Modell macht. Dementsprechend kann durch Variation von k_p^t die Verschiebung des sigmoidalen Verlaufs simuliert werden. Zur Simulation dieses Verlaufs wurde die Entwicklung des Zahlenmittels der Molmasse mit der Reaktionszeit nach einer Einzelpulsinitiierung modelliert. Durch (3.30) lässt sich daraus k_p^{app} für eine gegebene Wachstumszeit bzw. ν_{rep} eines PLP-Experimentes vorhersagen. Die Verwendung des Zahlenmittels der Molmasse setzt monodisperses Wachstum voraus, welches aufgrund der angewendeten hohen Pulsfrequenzen gültig ist. Weiterhin ist die Verwendung des Zahlenmittels der Molmasse anstatt der POIs aufgrund der Verwendung von Distributionen an Radikalen gerechtfertigt. k_p^s wurde aus den sigmoidalen Verläufen, wie in Abschnitt 7.2 beschrieben, entnommen. Als Schätzung für k_p^{eff} wurde k_p^{app} bei 10 Hz jedes Temperaturverlaufes verwendet. Die Methode zeigte keine Sensitivität bezüglich einer Variation von k_p^{eff} bei der Bestimmung von k_{bb} , wie schon in der Literatur beobachtet.^[86] Die Variation von k_p^{eff} äußert sich ausschließlich in k_p^t . Dementsprechend ist die Ungenauigkeit, welche durch k_p^{eff} eingeführt wird, zu groß um die erhaltenen k_p^t Werte als verlässlich einzustufen. Für k_t^{st} , k_t^{ss} und k_t^{tt} wurden die von Barth *et al.* ermittelten Werte für Butylacrylat verwendet.^[17] Ein signifikanter Einfluss der Terminierungskoeffizienten auf die errechneten Verläufe konnte nicht beobachtet werden. Bei der Variation der einzelnen Terminierungskoeffizienten um eine Größenordnung wurde eine Abweichung des Ergebnisses von unter 0,5 % beobachtet. In Abbildung 7.7 sind beispielhaft die durch PREDICI® simulierten Verläufe für 30 °C dargestellt. Hierzu wurde k_p^t variiert um den Einfluss des *backbitings* auf k_p^{app} zu ermitteln.

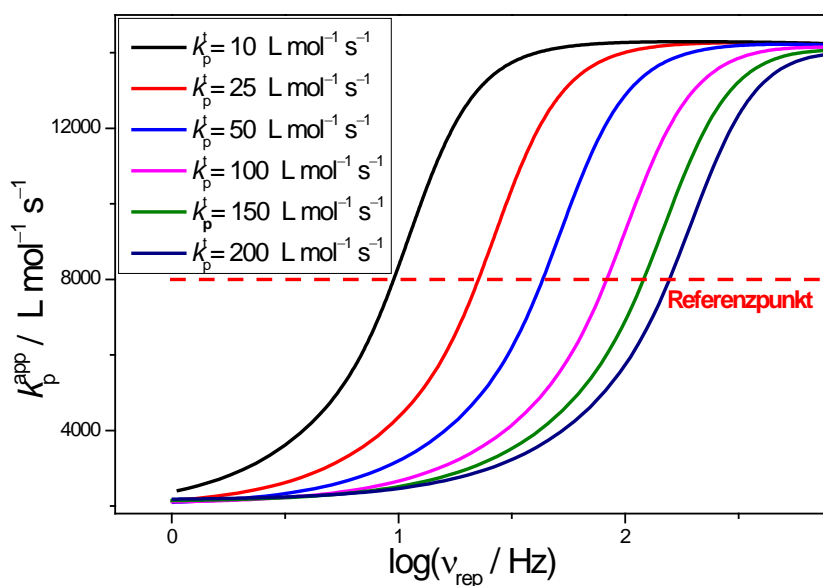


Abbildung 7.7: Mittels PREDICI[®] simulierte Abhängigkeit des vermeintlichen Propagationskoeffizienten k_p^{app} von der Pulsfrequenz ν_{rep} bei 30 °C. Hierzu wurde eine Anfangsradikalkonzentration von $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ angenommen und der Propagationskoeffizient der MCRs k_p^t von 10 bis $200 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ variiert. Die rot gestrichelte Linie kennzeichnet den Referenzpunkt ($k_p^{\text{app}} = 8000 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) nahe des Wendepunktes der Kurve, welcher zur Bestimmung von k_{bb} verwendet wurde.

Für die simulierten Verläufe wird der gleiche Referenzpunkt eingeführt wie für die experimentellen Daten. Hierbei wird die jeweilige ν_{rep} bestimmt bei der die Kurve den als Referenzpunkt bestimmten k_p^{app} Wert schneidet. Anschließend werden die Logarithmen der bestimmten Pulsfrequenz gegen die in der Simulation verwendeten k_p^t Werte aufgetragen. Diese Werte lassen sich gut durch eine exponentielle Funktion anpassen. Anschließend kann die Pulsfrequenz des Referenzpunktes aus dem experimentell bestimmten Verlauf in die exponentielle Funktion eingesetzt und somit der tatsächliche Wert für k_p^t ermittelt werden. Diese Vorgehensweise ist in Abbildung 7.8 und Abbildung 7.9 dargestellt. Der letzte Schritt ist Bestimmung von k_{bb} aus k_p^t mittels (7.2). In Theorie ergäbe diese Methode die Parameter k_{bb} und k_p^t . Aus den zuvor beschriebenen Gründen

können die erhaltenen k_p^t Werte nicht als verlässlich eingestuft werden. Der Vollständigkeit halber soll erwähnt werden, dass die Bestimmung von k_p^t nachträglich durch Messung von k_p^{eff} erfolgen kann, beispielsweise durch quasistationäre Experimente.

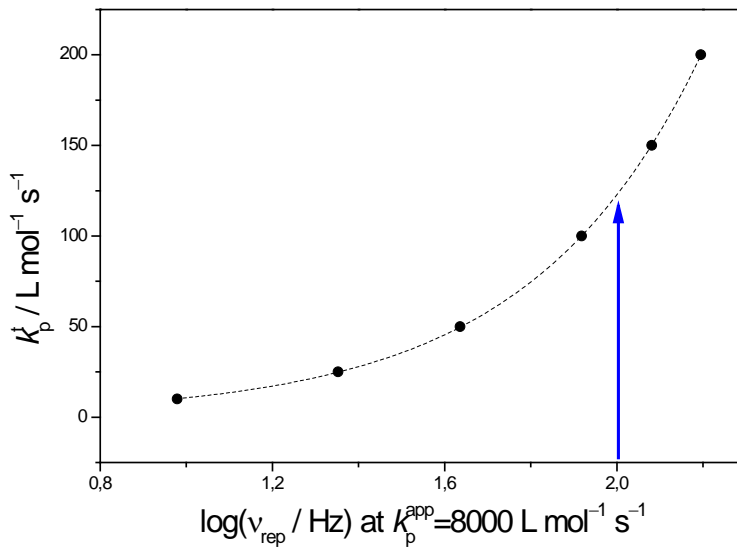


Abbildung 7.8: Logarithmische Auftragung der Pulsfrequenzen, die in den Simulationen beim Referenzpunkt ($k_p^{\text{app}} = 8000 \text{ L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) ermittelt wurden, gegen den dabei verwendeten Propagationskoeffizienten der MCRs k_p^t bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (Abbildung 7.7). Die gestrichelte Linie stellt die exponentielle Anpassung dar. Der blaue Pfeil kennzeichnet die in Abbildung 7.9 bestimmte Pulsfrequenz aus den experimentellen Messwerten.

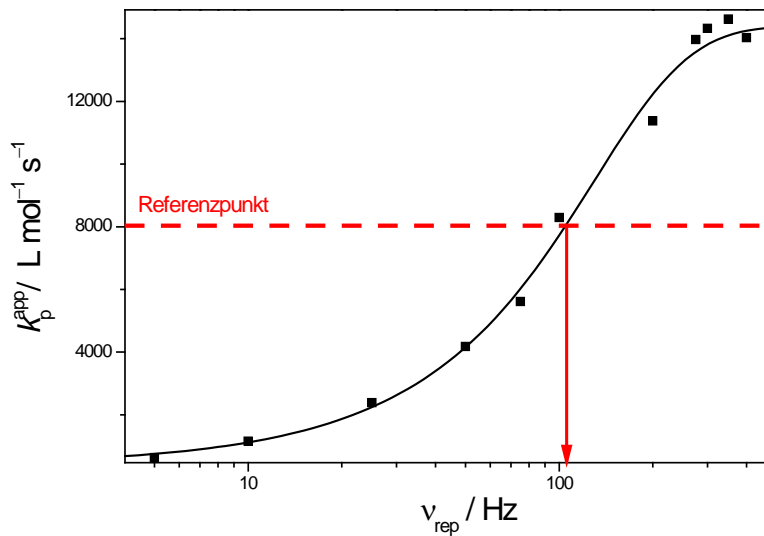


Abbildung 7.9: Auftragung von k_p^{app} gegen ν_{rep} der PLP-SEC Experimente bei 30 °C. Die experimentellen Werte wurden zur Veranschaulichung mit einer sigmoidalen Anpassung hinterlegt. Die rot gestrichelte Linie kennzeichnet den Referenzpunkt ($k_p^{\text{app}} = 8000 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) nahe des Wendepunktes der Kurve. Der Rote Pfeil markiert die entsprechende Pulsfrequenz die in der exponentiellen Anpassung von Abbildung 7.8 eingefügt wurde.

7.3.2 Die Temperaturabhängigkeit von k_{bb}

Die zuvor beschriebene Methode wurde verwendet um k_{bb} in einem Temperaturbereich von 0 bis 70 °C zu bestimmen. Die verwendeten experimentellen Daten sind in Abschnitt 12 aufgelistet. Die Temperaturabhängigkeit des Koeffizienten lässt sich durch eine Auftragung nach Arrhenius beschreiben, wie in Abbildung 7.10 dargestellt.

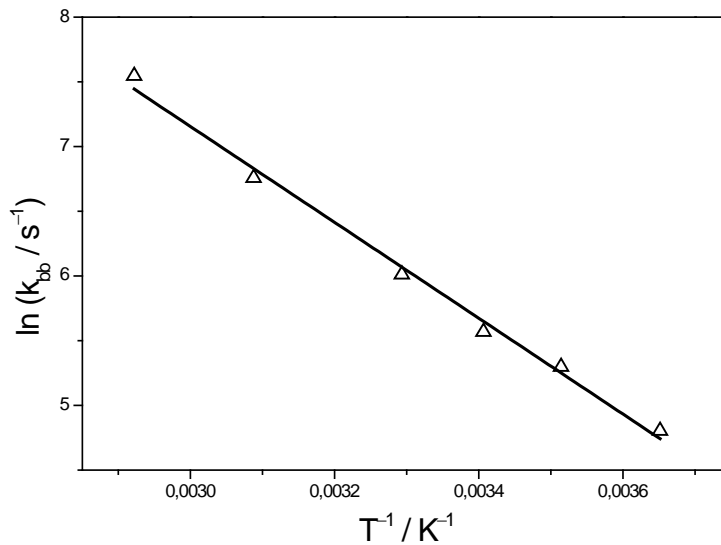


Abbildung 7.10: Arrheniusplot der k_{bb} Koeffizienten von A-HPBCHC.

Die *backbiting*-Reaktion zeigt im untersuchten Temperaturbereich eine klare Temperaturabhängigkeit. Die lineare Anpassung nach Arrhenius liefert eine hinreichende Beschreibung des experimentellen Datensatzes. Die Anpassung liefert folgenden Zusammenhang zur Beschreibung von k_{bb} in Abhängigkeit von der Temperatur.

$$\ln(k_{bb}/s^{-1}) = 18,26 - 3702/(T/K) \quad (7.3)$$

Hierbei kennzeichnet T die absolute Temperatur. Daraus ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $30,8 \pm 1,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ und ein präexponentieller Faktor von $(8,5 \pm 3) \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$. In Tabelle 7.4 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen im Vergleich zu den zuvor in der Literatur untersuchten Acrylaten aufgelistet.

Tabelle 7.4: Auflistung der Literaturwerte für das *backbiting* verschiedener Acrylate und der zur Bestimmung verwendeten Methode. Weiterhin sind die im Laufe dieser Studie gewonnenen Ergebnisse eingetragen. Die Quellen der Ergebnisse sind jeweils in der linken Spalte angegeben.

Seitenkette	Methode	E_A kJ mol ⁻¹	$A \cdot 10^{-7}$ s ⁻¹	k_{bb} (50 °C) / s ⁻¹
Butyl ^[17]	ESR	34,7 ± 0,8	16 ± 7	390
Butyl ^[85]	PLP-SEC	31,7 ± 2,5	4,84 ± 0,29	370
<i>tert</i> -Butyl ^[86]	PLP-SEC	25,9 ± 2,2	0,4 ± 0,2	270
A-HPBCHC	PLP-SEC	30,8 ± 1,2	8,5 ± 3	900

Es lässt sich beobachten, dass das hier untersuchte A-HPBCHC im Vergleich zu zuvor untersuchten Acrylaten höhere *backbiting*-Raten aufweist. Bei 50 °C ist k_{bb} ca. um den Faktor 2,4 höher als für Butylacrylat und ca. um den Faktor 3,3 höher als für *tert*-Butylacrylat. Diese Tendenz wird durch ESR-spektroskopische Messungen unterstützt, die in Abschnitt 7.4 beschrieben sind. Der zur Verfügung stehende Datensatz ist ungenügend um klare Aussagen bezüglich des Ursprungs der erhöhten Rate zu tätigen. Ob die sterisch anspruchsvolle Seitenkette einen Einfluss auf die Aktivierungsenergie oder des präexponentiellen Faktors hat, ist nicht zu erschließen. Eine mögliche Erklärung für die erhöhte Neigung von A-HPBCHC zu *backbiting* könnte eine erhöhte Stabilität des entstehenden MCRs aufgrund der sterisch anspruchsvollen Seitenketten sein.

Die hier vorgestellten Untersuchungen zeigen die Notwendigkeit jedes einzelne Acrylat in Bezug auf *backbiting* zu untersuchen. Die Struktur der Seitenkette beeinflusst k_{bb} augenscheinlich im signifikanten Maße.

7.4 Zusammensetzung der Radikalpopulation

Elektronenspinresonanz bietet direkten Zugang zur Struktur von Radikalen und wurde deshalb zur Untersuchung der beteiligten Radikalspezies in der Polymerisation von A-HPBCHC verwendet. Alle Spektren in diesem

Abschnitt wurden bis zu maximalen Umsätzen von 5 % gemessen. Innerhalb dieses Bereiches konnte keine Umsatzabhängigkeit der Spektren beobachtet werden.

In der Vergangenheit ist eine starke Temperaturabhängigkeit der ESR-Spektren von Acrylaten beobachtet worden.^[87,88] Dies kann durch die Überlappung mehrerer ESR-aktiven Spezies innerhalb des Systems erklärt werden.

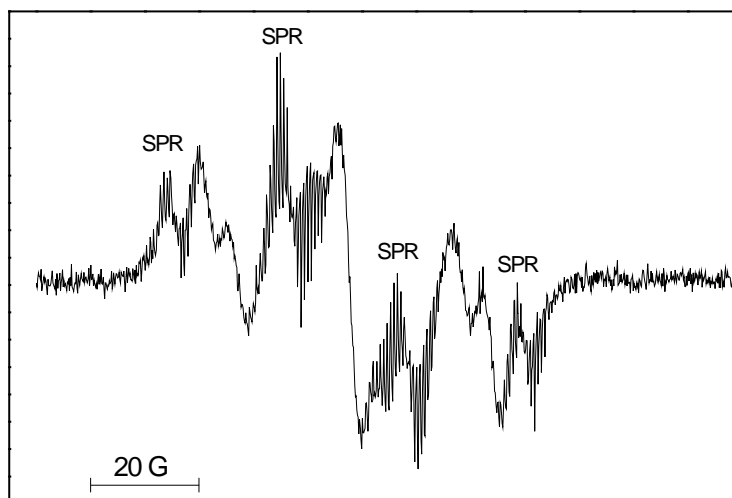


Abbildung 7.11: ESR-Spektrum von A-HPBCHC in Toluol (25 wt%) bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Radikale wurden mittels Laserpulsbestrahlung des Initiators Darocure[®] 1173 ($1,5 \cdot 10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$) mit einer Pulsfrequenz von 20 Hz erzeugt. Mit SPR sind die Banden gekennzeichnet die den kurzlebigen SPRs zugeteilt wurden.

Die Stabilität der beteiligten Spezies unterscheidet sich stark, wie aus dem in Abbildung 7.11 dargestellten ESR-Spektrum von A-HPBCHC bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ beobachtet werden kann, welches mittels periodischer Laserpulse (20 Hz) initiiert wurde. Darin können innerhalb des Spektrums Bereiche unterschieden werden, die in Bezug auf die y-Achsen-Varianz voneinander abweichen. Die Bereiche mit periodischen hohen Zu- und Abnahmen an Intensität, welche deutlich höher als das eigentliche Rauschen des Spektrums sind, wurden in der Abbildung mit SPR markiert. Diese periodischen Strukturen kommen durch die sehr schnelle Terminierung einer Spezies nach Eintreffen des Laserpulses zustande. Die Bereiche, die

solchen periodischen Schwankungen entbehren, entsprechen ESR-aktiven Spezies die deutlich langsamere Terminierung aufweisen, welche bei der angewendeten Pulsfrequenz und Messdauer keine Abweichungen in der Spektrenintensität erzeugt. Dieses Verhalten kann durch das Vorkommen von SPRs und MCRs im Reaktionssystem erklärt werden. MCRs sind tertiäre Radikale die deutlich niedrigere Terminierungsraten erwarten lassen als SPRs. Dementsprechend können die Banden mit hoher Periodizität den SPRs und der Rest den MCRs zugeordnet werden.

Aus den Untersuchungen in Abschnitt 7.2 und 7.3 wird ersichtlich, dass die Aktivierungsenergie des *backbitings* deutlich höher als die des Propagationsschrittes ist. Dementsprechend ist bei niedrigen Temperaturen ein höherer Anteil an SPRs zu erwarten. In Abbildung 7.12 ist das ESR-Spektrum von A-HPBCHC in Toluol (25 wt%) bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ dargestellt.

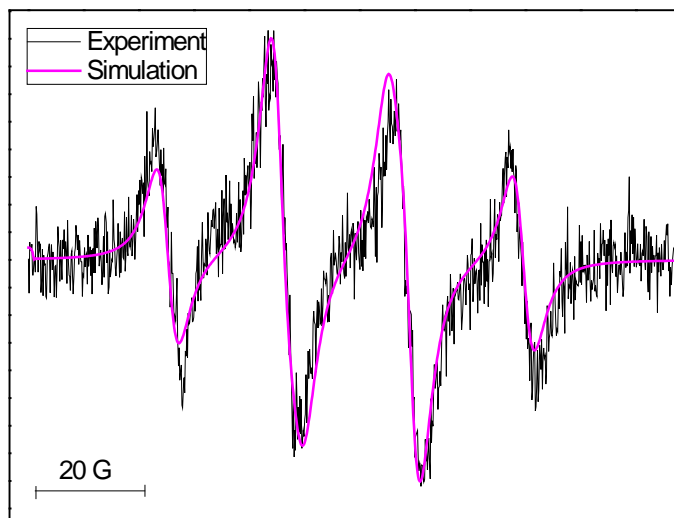


Abbildung 7.12: Schwarz: Experimentelles ESR-Spektrum von A-HPBCHC in Toluol (25 wt%) bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Radikale wurden mittels kontinuierlicher Bestrahlung des Initiators Darocure[®] 1173 ($1,5 \cdot 10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$) durch eine Quecksilberbogenlampe erzeugt. Violett: Simuliertes Spektrum mit Hyperfeinkopplungskonstanten 2,36 mT und 2,08 mT.

Das Spektrum zeigt die gleichen vier Banden welche in der Vergangenheit als charakteristisch für SPRs in Acrylatpolymerisationen interpretiert wurden.^[87-89] Zur Simulation des Spektrums wurde eine Kopplung des Radikals mit einem α -Wasserstoffatom und zwei β -Wasserstoffatomen mit

den Hyperfeinkopplungskonstanten 2,36 mT und 2,08 mT angenommen. Diese Werte stimmen mit den für andere Acrylaten berichteten Werten überein.^[87-89] Weiterhin ist auffällig, dass diese vier Banden den in Abbildung 7.11 zugeordneten SPR Banden in Bezug auf die Magnetfeldstärke entsprechen. Das gleiche Spektrum zeigen in den Untersuchungen von Kajiwara und Kamachi sekundäre Dimere und Kamachi Modelradikale von *tert*-Butylacrylat die kein *backbiting* absolvieren können.^[90] Die auftretenden vier Banden können somit als Ergebnis der Überlappung eines Dubletts von Triplets durch Bandenverbreiterung erklärt und dementsprechend den SPRs zugeordnet werden.

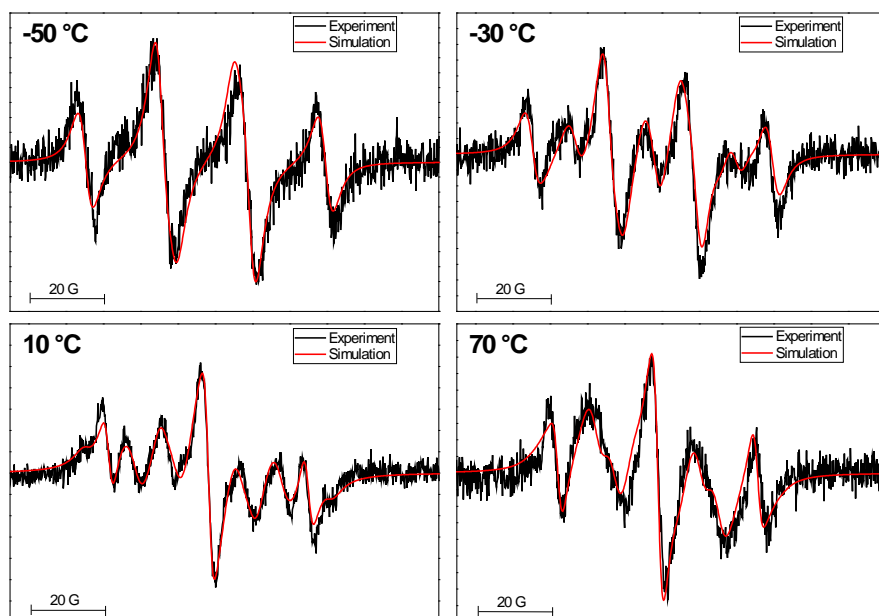


Abbildung 7.13: Schwarz: Experimentelle ESR-Spektren von A-HPBCHC in Toluol (25 wt%) bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Radikale wurden mittels kontinuierlicher Bestrahlung des Initiators Darocure[®] 1173 ($1,5 \cdot 10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$) durch eine Quecksilberbogenlampe erzeugt. Rot: Simulierte Spektren.

Wird die Temperatur erhöht, äußert sich der Einfluss der MCRs auf die ESR-Spektren immer dominanter. In Abbildung 7.13 sind Spektren von $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgetragen. Zu beobachten ist die Zunahme eines zentralen Peaks welcher charakteristisch für MCRs ist. Dieser erlaubt die

Bestimmung von MCR-Anteilen auch bei niedrigen Konzentrationen. Charakteristisch für Acrylat-Spektren bei hoher Temperatur ist das Auftreten von sieben Banden (siehe Abbildung 7.13).^[91-94] Diese lassen sich als Tripletts von Tripletts interpretieren die durch Bandenverbreiterung in ein sieben Banden Spektrum münden. Diese Annahme erscheint aufgrund einer, durch gehinderte Dynamik der Ketten unterschiedliche molekularer Umgebung für die jeweiligen β -Wasserstoffatompaaire und somit abweichende Kopplungskonstanten, sinnvoll. Die beim *backbiting* von Acrylaten bei weitem dominanter vorkommenden kurzkettigen Verzweigungen bedeuten eine Kurzketten- und eine Langkettenverzweigung auf jeder Seite des MCR-Radikals und somit eine abweichende chemische Umgebung. Wie zuvor in der Literatur beobachtet lässt sich das experimentelle Spektrum mit höherer Übereinstimmung simulieren wenn zusätzlich ein drei Banden MCR-Spektrum addiert wird.^[91-94] Diese Spezies kann als MCR mit einer vorwiegenden Kopplung an zwei Wasserstoffatome interpretiert werden, während die Kopplung zu den zwei weiteren so gering ist, dass sie in der hier verwendeten Apparatur nicht aufgelöst werden kann. Die geringe Kopplung käme zustande durch eine Anordnung der Wasserstoffatome nahe der Knotenebene des einfach besetzten Orbitals aufgrund einer gehinderten Rotation um die C_α - C_β Bindung. Nach der Gleichung von Heller-McConnel (7.4) ist die Kopplungskonstante $a(\beta - H)$ abhängig vom Winkel θ zwischen einfach besetzten p-Orbital und dem α -Orbital der C_β -H Bindung. $A(H)$ ist hier eine Proportionalitätskonstante.

$$a(\beta - H) = A(H) \cdot \cos^2(\theta) \quad (7.4)$$

Zur Bestimmung der Kopplungskonstanten der drei und sieben Banden MCR-Spektren wurde das bei der höchsten Temperatur (70 °C) experimentell aufgenommene Spektrum analysiert. In diesem Fall ist der Einfluss an SPRs am geringsten. Das Spektrum wurde mittels MATLAB[®] in Kombination mit EASYSPIN[®] unter Verwendung des Levenberg-Marquardt-Algorithmus angepasst. Die entnommenen Kopplungskonstanten 1,65 mT und 1,15 mT für die sieben Banden Spezies und 2,8 mT für die drei Banden Spezies liegen sehr nah an den für

Butylacrylat und Dodecylacrylat bestimmten Werten. Das Fitten intermediärer Temperaturen zeigte eine Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstanten der sieben Banden Spezies, wobei die Summe der Kopplungskonstante immer bei 2,8 mT lag (siehe Tabelle 7.5).

Tabelle 7.5: Kopplungskonstanten für A-HPBCHC, bestimmt aus den experimentellen ESR-Spektren.

Radikal	$\theta / ^\circ\text{C}$	$a(\alpha\text{-H})$	$a(\beta\text{-H})$	$a(\beta_1\text{-H})$	$a(\beta_2\text{-H})$
SPR	-50	2,36	2,08	-	-
MCR 3-Banden	-50 bis 70	-	2.8	-	-
	-30			2	0.8
MCR 7-Banden	10			1.95	0.85
	70			1.65	1.15

Dieses Verhalten wurde zuvor für Butylacrylat ebenfalls beobachtet.^[87] Mit steigender Temperatur nähern sich die Kopplungskonstanten beider β -Wasserstoffpaare immer weiter an, was vermutlich einer sinkenden Rotationshinderung mit steigender Temperatur zuzuschreiben ist. Bei der Simulation der experimentellen Spektren muss zwangsläufig eine Gewichtung der einzelnen Spezies vorgenommen werden, welche in diesem Fall durch Fitten mittels des Levenberg–Marquardt-Algorithmus durchgeführt wurde. Auf diese Art und Weise lässt sich der Anteil an MCRs in Bezug auf die gesamte Radikalpopulation bei für quasistationäre Bedingungen bestimmen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen für die Polymerisation von A-HPBCHC in Toluol (25 wt%) sind in Abbildung 7.14 dargestellt. Zusätzlich sind die Literaturwerte von Butylacrylat zum Vergleich abgebildet.

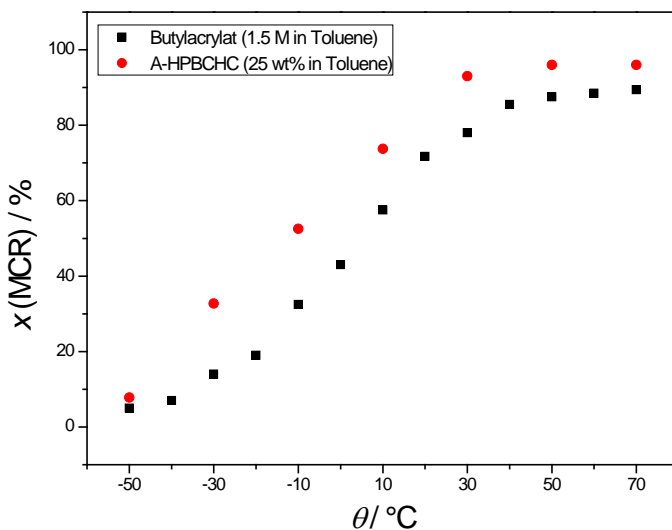


Abbildung 7.14: Prozentueller Anteil an MCRs bei der Polymerisation von A-HPBCHC in Toluol (25 wt%) in Abhängigkeit von der Temperatur. Ermittelt durch Komponentenanalyse der experimentellen ESR-Spektren. Die Werte für Butylacrylat sind der Literatur entnommen.^[87]

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass die Polymerisation von A-HPBCHC in hohem Maße von der Bildung von MCRs beeinflusst wird. Der Temperaturbereich, der für einen Großteil der Anwendungen von Bedeutung ist, zeigt MCR-Anteile von über 90 %. Der Verlauf ähnelt dem sigmoidalen Verlauf der in der Vergangenheit für Butylacrylat und Acrylamid gefunden wurde.^[87,88] Die Anteile an MCRs sind jedoch für jede Temperatur signifikant höher, ebenso wie die Plateauwerte. Die Analyse der Gründe ist nicht trivial. Nikitin und Hutchinson führten den Term (7.5) zur Beschreibung der MCR-Anteile unter quasistationären Bedingungen ein.^[53] Dieser Term nimmt eine schnellere MCR-Kreuzpropagation als MCR Terminierung und die Langketten-Näherung an welche Terminierung von MCRs negiert.

$$x_{\text{MCR}} = \frac{k_{\text{bb}}}{k_{\text{bb}} + k_{\text{p}}^{\text{t}} \cdot c_{\text{M}}} \quad (7.5)$$

Die Literaturwerte für Butylacrylat lassen sich mit diesem Zusammenhang nicht ausreichend beschreiben. Kattner und Buback schlugen eine Erweiterung dieser Gleichung vor, welche die Kreuzterminierung von MCRs und SPRs berücksichtigt.^[88]

$$x_{\text{MCR}} = \frac{k_{\text{bb}}}{k_{\text{bb}} + k_{\text{p}}^{\text{t}} \cdot c_{\text{M}} + k_{\text{t}}^{\text{st}} \cdot c_{\text{SPR}}}. \quad (7.6)$$

Dieser Zusammenhang beschreibt die Literaturdaten für Butylacrylat mit deutlich höherer Genauigkeit. Es erfordert jedoch einen kompletteren Datensatz mit Informationen über die Kreuzterminierung im System und kann somit nicht zum Verständnis der A-HPBCHC Spektren verwendet werden. Unter der Annahme dass die Kreuzterminierung in diesem System ähnlich wie bei Butylacrylat verhält und dass k_{p}^{t} ein Familienverhalten zeigt, bestätigen die hier vorgeführten Ergebnisse eine erhöhte *backbiting* Rate für A-HPBCHC im Vergleich zu Butylacrylat.

In diesem Kapitel wurden die durchgeführten Untersuchungen zur Kinetik von A-HPBCHC vorgestellt. Es wird deutlich, dass A-HPBCHC stärker von *backbiting* betroffen ist als zuvor untersuchte Acrylate. Diese Tatsache in Kombination mit der vergleichsweise geringen Propagationsgeschwindigkeit der SPRs bedeutet eine hohe Anzahl an Verzweigungen im Produkt der Homopolymerisation dieses Monomers.

8. Propagation von FA-HPBCHC

8.1 Einleitung

Polyfluoroacrylate sind aufgrund ihrer hohen Hitzebeständigkeit und Schlagfestigkeit von wissenschaftlichem Interesse.^[95] Aufgrund der komplexen und kostenintensiven Syntheserouten sind industrielle Anwendungen bis heute selten.^[95] Daraus erklärt sich, dass bis zum jetzigen Zeitpunkt nur wenige kinetischen Untersuchungen für diese Monomergruppe durchgeführt wurden. Eine Studie von Yamada *et al.* ist dabei eine der wenigen Ausnahmen.^[96] Sie führten Untersuchungen zu Ethylfluoroacrylat (EFA) durch und bestimmten den Propagationskoeffizienten und Terminierungskoeffizienten durch die *Rotating-Sector-Methode* bei 30 °C.^[96]

Im Rahmen dieses Kapitels wird die Bestimmung des Propagationskoeffizienten des mesogenen Fluoroacrylats FA-HPBCHC mittels PLP-SEC beschrieben. Aufgrund des hohen Schmelzpunktes von FA-HPBCHC wurden die Untersuchungen in Toluol (20 wt%) durchgeführt. Die Eignung von Toluol als Lösungsmittel ist in Abschnitt 5.1 erklärt. Die Analyse der Polymer-Produkte erfolgte durch SEC mit Brechungsindexdetektion. Die Molmassenverteilung wurden nach dem Prinzip der universellen Kalibrierung mithilfe der in Abschnitt 5.4 bestimmten Mark-Houwink-Koeffizienten in absolute Verteilungen umgerechnet. Zur Überprüfung von möglichen Nebenreaktionen wurden ESR-Untersuchungen durchgeführt.

8.2 Das ESR-Spektrum

Zur Überprüfung von möglichen Nebenreaktionen, welche die Validität von PLP-SEC-Messungen einschränken würden, wurde die Temperaturabhängigkeit der ESR-Spektren von FA-HPBCHC untersucht. Wie in Abschnitt 7.4 gezeigt, sind Nebenreaktionen wie *backbiting* in ESR-Spektren durch eine auftretende Temperaturabhängigkeit erkennbar. Diese Tatsache entsteht aus der Abweichung zwischen den Aktivierungsenergien der Propagation und der Nebenreaktion, welches in eine Veränderung der Zusammensetzung der Radikalpopulation mündet. In Abbildung 8.1 sind die ESR Spektren bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ von FA-HPBCHC dargestellt.

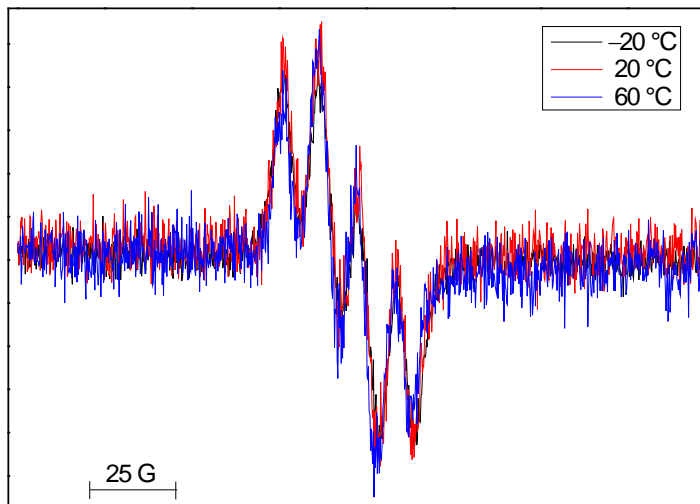


Abbildung 8.1: Normierte ESR-Spektren von FA-HPBCHC bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Toluol (20 wt%). Aufgenommen wurden die Spektren mit einer Modulationsamplitude von 3 G und einer Scanzeit von 10 s. Die Initiierung erfolgte durch kontinuierliche Laserpulsinitiierung mit einer Pulsfrequenz von 20 Hz des Initiators Darocure 1173 (50 mmol L^{-1}).

Zu beobachten ist ein vier Banden Spektrum, welches für jede der untersuchten Temperaturen identisch ist. Dementsprechend liegt kein Hinweis auf eventuelle Nebenreaktionen vor.

Die Zuweisung von Kopplungsmustern und Konstanten in den erhaltenen Spektren ist nicht zweifelsfrei durchführbar. Unter der Annahme der Kopplung des Radikals mit dem α -Fluoratom und zwei äquivalenter β -Wasserstoffatomen lässt sich das experimentelle Spektrum näherungsweise simulieren. Dazu wurden die Hyperfeinkopplungskonstanten $a(\alpha - F) = 1,33 \text{ mT}$ und $a(\beta - H) = 0,92 \text{ mT}$ verwendet. Das Ergebnis ist in Abbildung 8.2 dargestellt.

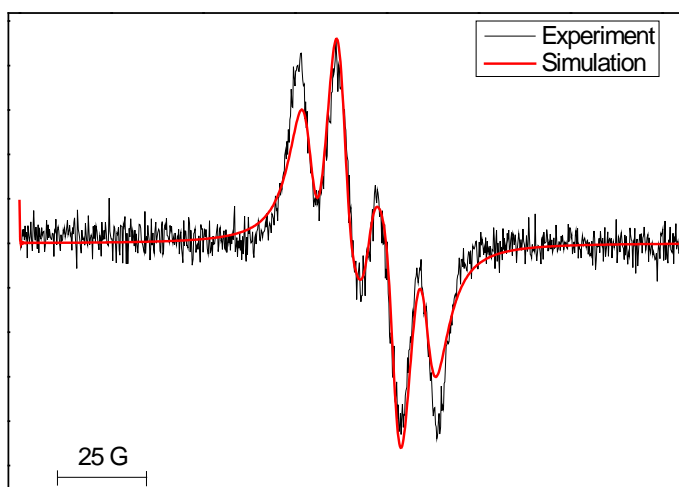


Abbildung 8.2: Schwarz: Experimentelles ESR-Spektrum von FA-HPBCHC in Toluol (20 wt%) bei $-20 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Initiierung erfolgte durch kontinuierliche Laserpulsinitiierung mit einer Pulsfrequenz von 20 Hz des Initiators Darocure 1173 (50 mmol L^{-1}). Rot: Simuliertes Spektrum mit Hyperfeinkopplungskonstanten 1,33 mT und 0,92 mT.

Die Simulation erfordert die Annahme einer hohen Bandenbreite, eine Tatsache die durch den sehr hohen Propagationskoeffizienten der Substanz erklärt werden kann (siehe Abschnitt 8.4). Die dadurch entstehenden langen Polymerketten unterliegen vermutlich einer hohen Rotationshinderung welche in einer Bandenverbreiterung resultiert. Die ermittelten Kopplungskonstanten sind dabei niedriger als erwartet. Im Vergleich zu den Kopplungskonstanten von monofluorierten Methylradikalen ist $a(\alpha - F)$ um den Faktor drei geringer.^[97] Dies spricht deutlich für eine abweichende Geometrie des propagierenden Radikals von FA-HPBCHC

und kann durch die großen strukturellen Unterschiede der restlichen Substituenten erklärt werden.^[98]

8.3 Strukturanalyse der PLP–SEC Kurven

Jede Probe wurde zweimal durch SEC charakterisiert, um ein Maß für die Abweichung der SEC-Analyse zu ermitteln. Gemäß der IUPAC-Richtlinien wurden die Messwerte durch Variation der Pulsfrequenz und Initiatorkonzentration verifiziert.^[54] Die PLP-Experimente wurden in einem Temperaturbereich zwischen 20 °C und 80 °C durchgeführt. Die Pulsanzahl wurde derart eingestellt, dass ein maximaler Umsatz von 5 % erreicht wurde. Somit konnte einerseits genug Polymermaterial zur SEC-Analyse erhalten werden und andererseits von einer konstanten Monomerkonzentration ausgegangen werden.

In Abbildung 8.3 sind zwei exemplarische PLP–SEC-Kurven dargestellt, welche bei 20 °C aufgenommen wurden. Graph A entspricht $\nu_{\text{rep}} = 25$ Hz und Graph B $\nu_{\text{rep}} = 40$ Hz bei gleicher Initiatorkonzentration. Zu sehen sind bis zu drei POIs in jedem Chromatogramm. Die Struktur der Chromatogramme ist stark von der angewendeten ν_{rep} abhängig. Graph A entspricht dem ITC, in dessen Fall akkurate Ergebnisse für k_p aus den POIs entspringen.^[72] Graph B dagegen zeigt eine Struktur die sich in Richtung des LTRL annähert, erkennbar durch einen relativen Intensitätszuwachs im Bereich der Wendepunkte bei höheren Molmassen.^[72] Hier muss durch Vergleich von M_1/M_2 überprüft werden, dass der Grenzfall nicht überschritten wurde.

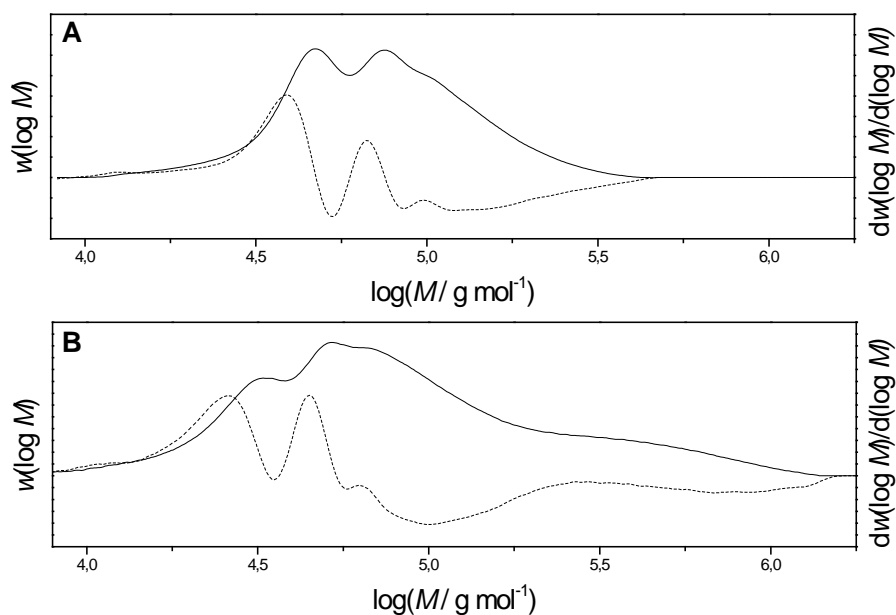


Abbildung 8.3: Molmassenverteilung (durchgezogene Linie) gewonnen aus SEC für Poly(FA-HPBCHC) hergestellt durch PLP (20°C, 20 wt% in Toluol, 15 mmol DMPA). Die erste Ableitung ist dargestellt durch die gepunktete Linie. Graph A wurde mit $\nu_{\text{rep}} = 25 \text{ Hz}$ und Graph B mit $\nu_{\text{rep}} = 40 \text{ Hz}$ aufgenommen.

Die Pulsfrequenzabhängigkeit der PLP Strukturen wurde für jede Temperatur systematisch untersucht. Die Ergebnisse bei 59,7 °C für eine feste Initiatorkonzentration (DMPA, 15 mmol L⁻¹) sind in Abbildung 8.4 dargestellt. Zu beobachten ist, dass die Werte bei 100 und 110 Hz geringfügig niedriger sind, während der Quotient M_1/M_2 weitab vom theoretischen Wert von 0,5 liegt. Ab 120 Hz liegen alle Werte, die durch den ersten POI bestimmt wurden ($k_p(\text{POI-1})$), in einem Abweichungsbereich welcher der experimentellen Genauigkeit entspricht (unter 2 %). Jedoch erreicht erst beim Experiment mit einer Pulsfrequenz von 160 Hz M_1/M_2 einen zufriedenstellenden Wert von 0,52. Dies deutet auf eine hohe Terminierung in der niederviskosen Toluol Lösung, welche keine PLP Kontrolle bei längeren Radikallebensdauern erlaubt. Dementsprechend müssen hohe ν_{rep} verwendet werden, um verlässliche Ergebnisse für k_p zu erhalten. Aus diesem Grund wurden bei diesen Untersuchungen die

Plateauwerte von POI-1 zur k_p Bestimmung verwendet. Dies bedeutet im Fall der Messwerte bei 59,7 °C, die Berücksichtigung der Messwerte ab 120 Hz. Höhere ν_{rep} als die hier angegebenen ergaben keine PLP Strukturen. Alle berücksichtigten PLP-SEC-Daten sind in Abschnitt 11 tabellarisch zusammengefasst.

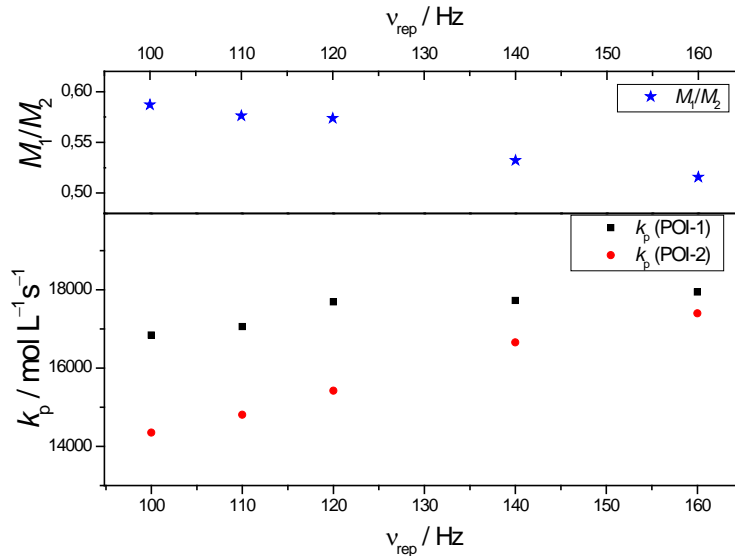


Abbildung 8.4: Ergebnisse der pulsfrequenzabhängigen PLP-SEC Experimente für FA-HPBCHC in Toluol bei 59,7 °C (20 wt%, 15 mmol DMPA). Im unteren Bereich sind die aus dem ersten Wendepunkt ($k_p(\text{POI-1})$) und dem zweiten Wendepunkt ($k_p(\text{POI-2})$) erhaltenen k_p Werte aufgetragen. Im oberen Bereich sind die entsprechenden Verhältnisse der Molmassen M_1/M_2 gezeigt.

8.4 Temperaturabhängigkeit von k_p

Die Temperaturabhängigkeit von k_p wurde in dem Bereich von 20 °C bis 80 °C untersucht. Die Ergebnisse wurden in einer Auftragung nach Arrhenius linearisiert, wie in Abbildung 8.5 dargestellt.

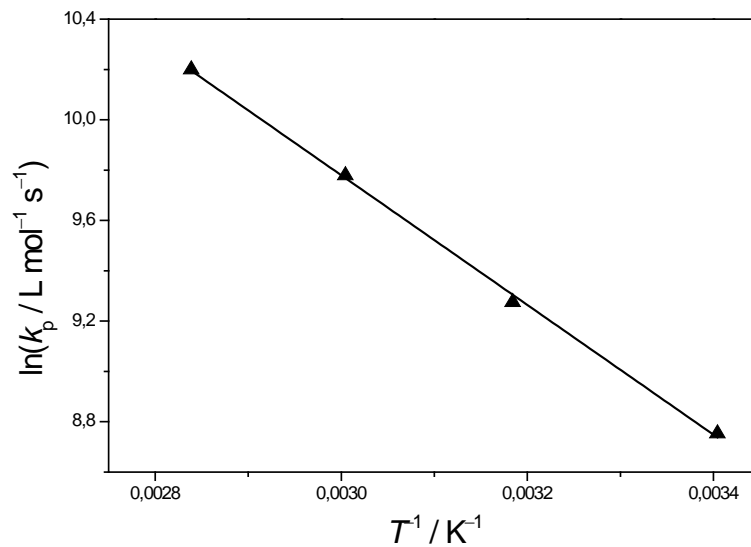


Abbildung 8.5: Arrhenius-Plot des Propagationskoeffizienten von FA-HPBCHC.

Die Temperaturabhängigkeit von k_p ergibt sich zu folgendem Zusammenhang.

$$\ln(k_p / L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 17,51 - 2578 / (T / K) \quad (8.1)$$

Daraus lässt sich eine Aktivierungsenergie von $21,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ und ein präexponentieller Faktor von $4,02 \cdot 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ableiten. Hierbei kennzeichnet T die absolute Temperatur. Der Fehler der Messungen kann mittels eines 95 % Konfidenzintervalls ermittelt werden. Diese Abschätzung wurde durch die Annahme eines konstanten relativen Fehlers und der Anpassung durch die Methode der kleinsten Quadrate durchgeführt, wie von van Herk vorgeschlagen.^[73] Das Ergebnis dieser Analyse ist in Abbildung 8.6 dargestellt.

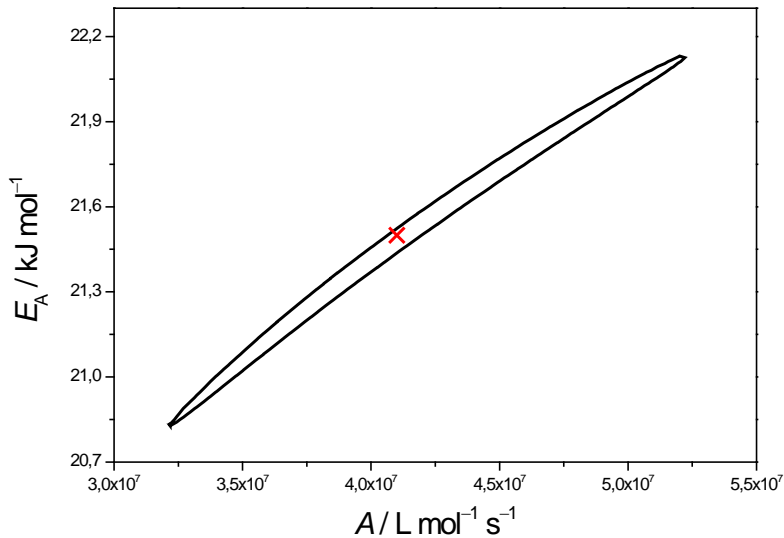


Abbildung 8.6: 95 % Konfidenzintervall Region der Arrhenius Parameter des Propagationskoeffizienten von FA-HPBCHC. Das rote Kreuz gibt das Wertepaar mit der höchsten Wahrscheinlichkeit an.

Es ergibt sich für die Aktivierungsenergie ein Fehlerintervall von $20,8 < E_A < 22,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ und für den präexponentiellen Faktor $3,1 \cdot 10^7 < A < 5,2 \cdot 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

FA-HPBCHC zeigt eine besonders schnelle Propagation. Interessant ist der Wert der Aktivierungsenergie welcher vergleichbar mit der von Methacrylaten und Vinylacetat ist.^[74,99] Aufgrund seines hohen präexponentiellen Faktors ist k_p von FA-HPBCHC jedoch deutlich höher als bei Methacrylaten. Wegen seiner geringen Größe kann ein ähnlicher sterischer Effekt des Fluorsubstituenten im Vergleich zu Acrylaten erwartet werden. Ueda *et al.* postulierten zusätzlich bei Fluoroacrylaten die Abwesenheit einer Resonanzstabilisierung auf das Radikalzentrum.^[100] Dies führt in der Schlussfolgerung zu einem wenig stabilisiertem propagierenden Radikal, welches eine hohe Neigung zur Polymerisation zeigen müsste, wie durch die hohen k_p Werte hier bestätigt. Im Vergleich zu dem einzigen bislang untersuchten Fluoroacrylat zeigt FA-HPBCHC deutlich höhere k_p Werte bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ($k_p(\text{EFA}) = 1120 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_p(\text{FA-HPBCHC}) = 8150 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$).^[96] Gründe hierfür könnte die

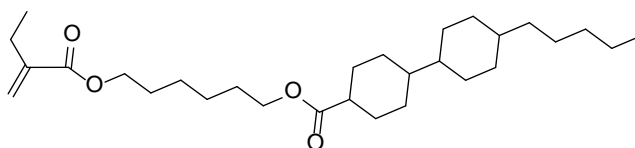
geringere Verlässlichkeit der von Yamada *et al.* verwendeten *Rotating-Sector*-Methode im Vergleich zu PLP-SEC, starke Seitengruppen- oder auftretende Lösungsmittelleffekte sein.

In diesem Kapitel wurde die Bestimmung der Propagationskoeffizienten von FA-HPBCHC mittels PLP-SEC beschrieben. Die Methode erwies sich als geeignet zur Untersuchung dieser Monomerklasse. Jeder ermittelte Propagationskoeffizient wurde durch Variation der Pulsfrequenz und Initiatorkonzentration validiert. Bei den hier vorgestellten Untersuchungen handelt es sich, nach Wissen des Autors, um die erste Studie zur Propagation eines Fluoroacrylats mittels der genannten Methode. Eine Erklärung für den Ursprung der ungewöhnlich hohen Propagationsraten von FA-HPBCHC bleibt eine interessante Fragestellung und kann nur durch weitere Untersuchungen dieser Monomerfamilie geklärt werden.

9. Propagation von EA-HPBCHC

9.1 Einleitung

Im Folgenden wird die Bestimmung des Propagationkoeffizienten von EA-HPBCHC, dessen Struktur in Abbildung 9.1 dargestellt ist, beschrieben. Im Allgemeinen sind Ethacrylate aufgrund ihrer geringen Neigung zur Polymerisation in der Vergangenheit wenig untersucht worden. Der Propagationkoeffizient von Methylethacrylat wurde von Kobatake und Yamada mittels ESR Spektroskopie bestimmt und beträgt bei 60 °C $8,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^[101] Somit ist der Wert für Methylethacrylat ca. 100 mal kleiner als k_p von Methylmethacrylat ($834 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$).^[5] Weiterhin gibt es thermodynamische Nachteile bei der Polymerisation dieser Substanzklasse. Penelle *et al.* untersuchten die Thermodynamik der Polymerisation von Methylethacrylat in Substanz und fanden für dieses Monomer eine Ceiling-Temperatur von 82 °C.^[102] Die Ceiling-Temperatur bezeichnet die Temperatur bei der Polymerisation und Depolymerisation im dynamischen Gleichgewicht sind. Dementsprechend findet ab dieser Temperatur kein Umsatz mehr statt. Es ist stark davon auszugehen, dass dieser Effekt aufgrund der starken sterischen Hinderung, verursacht durch die α -Ethylgruppe, zustande kommt. Dies resultiert in einer geringen Reaktionsenthalpie, die nach der Definition der freien Reaktionsenthalpie nach Gibbs schon bei niedrigen Temperaturen durch den Entropieterm ausgeglichen werden kann.



EA-HPBCHC

Abbildung 9.1: Strukturformel von EA-HPBCHC.

Aus den zuvor genannten Gründen wurde bei dieser Untersuchung nur bis zu geringen Umsätzen (unter 1 %) polymerisiert. Des Weiteren fanden alle Experimente in Substanz und bei 60 °C statt, um einen Einfluss der Depolymerisation auf die Bestimmung des Propagationskoeffizienten zu verhindern. Die sehr niedrigen Propagationskoeffizienten und durchschnittlichen Terminierungskoeffizienten welche für EA-HPBCHC zu erwarten sind und die niedrigen molaren Konzentrationen, sich ergebend aus der hohen molaren Masse von EA-HPBCHC, machen dieses System ungeeignet zur Untersuchung mittels PLP-SEC. Aufgrund dessen wurde ein alternatives Verfahren zur Bestimmung von k_p verwendet.

Eine Methode zur Bestimmung von Propagationskoeffizienten ist die ESR-Spektroskopie in Verknüpfung mit Umsatzmessungen.^[103] Im Vergleich zu der durch das IUPAC-Komitee empfohlenen PLP-SEC Methode weist diese Methode einige zusätzliche experimentellen Schwierigkeiten auf.^[104] Besondere Vorsicht muss zum einen bei der Integration der Spektren walten. Eine Grundlinienkorrektur ist zwingend erforderlich, um genaue Radikalkonzentrationen zu bestimmen. Messparameter wie Reaktionszeit und Radikalkonzentration müssen variiert werden, um konsistente Datensätze zu erkennen. Das Vorhandensein von dem quasistationären Zustand muss durch zeitabhängige Messungen überprüft werden. Es muss überprüft werden, dass die Messparameter in dem verwendeten Konzentrationsbereich keine Saturation der Signalintensität erzeugen. Die Kalibrierung des Spektrometers muss durch Lösungen erfolgen, die möglichst genau in der Zusammensetzung den Messlösungen entsprechen und ähnliche Radikalkonzentrationen wählen.

9.2 Das ESR-Spektrum

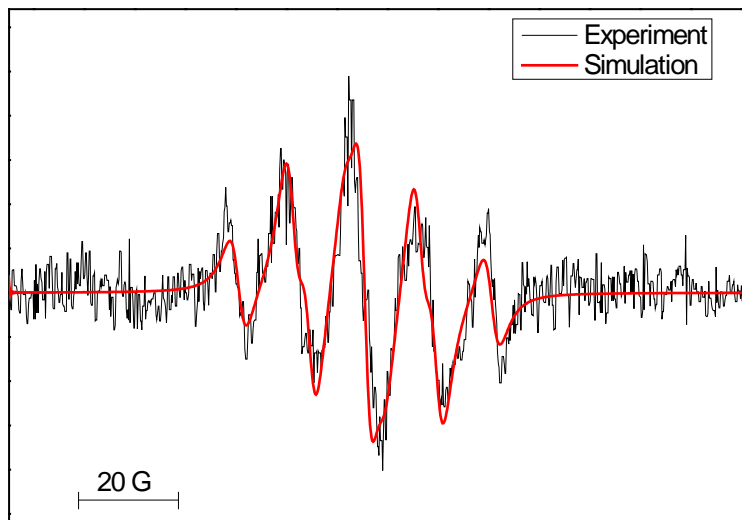


Abbildung 9.2: Schwarz: Experimentelles ESR-Spektrum von EA-HPBCHC bei 60 °C. Aufgenommen mit einer Modulationsamplitude von 1 G und einer Scanzeit von 10 s, wurden 10 Scans gemittelt. Die Initiierung erfolgte thermisch durch Zugabe von Lauroylperoxid. Rot: Simuliertes Spektrum mit den Kopplungskonstanten 1,41 mT und 1,10 mT.

Das experimentelle und das simulierte Spektrum von EA-HPBCHC sind in Abbildung 9.2 dargestellt. Das experimentelle Spektrum gleicht den von Kobatake und Yamada für Methylethacrylat und Cyclohexylethacrylat aufgenommenen Spektren.^[101] Hierbei handelt es sich um ein fünf Banden Spektrum mit hoher Peakbreite. Das simulierte Spektrum wurde durch Annahme der Hyperfeinkopplung mit zwei äquivalenten β -Methylenwasserstoffatomen mit den Kopplungskonstanten 1,41 mT und 1,10 mT simuliert. Interessanterweise entsprechen die verwendeten Kopplungskonstanten exakt den Kopplungskonstanten, die von Kamachi dem propagierendem Radikal von Itaconsäuredibutylester zugeordnet wurden.^[105] Beide Spezies ähneln sich in ihrer unmittelbaren Umgebung um das Radikalzentrum. Hierbei ist, wie ausführlich schon für Methacrylate beobachtet wurde, von einer gehinderten Rotation entlang des Polymerrückgrats auszugehen.^[89,106] Dies führt zur Fixierung des Winkels eines Methylenwasserstoffpaares in Bezug zu dem einfach besetzten p-

Orbital, während das Methylenwasserstoffpaar an der Ethylengruppe freie Rotation erfährt und somit eine gemittelte Kopplungskonstante aufweist. Dies führt zu einer Beeinflussung des Spektrums nach Gleichung (7.4).

9.3 Bestimmung von k_p und Abschätzung von k_t

Die Bestimmung des Propagationskoeffizienten basiert auf der Verwendung des integrierten Zeitgesetzes (9.1).^[107]

$$\ln \frac{1}{1-X} = k_p \cdot \int c_R(t) dt \quad (9.1)$$

Zur Bestimmung von k_p wurde durch Zugabe eines thermischen Initiators eine Polymerisation unter quasistationären Bedingungen durchgeführt. Identische Messlösungen wurden verwendet, um einerseits die Radikalverläufe im ESR zu messen und andererseits den Umsatz durch gravimetrische Analyse zu bestimmen. Für letzteres wurde die Reaktion in einem Polymerisationsgläschen erhitzt, durch Zugabe von einer inhibierenden Hydrochinon Lösung in Toluol gestoppt und in Ethanol gefällt. Nach Trocknung unter Vakuum wurde der Umsatz gravimetrisch bestimmt. Zur Bestimmung absoluter Radikalkonzentrationen wurde das Spektrometer wie in Abschnitt 4.6 ausführlich beschrieben kalibriert. Die Kalibrierlösungen wurden durch Zugabe vom stabilen Radikal TEMPO zu der Monomerlösung hergestellt. Folglich wurden bei allen ESR-Messungen ein Röhrchendurchmesser von 5 mm und ein Probenvolumen von 200 μL eingehalten. Zur Beeinflussung der Radikalkonzentration wurde die Initiatorkonzentration in einem Bereich von 19 mmol bis 145 mmol variiert. In Tabelle 9.1 sind die Ergebnisse der Untersuchungen zusammengefasst. Quasistationäre Bedingungen wurden durch konstante Signalhöhe des ESR-Spektrometers festgestellt. Die Propagationskoeffizienten wurden, wie zuvor beschrieben, nach Gleichung (9.1) berechnet. Aus den durchgeführten Untersuchungen ergibt sich die Möglichkeit der Bestimmung eines kettenlängengemittelten

Terminierungskoeffizienten $\langle k_t \rangle$. Unter Annahme von quasistationären Bedingungen und der Vernachlässigung von Primärradikalterminierung lässt sich $\langle k_t \rangle$ aus Gleichung (3.5) bestimmen. Dazu wurde die Zerfallskonstante vom Initiator Lauroylperoxid in Benzol aus der Literatur verwendet ($k_d = 9,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$).^[70] Weiterhin wurde die gleiche Initiatoreffizienz von Lauroylperoxid wie bei der Polymerisation von Styrol angenommen ($f = 0,36$).^[108] Der Verlust an Initiatorkonzentration bis zur längsten Messzeit beträgt 4 % und ist im Rahmen der gegebenen experimentellen Ungenauigkeit zu vernachlässigen.

Tabelle 9.1: Übersicht der experimentellen Ergebnisse der thermisch initiierten Polymerisation von EA-HPBCHC in Substanz durch den Initiator Lauroylperoxid bei 60 °C.

$c_I /$ mol L ⁻¹	$c_r \cdot 10^7 /$ mol L ⁻¹	$t /$ s	$X /$ %	$k_p /$ L mol ⁻¹ s ⁻¹	$\langle k_t \rangle \cdot 10^{-6} /$ L mol ⁻¹ s ⁻¹
0,144	3,49	3900	0,72	5,3	3,9
0,082	3,02	3000	0,37	4,0	3,0
0,055	2,53	2700	0,27	4,0	2,9
0,034	2,06	4200	0,24	2,8	2,7
0,019	1,88	3600	0,48	7,1	1,8

Durch Mittelwertbildung konnten also die Koeffizienten $k_p(60 \text{ °C}) = 4,6 \pm 1,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $\langle k_t \rangle(60 \text{ °C}) = 2,9 \pm 0,8 \cdot 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt werden.

Der Propagationskoeffizient liegt nahe denen für andere Ethacrylaten bestimmten Werten. Die schon zuvor erwähnte Studie von Kobatake und Yamada ergab für Methylethacrylat und Cyclohexylethacrylat ein k_p bei 60 °C von $8,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $1,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^[101] Eine Korrelation zwischen Struktur der Seitenkette und Propagationsgeschwindigkeit erscheint wegen der geringen Datenmenge und der starken Fehleranfälligkeit der ESR-Methode nicht sinnvoll. Welchen Einfluss die

eingeführte Sterik auf Aktivierungsenergie und präexponentiellen Faktor dieser Substanzklasse zeigt, ist nicht mit dieser Methode nachzuweisen. Höhere Temperaturen als 60 °C sind aufgrund des Einflusses der Depolymerisation nicht sinnvoll. Messungen bei niedrigeren Temperaturen sind wegen der extrem niedrigen Rate, der Fehleranfälligkeit durch Verwendung von Photoinitiatoren (Nebenprodukterzeugung) und der nicht ausreichenden Genauigkeit der Methode nicht zielführend.

Für den Terminierungskoeffizienten ist ein deutlicher Einfluss der Seitenkette zu beobachten. Die von Kobatake und Yamada ermittelten Werte von $\langle k_t \rangle (60\text{ °C})$ für Methylethacrylat und Cyclohexylethacrylat liegen bei $21 \cdot 10^6$ und $1,8 \cdot 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^[101] Wie in Abschnitt 3.4.2 diskutiert ist die Terminierung ein diffusionskontrollierter Prozess. Dementsprechend hat die Viskosität der Lösung einen ausschlaggebenden Einfluss. Kobatake und Yamada erwähnen eine optisch feststellbare höhere Viskosität von Cyclohexylethacrylat im Vergleich zu Methylethacrylat, ohne diese Beobachtung durch Messdaten zu stützen.^[101] Da keine Daten zur Viskosität der Ethacrylatfamilie in Substanz vorliegen, kann nur gemutmaßt werden, dass es im Falle von Cyclohexylethacrylat und EA-HPBCHC durch intermolekulare Wechselwirkungen zu einer Erhöhung der Viskosität kommt. Weiterhin kann in Tabelle 9.1 eine Tendenz zu größeren $\langle k_t \rangle$ -Werten bei höheren Radikalkonzentrationen beobachtet werden. Dies ist eindeutig der Kettenlängenabhängigkeit der Terminierungskoeffizienten geschuldet, die ausführlich in Abschnitt 3.4.2. beschrieben ist. Wird nun die kinetische Kettenlänge ν der Makromoleküle für jeden Reaktionsansatz aus dem Verhältnis der Propagationsgeschwindigkeit zur Terminierungsgeschwindigkeit errechnet und werden die berechneten $\langle k_t \rangle$ Werten gegen ν nach (3.18) doppeltlogarithmisch auftragen, lässt sich ein linearer Zusammenhang erahnen (siehe Abbildung 9.3).

Aus dieser Auftragung kann eine Schätzung für die Koeffizienten im Kurzkettenbereich getätigt werden. Es ergibt sich $k_t(1,1) = 1,1 \cdot 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $\alpha_s = 0,52$. Eine Berücksichtigung des Langkettenbereichs ist aufgrund der sehr kurzen kinetischen Kettenlänge (7 bis 29) zu vernachlässigen. Weiterhin muss diese Auftragung als grobe Näherung aufgrund der Vereinfachung $\nu = i$ betrachtet werden. Zu beobachten ist, dass der Einfluss der Kettenlängenabhängigkeit der

Terminierung bei kontinuierlichen Messungen für dieses System schon bei mäßiger Radikalkonzentrationsvariation sichtbar wird und dies zur Schätzung dieses Phänomens verwendet werden kann.

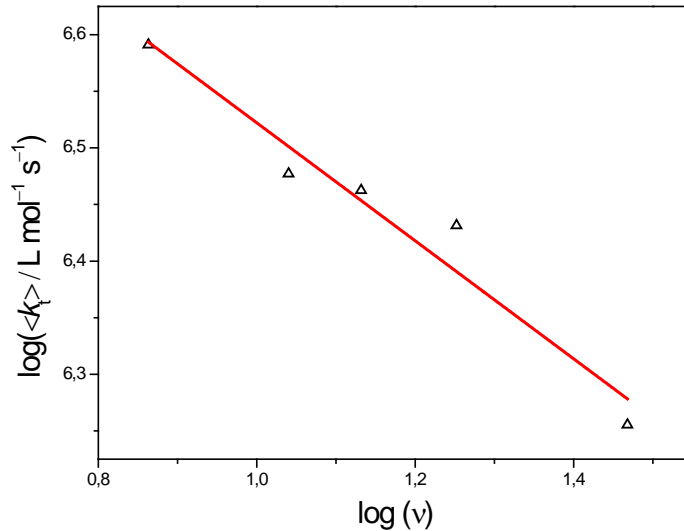


Abbildung 9.3: Doppeltlogarithmische Auftragung nach dem *composite model* zur Abschätzung der Terminierungsparameter im Kurzkettenbereich.

Abschließend lässt sich sagen, dass der Propagationskoeffizient von EA-HPBCHC bei 60 °C in der gleichen Größenordnung anderer Ethacrylate liegt. Die Terminierung zeigt eine Kettenlängenabhängigkeit und kann durch quasistationäre Experimente in Verbindung mit ESR abgeschätzt werden. Somit sind die wichtigsten kinetischen Parameter zur Beschreibung der Polymerisation von EA-HPBCHC bestimmt worden und ein Beitrag zum Verständnis der Kinetik der radikalischen Polymerisation von Ethacrylaten geleistet worden.

10. Terminierung von Methacrylaten in nematischer und chiral-nematischer Phase

10.1 Einleitung

Zur vollständigen kinetischen Beschreibung einer Polymerisation ist das Verständnis der Terminierungskinetik von größter Bedeutung. Hierbei hat sich SP-PLP-ESR aufgrund der direkten Messung von Radikalkonzentration-Zeit-Verläufen als Schlüsselmethode herausgestellt.^[109] Nach Wissen des Autors ist bis zum jetzigen Zeitpunkt keine Messung von Terminierungskoeffizienten in flüssigkristalliner Lösung mit dieser oder einer Methode mit vergleichbarer Genauigkeit durchgeführt worden. Flüssigkristalline Lösungen sind von grundsätzlichem Interesse aufgrund der in der Vergangenheit berichteten ungewöhnlichen Entwicklung von Polymerisationsraten in smektischen Phasen mit der Temperatur.^[25-27] Dabei ergab sich der Effekt aus einer Bildung von erhöhten lokalen Konzentrationen an Monomer.^[26]

Im Rahmen dieses Kapitels soll die kettenlängenabhängige Terminierung eines isotropen Methacrylats (Ethylhexylmethacrylat, EHMA) und eines mesogenen Methacrylats (MA-HPBCHC) in nematischer und chiral-nematischer Lösung mittels SP-PLP-ESR untersucht werden. Als nematische Phase wurde das industriell verwendete Gemisch BL-087 von

der Firma Merck KGaA verwendet. Die chiralen Phasen wurden durch Zugabe von 5 wt% und 7 wt% des chiralen Dotierstoffes R-5011 der Firma Merck KGaA hergestellt. Der Monomeranteil betrug bei allen Messungen 10 wt%. Der Umsatz aller in diesem Kapitel gezeigten Untersuchungen betrug maximal 5 %, um einen Einfluss der Umsatzabhängigkeit der Terminierung auszuschließen. Dies wurde nach Durchführung der SP-PLP-ESR Experimente mittels FT-NIR überprüft. Die zur Bestimmung der *composite model* Parameter benötigten k_p -Werte wurden für MA-HPBCHC in Abschnitt 6 bestimmt und für EHMA aus der Literatur entnommen.^[110]

10.2 Das ESR-Spektrum von Methacrylaten in nematischer und chiral-nematischer Phase

Das ESR-Spektrum von Methacrylaten ist charakteristisch für diese Substanzklasse und besteht aus 13 Banden, mit fünf Banden höherer Intensität und acht inneren Banden. Dieses Spektrum kommt durch Kopplung des Radikals mit den β -Wasserstoffatomen und der Überlappung verschiedener Konformerspektren mit gehinderter Rotation zustande.^[16] In Abbildung 10.1 sind die ESR-Spektren von MA-HPBCHC bei 40 °C und 100 °C in der nematischen Flüssigkeit BL-087 zu sehen. Zu beobachten ist eine starke Abhängigkeit der Intensität der inneren Banden von der Temperatur. Dieses Verhalten ist schon wiederholt für Methacrylate beobachtet worden und wird der abnehmenden Rotationshinderung mit steigender Temperatur zugesprochen.^[90] Anisotrope Effekte auf das Spektrum der verwendeten Methacrylate in nematischer und chiral-nematischer Lösung konnten nicht beobachtet werden. Die mit einem Stern gekennzeichnete Bande wurde bei den in den Abschnitten 10.4 und 10.5 gezeigten zeitaufgelösten SP-PLP-ESR Messungen der Radikalkonzentration verwendet. Dadurch werden Überlappungen mit Initiatorfragmentradikale verhindert, dessen Spektren oftmals mit der mittleren Bande überlappen können.^[111]

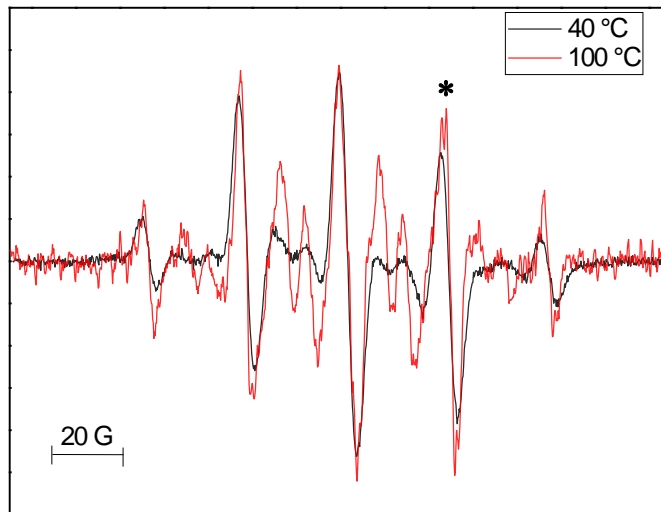


Abbildung 10.1: ESR-Spektren von MA-HPBCHC in der nematischen Flüssigkeit BL-087 bei 40 °C (Schwarz) und 100 °C (Rot). Die Spektren wurden mit einer Modulationsamplitude von 3 G aufgenommen. Die Radikale wurden mittels kontinuierlicher Bestrahlung des Initiators Darocure® 1173 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) durch eine Quecksilberbogenlampe erzeugt. Die mit einem Stern gekennzeichnete Bande wurde für zeitaufgelösten SP-PLP-ESR Messungen verwendet.

10.3 Ordnung der nematischen Phase im Magnetfeld des ESR-Spektrometers

Nematische Phasen werden zur Erzeugung eines einheitlichen Direktors entlang von *alignment layer* ausgerichtet. Ziel der im Folgenden geschilderten Untersuchung war es zu bestimmen, ob das Magnetfeld im verwendeten ESR-Spektrometer zu einer makroskopischen Ausrichtung der mit Monomer versetzten Phase von BL-087 führt. Auf diese Weise kann auf eine Vergleichbarkeit mit durch *alignment layer* ausgerichteten Systemen geschlossen werden.

Dazu wurde die von Tanaka und Kuwata beobachtete Anisotropie der ESR-Spektren von 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPONE) in nematischen Lösungen angewendet.^[112] Dieses stabile Radikal ordnet sich durch Wechselwirkungen mit der nematischen Phase entlang des durch das Magnetfeld erzeugten Direktors teilweise an.^[113] Diese Anisotropie hat eine

Auswirkung auf die Hyperfeinkopplungskonstanten $a(N)$ des ESR-Spektrums von TEMPONE. Die anisotropische Anordnung der gelösten TEMPONE Radikale kann mittels des Ordnungsparameters Φ_{zz} quantifiziert werden. Dieser beschreibt den Anteil an ausgerichteten TEMPONE Molekülen. Dabei soll γ den durchschnittlichen Winkel zwischen Molekülachse und Direktor der Phase angeben. Die Differenz der Kopplungskonstanten in nematischer und isotroper Phase im Verhältnis zum dipolaren Tensor des Moleküls, A_{Nzz} , gibt näherungsweise Φ_{zz} an.^[114]

$$\frac{a^{\text{nem}}(N) - a^{\text{iso}}(N)}{A_{Nzz}} \approx \Phi_{zz} = \frac{3 \cos(\gamma)^2 - 1}{2} \quad (10.1)$$

Die Spektren von TEMPONE in den Mischungen aus dem jeweiligen Monomer (EHMA und MA-HPBCHC, 10 wt%) und BL-087 wurden für verschiedene Temperaturen in der nematischen und isotropen Phase aufgenommen. In Abbildung 10.2 sind die Spektren von TEMPONE in MA-HPBCHC und BL-087 bei 20 °C (nematische Phase) und 100 °C (isotrope Phase) dargestellt. Zu sehen ist eine starke Abweichung von $a(N)$.

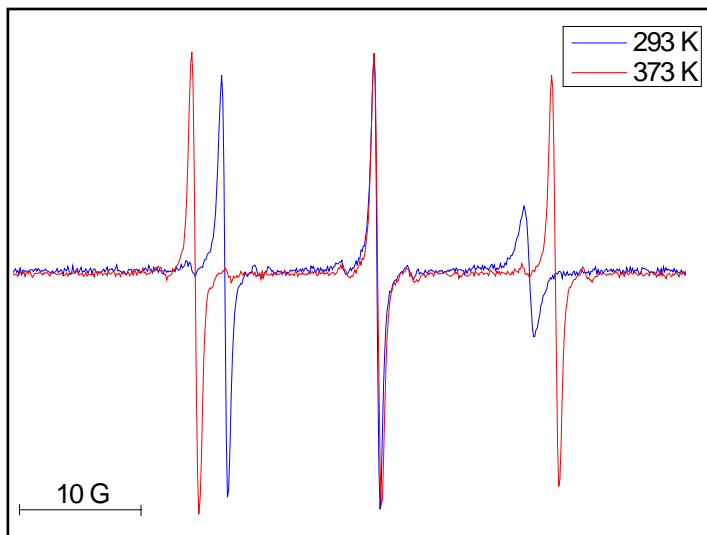


Abbildung 10.2: ESR-Spektren von TEMPONE in BL-087 und MA-HPBCHC (10 wt%) bei 293 K (Blau) und 373 K (Rot). Die Spektren wurden mit einer Modulationsamplitude von 1 G aufgenommen.

Für A_{NZZ} wurde der von Griffith *et al.* ermittelte Wert verwendet (16,4 G).^[115] Daraus konnte die Entwicklung von Φ_{zz} nach der Temperatur aus Gleichung (10.1) für EHMA und MA-HPBCHC in BL-087 berechnet werden (siehe Abbildung 10.3).

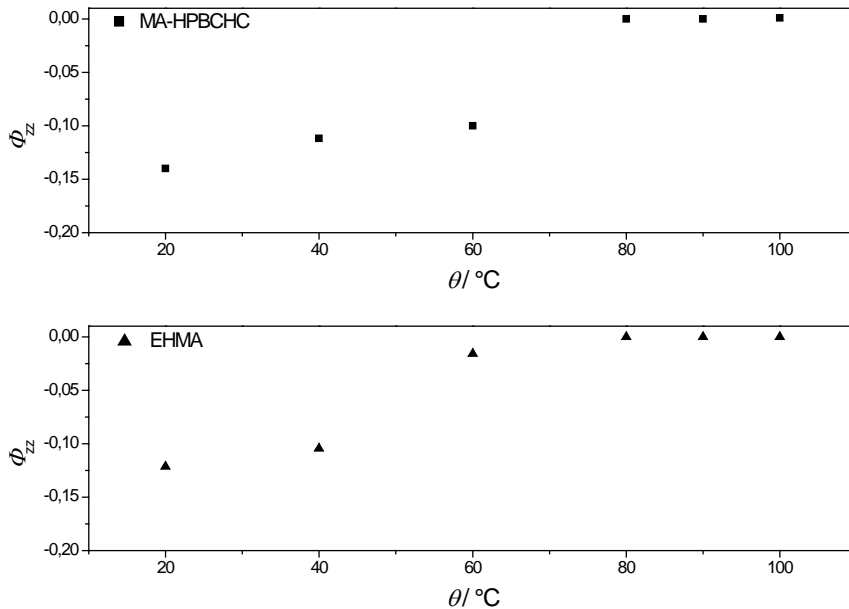


Abbildung 10.3: Φ_{zz} gegen die Temperatur für Lösungen bestehend aus MA-HPBCHC (oben) bzw. EHMA (unten) und BL-087.

Zu beobachten ist ein negatives Φ_{zz} , welches sich aus der senkrechten Anordnung des einfach besetzten p-Orbitals von TEMPONE zum Magnetfeld des ESR-Spektrometers ergibt. Dies wurde für Spektren von TEMPONE in anderen nematischen Phasen beobachtet.^[112] Dementsprechend bedeutet das höchste Maß an Ordnung $\Phi_{zz} = -0,5$. Die Auftragung zeigt deutlich, dass eine Ausrichtung der nematischen Phase im Magnetfeld des ESR-Spektrometers stattfindet. Nach dem Übertritt in die isotrope Phase verschwindet der anisotrope Effekt. Zu beachten ist, dass Φ_{zz} ein Maß für die Ordnung der TEMPONE Moleküle angibt und nicht für die flüssigkristallinen Moleküle der nematischen Phase. Aufgrund der fehlenden Anisotropie von TEMPONE in reiner Lösung ist davon auszugehen, dass die flüssigkristallinen Bestandteile von BL-087 ein höheres Maß an Ordnung aufweisen.

10.4 Terminierung von Methacrylaten in nematischer Phase

SP-PLP-ESR Messungen wurden für 10 wt% EHMA und MA-HPBCHC in der nematischen Flüssigkeit BL-087 durchgeführt. Hierzu wurden die *composite model* Parameter in einem Temperaturbereich zwischen 20 °C und 100 °C bestimmt. Der Klärpunkt von BL-087 liegt im reinen Gemisch bei 89 °C. Durch Zugabe von Monomer und Initiator wird der Klärpunkt der flüssigkristallinen Mischung herabgesetzt. Hierbei wurde durch Zugabe von EHMA der Klärpunkt der Mischung auf 58 °C und durch Zugabe von MA-HPBCHC auf 76 °C herabgesetzt. Allen Mischungen wurde der Initiator Darocure 1173 in einer Konzentration von 50 mmol hinzugegeben, womit Anfangsradikalkonzentrationen (c_R^0) von ca. $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ erreicht wurden. Die Verfolgung der Radikalkonzentration-Zeit-Verläufe erfolgte bei konstantem Magnetfeld der in Abbildung 10.1 markierten Bande. Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses wurden bis zu 50 Scans addiert. In Abbildung 10.4 sind die normierten Radikalkonzentration-Zeit-Verläufe nach Eintreffen eines Laserpulses dargestellt.

Zu beobachten ist, dass die Addition der Initiatorfragmente an das Monomer in der Zeitskala des Experiments instantan geschieht und die Radikalkonzentration mit der Zeit abfällt. Die Zeitachse kann, wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben, in eine Kettenlängenachse der Makroradikale überführt werden, welches Zugriff auf die Kettenlängenabhängigkeit der Terminierung erlaubt. Aufgrund der aus dem konstanten Gewichtsanteil resultierenden abweichenden molaren Konzentrationen und den unterschiedlichen k_p Werten mussten unterschiedliche Zeitskalen für jedes Monomer gewählt werden.

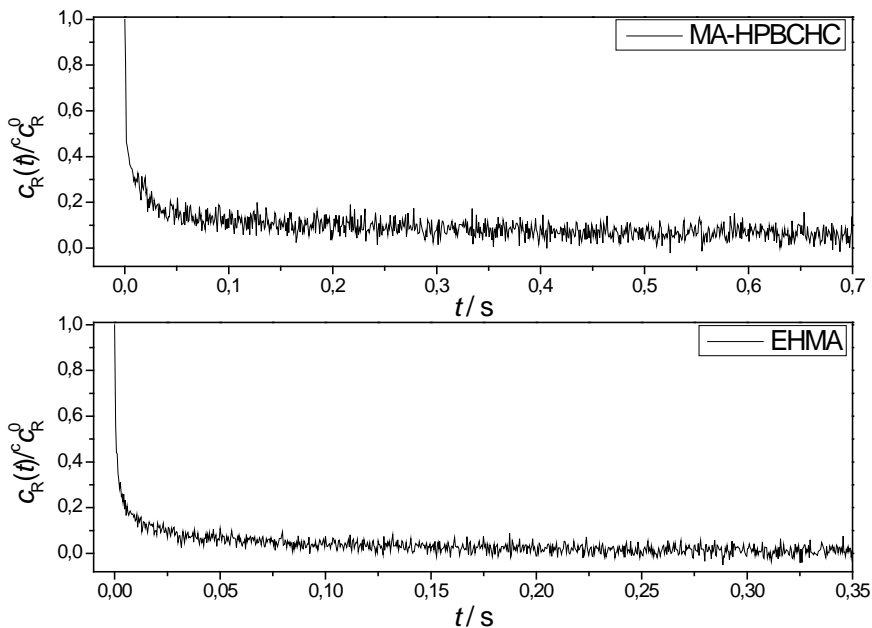


Abbildung 10.4: Normierte Verläufe von ESR Intensität gegen Zeit gemessen für MA-HPBCHC (oben) und EHMA (unten) bei 40 °C. Der Monomeranteil betrug 10 wt% und die Initiatorkonzentration 50 mmol (Darocure 1173). Die bei Abbildung 10.1 markierte Bande wurde dabei zeitaufgelöst verfolgt. Die Initiierung erfolgte durch einen Laserpuls zum Zeitpunkt $t=0$. Die Zeitauflösung in diesen Messungen wurde zur Analyse des Kurzkettenbereichs ausgewählt.

Zur Bestimmung der *composite model* Parameter wurde ein Verfahren bestehend aus zwei konsekutiven Schritten verwendet. Zuerst wurde durch doppellogarithmische Auftragung nach Gleichung (3.39) die *crossover chain length* i_c und der Langkettenbereichsexponent α_1 bestimmt. Nach dem *composite model* treten zwei Bereiche mit unterschiedlicher Steigung in solch einer Auftragung auf, der Kurz- und der Langkettenbereich. Beide Bereiche wurden durch einen linearen Fit angepasst und die Steigungen ergaben jeweils $1 - \alpha_s$ und $1 - \alpha_1$. Aus dem Schnittpunkt der beiden Geraden lässt sich i_c nach Gleichung (3.35) bestimmen. Da der Übergang zwischen Kurz- und Langkettenbereich nicht abrupten Natur ist, wurde der Übergangsbereich aus den linearen Anpassungen ausgeschlossen. In Abbildung 10.5 und Abbildung 10.6 sind die doppellogarithmischen

Auftragungen für jeweils ein Experiment von MA-HPBCHC und EHMA in BL-087 bei 40 °C dargestellt.

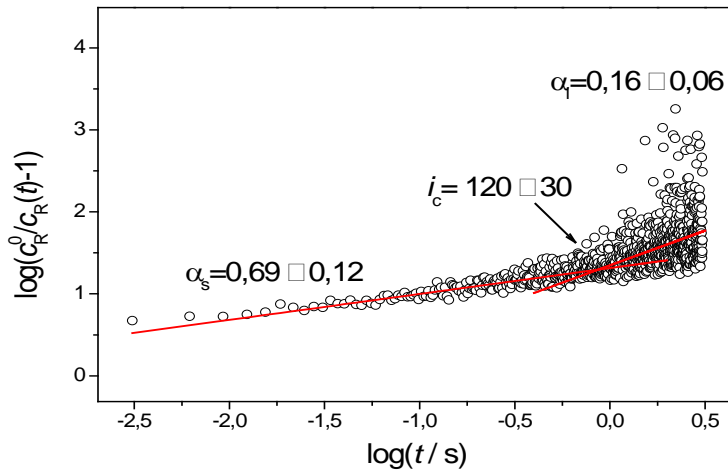


Abbildung 10.5: Doppellogarithmische Auftragung einer SP-PLP-ESR Messung von MA-HPBCHC in BL-087 (10 wt%) bei 40 °C. Durch Analyse des Langkettenbereiches wurde α_1 erhalten. i_c wurde aus den Schnittpunkt der linearen Anpassungen von Kurz- und Langkettenbereich erhalten.

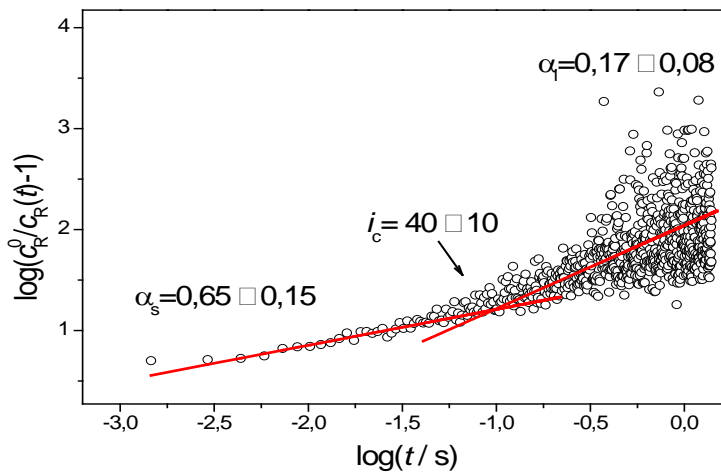


Abbildung 10.6: Doppellogarithmische Auftragung einer SP-PLP-ESR Messung von EHMA in BL-087 (10 wt%) bei 40 °C. Durch Analyse des Langkettenbereiches wurde α_1 erhalten. i_c wurde aus den Schnittpunkt der linearen Anpassungen von Kurz- und Langkettenbereich erhalten.

Im Anschluss wurde der Kurzkettenbereich ($i < i_c$) untersucht. Dazu wurde $c_R^0/c_R - 1$ gegen die Zeit aufgetragen und mittels Gleichung (3.41) mit der Methode der kleinsten Quadrate gefittet. Hierdurch wird α_s und der gekoppelte Parameter $c_R^0 \cdot k_t^{1,1}$ erhalten. Aus der in Abschnitt 4.6.3 beschriebenen Kalibrierung kann anschließend c_R^0 erhalten und daraus $k_t^{1,1}$ berechnet werden. In Abbildung 10.7 und Abbildung 10.8 sind die bei 40 °C in BL-087 durchgeführten Kurzkettenbereichsanalysen für MA-HPBCHC und EHMA dargestellt. Ein Maß für die Streuung von α_s ist durch die Berechnung von Grenzlinien graphisch dargestellt.

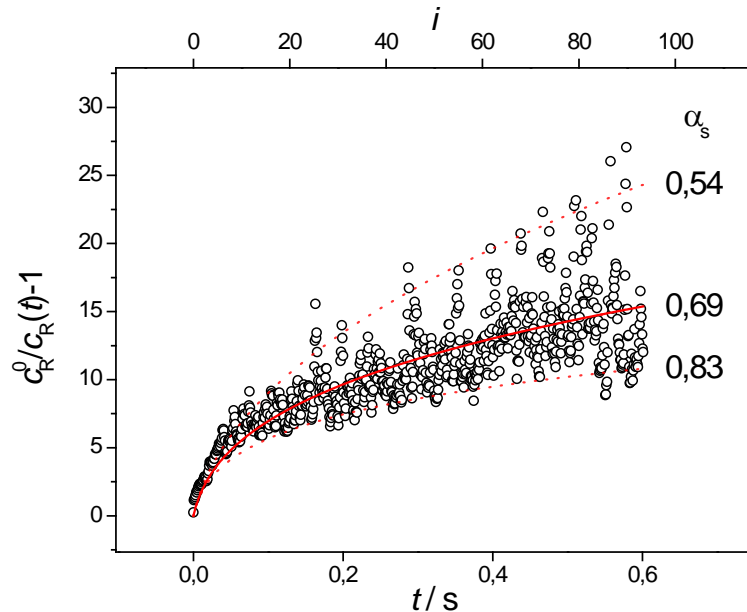


Abbildung 10.7: Fit der SP-PLP-ESR Untersuchung von MA-HPBCHC (10 wt% in BL-087) durch Auftragung von $c_R^0/c_R - 1$ gegen die Zeit t bei 40 °C. Hierdurch wird α_s und der gekoppelte Parameter $c_R^0 \cdot k_t^{1,1}$ erhalten. Die durchgezogene rote Linie kennzeichnet dabei das beste Ergebnis der Anpassung, während die gestrichelten Linien ein Maß für die Streuung der Messwerte graphisch darstellen.

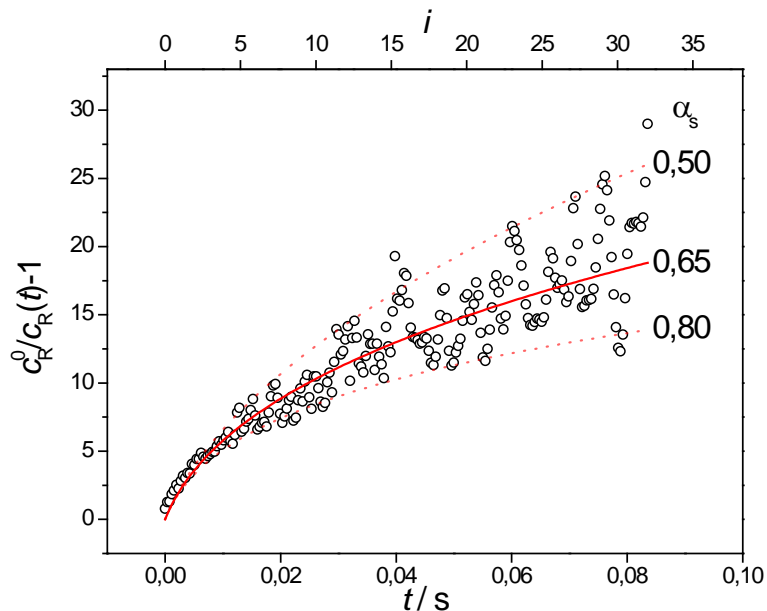


Abbildung 10.8: Fit der SP-PLP-ESR Untersuchung von EHMA (10 wt% in BL-087) durch Auftragung von $c_R^0/c_R - 1$ gegen die Zeit t bei 40 °C. Hierdurch wird α_s und der gekoppelte Parameter $c_R^0 \cdot k_t^{1,1}$ erhalten. Die durchgezogene rote Linie kennzeichnet dabei das beste Ergebnis der Anpassung, während die gestrichelten Linien ein Maß für die Streuung der Messwerte graphisch darstellen.

10.4.1 Der Exponent α_1

Die Resultate für den Exponenten α_1 von MA-HPBCHC und EHMA in der nematischen Flüssigkeit BL-087 sind in Abbildung 10.9 zusammengefasst. Signifikante Unterschiede zwischen den Exponenten der zwei Methacrylate sind nicht zu beobachten. Weiterhin ist keine Temperaturabhängigkeit erkennbar. Ein Einfluss der nematischen Anordnung auf den Exponenten α_1 kann dementsprechend nicht beobachtet werden. Die temperaturgemittelten Werte ergeben $\alpha_1(\text{EHMA}) = 0,17 \pm 0,08$ und $\alpha_1(\text{MA-HPBCHC}) = 0,18 \pm 0,07$. Diese Ergebnisse stimmen mit den für andere Methacrylate in Substanz berichteten überein.^[116,117] Der Literaturwert von EHMA in Substanz ($0,19 \pm 0,05$) zeigt keine signifikante Abweichung von den hier ermittelten Daten in BL-087.^[45]

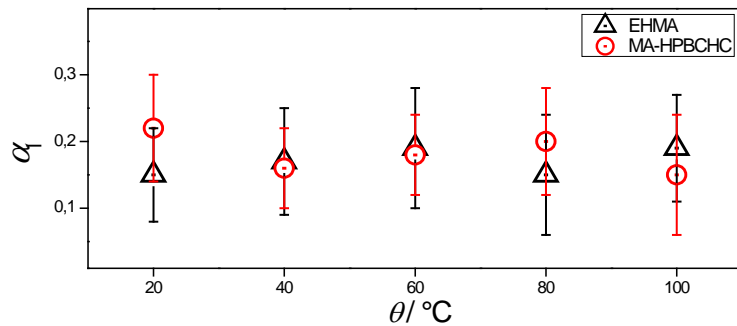


Abbildung 10.9: α_1 Exponenten von EHMA (schwarze Dreiecke) und MA-HPBCHC (Rote Kreise) gemessen zwischen 20 °C und 100 °C in BL-087 (10 wt%).

Eine Korrelation zwischen Struktur der Seitenkette und α_1 konnte bis zum jetzigen Zeitpunkt für Methacrylatmonomere nicht beobachtet werden. Weiterhin sind die Abweichungen zu anderen Monomerfamilien, trotz großer Abweichungen in Struktur und Terminierungskoeffizienten, geringfügig wie im Vergleich mit Butylacrylat $\alpha_1(\text{BA}) = 0,26 \pm 0,07$, Dodecylacrylat $\alpha_1(\text{DA}) = 0,19 \pm 0,07$ und sogar Styrol $\alpha_1(\text{Styrol}) = 0,16 \pm 0,05$ deutlich wird.^[118–120] Diese experimentellen Ergebnisse stimmen gut mit dem von der Theorie vorhergesagten Wert von 0,16, welcher für die Terminierung zweier Makroradikale mit der Radikalfunktionalität am Kettenende vorhergesagt wurde.^[121]

10.4.2 Der Exponent α_s

Die Ergebnisse für die Exponenten α_s von MA-HPBCHC und EHMA in BL-087 sind in Abbildung 10.10 zusammengefasst. Signifikante Unterschiede zwischen den Exponenten der zwei Methacrylate sind nicht zu beobachten. Eine Temperaturabhängigkeit der Messwerte kann nicht beobachtet werden. Dementsprechend ist ein Einfluss der nematischen Anordnung von BL-087 auf den Exponenten α_s auszuschließen. Die temperaturgemittelten Werte ergeben $\alpha_s(\text{EHMA}) = 0,61 \pm 0,10$ und $\alpha_s(\text{MA-HPBCHC}) = 0,66 \pm 0,11$. Diese Ergebnisse lassen sich gut mit α_s Werte von anderen Methacrylaten in Substanz vergleichen, wie Methylmethacrylat ($\alpha_s(\text{MMA}) = 0,63 \pm 0,15$), Butylmethacrylat ($\alpha_s(\text{BMA}) = 0,65 \pm 0,15$) und Dodecylmethacrylat

$(\alpha_s(\text{DMA}) = 0,65 \pm 0,08)$.^[45,111,122] Andere Monomerfamilien zeigen Abweichungen in den Exponenten α_s . Für Styrol liegt er bei $\alpha_s(\text{Styrol}) = 0,51 \pm 0,05$, während Acrylate Werte um die 0,8 zeigen.^[118–120]

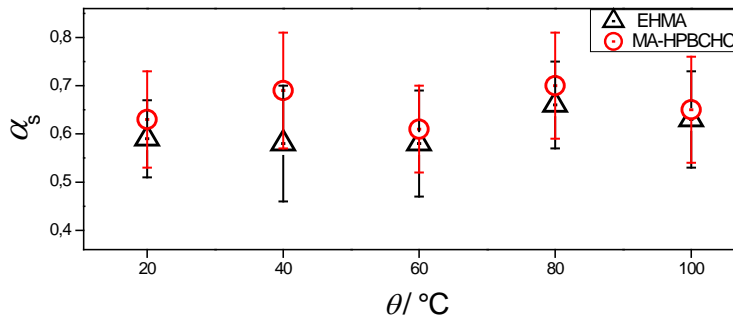


Abbildung 10.10: α_s Exponenten von EHMA (schwarze Dreiecke) und MA-HPBCHC (Rote Kreise) gemessen zwischen 20 °C und 100 °C in BL-087 (10 wt%).

Wie ausführlich in Abschnitt 3.4.2 beschrieben kann der Terminierungsprozess mithilfe der Smoluchowski-Gleichung (3.9) beschrieben werden. Dies erschließt eine Abhängigkeit vom Einfangradius R_c und vom Diffusionskoeffizienten D^i . Quencherexperimente mit Styrol legen nahe dass R_c unabhängig von der Kettenlänge im Kurzkettenbereich ist, ergo ergibt sich die Kettenlängenabhängigkeit aus D^i .^[123] Dementsprechend ist α_s mit der Verringerung des massenzentrierten Diffusionskoeffizienten mit steigender Kettenlänge verknüpft. Interessanterweise liegen die theoretischen Vorhersagen den experimentellen Ergebnissen recht nahe. Für statistische Knäuel wurde in Lösung ein Koeffizient von 0,5 vorhergesagt. Bei Berücksichtigung des exkludierten Volumens wird α_s auf 0,6 korrigiert.^[124]

10.4.3 Die *crossover chain length* i_c

Die Ergebnisse der Bestimmung der *crossover chain length* i_c sind in Abbildung 10.11 zusammengefasst. Zu beobachten ist keine systematische Abhängigkeit von i_c von der Temperatur, jedoch eindeutig vom Monomer. Die Mittelwertbildung über alle Temperaturwerte lässt dies deutlich werden, $i_c(\text{EHMA}) = 35 \pm 10$ und $i_c(\text{MA-HPBCHC}) = 100 \pm 25$.

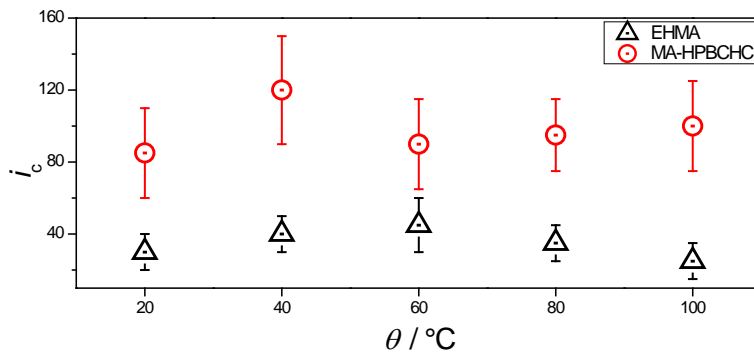


Abbildung 10.11: Crossover chain length i_c von EHMA (schwarze Dreiecke) und MA-HPBCHC (Rote Kreise) gemessen zwischen 20 °C und 100 °C in BL-087 (10 wt%).

Eine Korrelation zwischen i_c und der Monomerstruktur konnte bis zum heutigen Zeitpunkt nicht festgestellt werden. Im allgemeinen weisen Methacrylate höhere Werte auf als Acrylate, wie am Beispiel Methylmethacrylat $i_c(\text{MMA}) = 100$ und Methylacrylat $i_c(\text{MA}) = 35 \pm 10$ deutlich wird.^[120,120,125] Der Parameter i_c wird gewöhnlicherweise mit der Mobilität der Makroradikalketten in Verbindung gebracht. Große Substituenten sollen diese einschränken, was zu einer Verschiebung des Überganges von Translationsdiffusionskontrolle zu Segmentsdiffusionskontrolle zu höheren Kettenlängen führt. Dafür spricht das schon angesprochene Verhältnis von Methacrylaten zu Acrylaten und die bei Acrylaten steigenden i_c -Werte mit größer werdender Seitenkette.^[120] Weiterhin interessant ist die von Sørensen beobachtete Temperaturabhängigkeit für EHMA und DMA.^[45] Für EHMA stellte er i_c -Werte von 285 ± 40 bei 233 K bis 80 ± 15 bei 333 K fest. Diese Ergebnisse unterstützen die oben aufgestellte Vermutung indem die temperaturinduzierte erhöhte Kettenmobilität als Erklärung verwendet wird. Weiterhin scheint i_c abhängig von der Wahl des Lösungsmittels zu sein, wie Messungen verschiedener Acrylaten in Toluol und von ((Poly(Ethylenglycol))methylether)methylmethacrylat in Wasser ergaben.^[120,126] Aus diesen Gründen Reihem sich die Resultate der hier vorgestellten Messungen gut in vorrangegangene Ergebnisse ein. Die Struktur der Makroradikale wird nicht durch die nematische Phase beeinflusst, wie die Temperaturabhängigkeit der Messergebnisse zeigt. Zu

erwarten in diesem Fall wäre bei einer Ausrichtung der Makroradikale in der Flüssigkristallinen Phase eine Abnahme von i_c mit der Temperatur. MA-HPBCHC zeigt durch seine sterisch deutlich anspruchsvollere Seitengruppe deutlich höhere i_c Werte als EHMA. Die Abweichung der i_c -Werte für EHMA in Bulk und BL-087 ergeben sich vermutlich aus einer unterschiedlichen Kettenmobilität aufgrund der variierenden Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel.

10.4.4 Der Terminierungskoeffizient $k_t^{1,1}$

Der Terminierungskoeffizient $k_t^{1,1}$ wurde durch Fitten von Gleichung (4.6) mittels der Methode der kleinsten Quadrate aus dem gekoppelten Parameter $k_t^{1,1} \cdot c_R^0$ bestimmt. Die Radikalkonzentration wurde aus der Signalintensität bei Laserpulsaufttritt mittels TEMPO Kalibrierung (siehe Abschnitt 4.6.3) erhalten. Durch eine Auftragung nach Arrhenius wurde die Temperaturabhängigkeit des Terminierungskoeffizienten analysiert.

Der Terminierungskoeffizient von EHMA in der nematischen Flüssigkeit BL-087 (10 wt%) wurde in einem Temperaturbereich von 20 °C bis 100 °C in 20 °C Schritten untersucht. Der Klärpunkt der Lösung lag hierbei bei 58 °C, somit lagen die Messwerte die bei 20 °C und 40 °C aufgenommen wurden in der nematischen Phase der Mischung. In Abbildung 10.12 ist der Arrhenius-Plot für die Terminierungskoeffizienten von EHMA in der nematischen Phase von BL-087 (10 wt%) dargestellt. Die Werte zeigen keine Abweichung von der Linearität, unabhängig davon ob sie in der nematischen oder in der isotropen Phase aufgenommen wurden. Dementsprechend kann, wie schon zuvor für die anderen *composite model* Parameter, kein anisotroper Effekt beobachtet werden. Die Temperaturabhängigkeit des Terminierungskoeffizienten $k_t^{1,1}$ von EHMA in BL-087 lässt sich durch folgenden Zusammenhang beschreiben:

$$\ln(k_t^{1,1}/\text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1}) = 22,04 - 1670/(T/\text{K}). \quad (10.2)$$

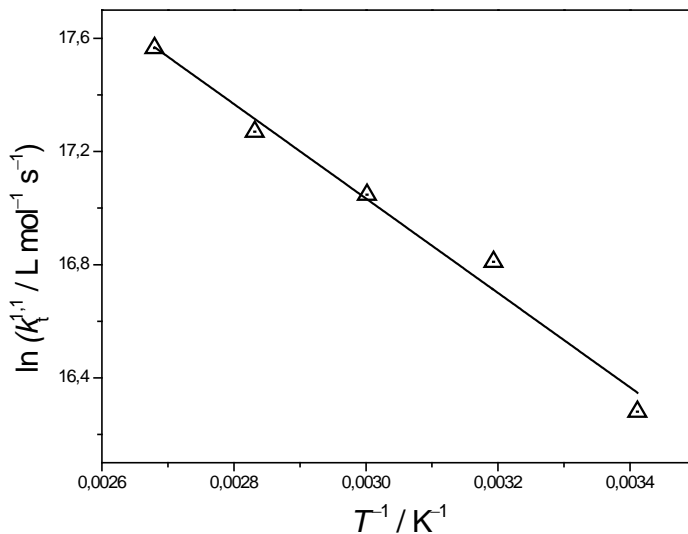


Abbildung 10.12: Arrhenius-Plot der Terminierungskoeffizienten $k_t^{1,1}$ von EHMA in BL-087 (10 wt%) erhalten aus SP-PLP-ESR Messungen.

Für MA-HPBCHC wurde der gleiche Temperaturbereich in der nematischen Flüssigkeit BL-087 (10 wt%) untersucht wie für EHMA. Der Klärpunkt der Lösung lag in dieser Mischung bei 76 °C. Dementsprechend gehören die Messwerte bei 20 °C, 40 °C und 60 °C zu der nematischen Phase der Mischung. Die Arrhenius Auftragung von $k_t^{1,1}$ für MA-HPBCHC ist in Abbildung 10.13 dargestellt. Die Werte in der nematischen und isotropen Phase zeigen keine substantielle Abweichung von der Linearität. Wie schon zuvor für EHMA und den restlichen *composite model* Parameter von MA-HPBCHC, kann kein anisotroper Effekt beobachtet werden. Die Temperaturabhängigkeit des Terminierungskoeffizienten $k_t^{1,1}$ von MA-HPBCHC in BL-087 lässt sich durch folgenden Zusammenhang beschreiben:

$$\ln(k_t^{1,1} / L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 20,87 - 1417 / (T/K). \quad (10.3)$$

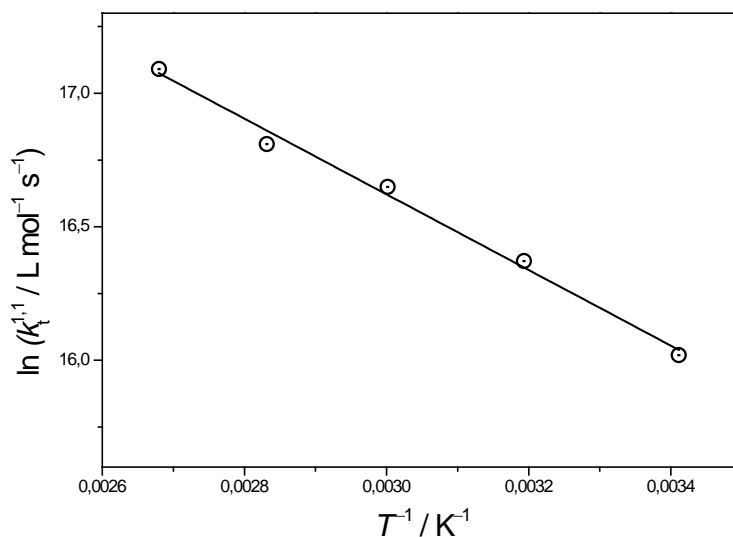


Abbildung 10.13: Arrhenius-Plot der Terminierungskoeffizienten $k_t^{1,1}$ von MA-HPBCHC in BL-087 (10 wt%) erhalten aus SP-PLP-ESR Messungen.

Aus (10.2) und (10.3) ergeben sich die Aktivierungsenergien der Terminierungskoeffizienten zu $E_A(\text{EHMA}) = 13,9 \pm 1,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $E_A(\text{MA-HPBCHC}) = 11,8 \pm 0,6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Wie ausführlich in Abschnitt 3.4.2 diskutiert ist die Terminierung ein diffusionskontrollierter Prozess und somit sollte die Aktivierungsenergie von $k_t^{1,1}$ proportional zu derjenigen der inversen Viskosität η^{-1} sein. Dies gilt unter der Annahme einer isotropen Lösung. Aufgrund von fehlenden Anisotropieeffekten in den Messungen scheint die Annahme naheliegend, dass der Mechanismus der Terminierung in nematischen Flüssigkeiten dem in isotroper Lösung gleicht. Im Falle von Flüssigkristallen ist die Messung einer Viskosität welches mit der Diffusionsgeschwindigkeit in Verbindung gesetzt werden kann jedoch nicht trivial.^[127–129] Dementsprechend bleibt ein Vergleich von $k_t^{1,1}$ mit der Fluidität der Lösung aus.

In nematischen Flüssigkristallen ist die Anisotropie des Diffusionskoeffizienten eine literaturbekannte Tatsache.^[130–133] Dies bedeutet, dass Translationsdiffusion abhängig von der Diffusionsrichtung in Bezug zum Direktor der Phase ist. Die hier verwendete Methode hat keine räumliche Auflösung und bietet dementsprechend keine Informationen über

richtungsabhängige Diffusion. Die ermittelten Koeffizienten sind als Mittelwert derjenigen in alle Raumrichtungen zu betrachten. Dass sich die Messwerte vollständig mit dem *composite model* beschreiben lassen, die Parameter α_s , α_l und i_c temperaturunabhängig sind und die Arrhenius Auftragung von $k_t^{1,1}$ Linearität aufweist sind starke Hinweise auf fehlende Anisotropie der Diffusionsprozesse von Makroradikalen in nematischen Flüssigkeiten. Ein Grund dafür könnte eine lokale Störung der Ordnung durch die Makromoleküle sein.

Die erhaltenen Messwerte können mit Literaturwerte aus isotroper Phase ins Verhältnis gestellt werden. Der Vergleich mit Literaturwerten vom Terminierungskoeffizienten in Substanz von anderen Methacrylaten (siehe Tabelle 10.1) zeigt, dass sich die Werte in einer ähnlichen Größenordnung befinden. Der Vergleich der Terminierungsraten von EHMA in Substanz und in BL-087 zeigt eine nachvollziehbare Verringerung von $k_t^{1,1}$, die durch die optisch erkennbare höhere Viskosität der flüssigkristallinen Lösungen herrührt.

Tabelle 10.1: Übersicht über die Terminierungskoeffizienten $k_t^{1,1}$ bei 20 °C verschiedener Methacrylate in Substanz und in der nematischen Flüssigkeit BL-087.

Monomer	Lösungsmittel	$k_t^{1,1}(20\text{ °C}) \cdot 10^{-7} /$ $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
MMA ^[134]	-	60 ± 20
EHMA ^[45]	-	3,0 ± 0,5
DMA ^[45]	-	2,3 ± 0,4
EHMA	BL-087	1,3 ± 0,5
MA-HPBCHC	BL-087	0,9 ± 0,4

10.5 Terminierung von Methacrylaten in chiral-nematischer Phase

Nachdem die Terminierung von EHMA und MA-HPBCHC in nematischer Phase erläutert wurde soll nun der Einfluss von der Zugabe eines chiralen Dotierstoffes vorgestellt werden. Durch Zugabe von 5 und 7 wt% R-5011 wurden chiral-nematische Phasen mit unterschiedlicher helikalen Ganghöhe erzeugt. Der Klärpunkt der Mischungen veränderte sich durch Zugabe von R-5011. Die Mischungen mit EHMA zeigten den Übergang in die isotrope Phase bei 47 °C (5 wt% R-5011) und 42 °C (7 wt% R-5011). Die Mischungen mit MA-HPBCHC wiesen einen Klärpunkt bei 70 °C (5 wt% R-5011) und 62 °C (7 wt% R-5011) auf. Die Terminierung von EHMA und MA-HPBCHC (10 wt%) wurde in diesen Mischungen, wie ausführlich in Abschnitt 10.3 erklärt, zwischen 20 °C und 100 °C untersucht. Die Ergebnisse der *composite model* Parameter α_s , α_l und i_c sind für EHMA in Abbildung 10.14 und für MA-HPBCHC in Abbildung 10.15 dargestellt.

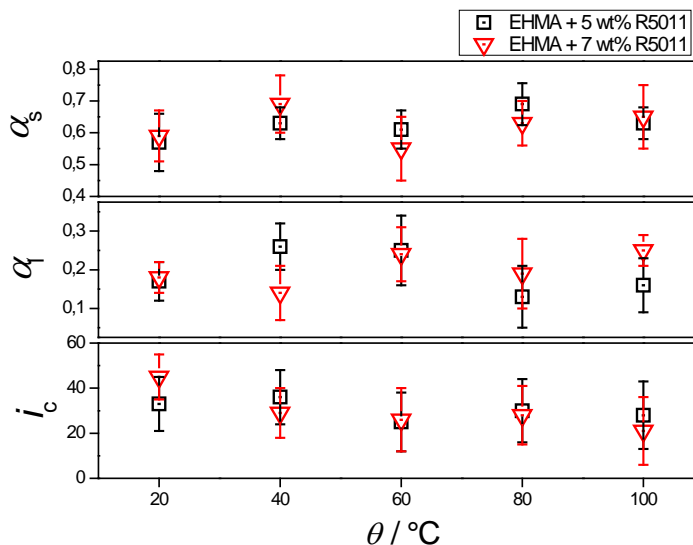


Abbildung 10.14: α_s , α_l und i_c von EHMA in chiral-nematischer Phase. Die schwarzen Vierecke kennzeichnen die Messwerte in BL-087 mit 5 wt% R-5011 und die roten Dreiecke die Messwerte in BL-087 mit 7 wt% R-5011.

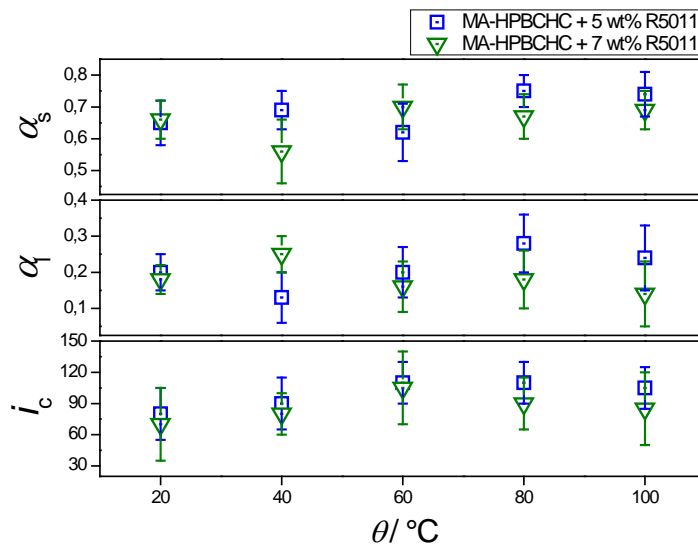


Abbildung 10.15: α_s , α_1 und i_c von MA-HPBCHC in chiral-nematischer Phase. Die blauen Vierecke kennzeichnen die Messwerte in BL-087 mit 5 wt% R-5011 und die grünen Dreiecke die Messwerte in BL-087 mit 7 wt% R-5011.

Zu beobachten ist, wie schon für die nematische Lösungen in Abschnitt 10.3 beschrieben, keine signifikanten Abweichungen der Parameter α_s , α_1 und i_c mit Temperaturveränderung. Zum Vergleich mit den erhaltenen Werten in der nematischen Flüssigkeit sind die temperaturgemittelten Werte dieser Parameter in Tabelle 10.2 aufgelistet.

Die Messwerte zeigen keinen signifikanten Einfluss durch Zugabe von R-5011 auf die Parameter α_s , α_1 und i_c von EHMA und MA-HPBCHC. Dies deutet daraufhin, dass das Lösungsverhalten der Makroradikale durch Zugabe des chiralen Dotierstoffes unverändert bleibt. Diese Tatsache ergänzt die Ergebnisse von Abschnitt 10.3 in dem Sinne eines fehlenden Anisotropieeffekts, welcher auch nicht in chiral-nematischer Phase beobachtet werden konnte. Dies scheint darauf hinzuweisen, dass die Anisotropie der Lösung keinen Einfluss auf das Lösungsverhalten der Polymerknäuel von EHMA und MA-HPBCHC aufzuweisen scheint.

Tabelle 10.2: Übersicht der temperaturgemittelten Parameter α_s , α_1 und i_c von EHMA und MA-HPBCHC in BL-087 und BL-087 dotiert mit dem chiralen Dotierstoff R-5011.

Monomer	Lösungsmittel	α_s	α_1	i_c
EHMA	BL-087	$0,61 \pm 0,10$	$0,17 \pm 0,08$	35 ± 10
EHMA	BL-087 + 5 wt% R-5011	$0,63 \pm 0,06$	$0,19 \pm 0,06$	30 ± 13
EHMA	BL-087 + 7 wt% R-5011	$0,63 \pm 0,09$	$0,20 \pm 0,06$	30 ± 12
MA- HPBCHC	BL-087	$0,66 \pm 0,11$	$0,18 \pm 0,07$	100 ± 25
MA- HPBCHC	BL-087 + 5 wt% R-5011	$0,69 \pm 0,08$	$0,21 \pm 0,07$	100 ± 20
MA- HPBCHC	BL-087 + 7 wt% R-5011	$0,66 \pm 0,08$	$0,18 \pm 0,07$	90 ± 30

Im Gegensatz zu den zuvor vorgestellten Ergebnissen, kann ein klarer Effekt durch die Zugabe von R-5011 auf $k_t^{1,1}$ beobachtet werden. Der Arrhenius Auftragung der erhaltenen Messwerte für EHMA und MA-HPBCHC bei Zugabe von 5 und 7 wt% R-5011 sind zusätzlich zu den in Abschnitt 10.3 bestimmten Werten in den Abbildung 10.16 und Abbildung 10.17 dargestellt.

D

Abbildung 10.16: Arrhenius-Plot der Terminierungskoeffizienten $k_t^{1,1}$ von EHMA (10 wt%) in BL-087 (schwarze Vierecke), BL-087 mit 5 wt% R-5011 (rote Kreise) und BL-087 mit 7 wt% R-5011 (blaue Dreiecke) erhalten aus SP-PLP-ESR Messungen. Die durchgezogenen Linien kennzeichnen den jeweiligen linearen Fit.

Aus der Arrhenius Auftragung ergibt sich die Temperaturabhängigkeit von $k_t^{1,1}$ (EHMA) in BL-087 mit 5 und 7 wt% R-5011 zu den Gleichungen (10.4) und (10.5).

$$\ln(k_t^{1,1}/\text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1}) = 24,33 - 2283/(T/\text{K}) \quad (10.4)$$

$$\ln(k_t^{1,1}/\text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1}) = 27,00 - 3322/(T/\text{K}) \quad (10.5)$$

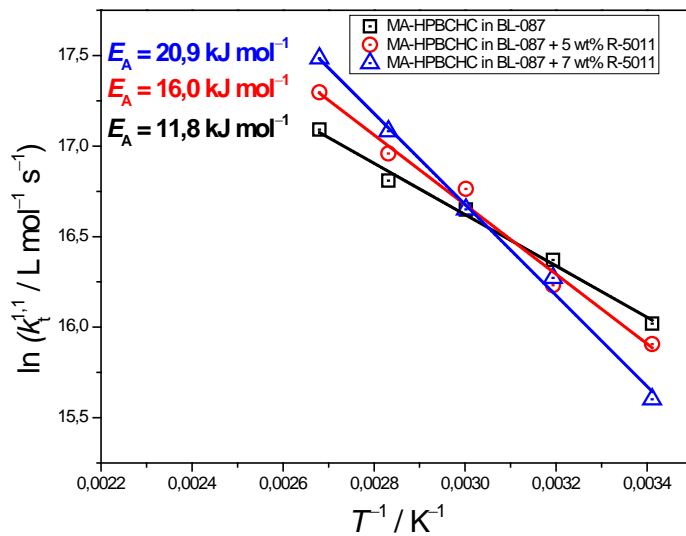


Abbildung 10.17: Arrhenius-Plot der Terminierungskoeffizienten $k_t^{1,1}$ von MA-HPBCHC (10 wt%) in BL-087 (schwarze Vierecke), BL-087 mit 5 wt% R-5011 (rote Kreise) und BL-087 mit 7 wt% R-5011 (blaue Dreiecke) erhalten aus SP-PLP-ESR Messungen. Die durchgezogenen Linien kennzeichnen den jeweiligen linearen Fit.

Für MA-HPBCHC in BL-087 mit 5 und 7 wt% R-5011 lässt sich die Temperaturabhängigkeit von $k_t^{1,1}$ aus dem Arrhenius-Plot mithilfe der Gleichungen (10.6) und (10.7) darstellen.

$$\ln(k_t^{1,1}/\text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1}) = 22,44 - 1922/(T/\text{K}) \quad (10.6)$$

$$\ln(k_t^{1,1}/\text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1}) = 24,21 - 2512/(T/\text{K}) \quad (10.7)$$

Zu beobachten ist eine Zunahme der Aktivierungsenergie von $k_t^{1,1}$ mit zunehmenden Anteil von R-5011 für beide Monomere. Im Falle von EHMA bedeutet dies $E_A = 13,9 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ (in BL-087), $E_A = 19,0 \pm 0,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ (in BL-087 mit 5 wt% R-5011) und $E_A = 27,6 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ (in BL-087 mit 7 wt% R-5011). Im Falle von MA-HPBCHC bedeutet dies $E_A = 11,8 \pm 0,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ (in BL-087), $E_A = 16,0 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ (in BL-087 mit 5 wt% R-5011) und $E_A = 20,9 \pm 0,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (in BL-087 mit 7 wt% R-5011). Dies spricht für eine Beeinflussung der Mikroviskosität der Lösung durch die Zugabe von R-5011, welche die Diffusionsgeschwindigkeit in der Lösung beeinflusst. Dieser Effekt kann nicht durch die Anisotropie der Lösung erklärt werden, denn, wie zuvor in Abschnitt 10.3, die Werte in isotroper Phase und anisotroper Phase einen linearen Zusammenhang im Arrheniusplot zeigen.

In diesem Kapitel wurde die Terminierung in nematischer und chiral-nematischer Phase von EHMA und MA-HPBCHC vorgestellt. Es konnte die Kettenlängenabhängigkeit der Terminierung in den untersuchten flüssigkristallinen Lösungen nachgewiesen werden. Dabei zeigten sich die Parameter des *composite model* α_s , α_1 und i_c unabhängig von der Temperatur und nahe den Literaturwerten für andere Methacrylaten in Substanz. Der Terminierungskoeffizient $k_t^{1,1}$ von EHMA in nematischer Phase wich von dem Wert in Substanz ab und wurde durch Zugabe eines chiralen Dotierstoffes weiterhin maßgeblich beeinflusst. Die $k_t^{1,1}$ Werte von MA-HPBCHC, welche in BL-087 gemessen wurden, wurden ebenfalls durch Zugabe eines chiralen Dotierstoffes beeinflusst. Diese Ergebnisse führen zu der Schlussfolgerung, dass der Terminierungsmechanismus der untersuchten Monomere in dem hier verwendeten flüssigkristallinen Lösungsmittel dem in isotroper Phase gleicht. Der Einfluss auf $k_t^{1,1}$ ist ein

Effekt der Diffusionsgeschwindigkeit die aus der Fluidität der Lösung entstammt und bei jeder Mischung durch Wechselwirkung der einzelnen Komponenten variiert.

11. Ausblick

Diese Arbeit eröffnet ein weites Feld an weiteren Forschungsvorhaben zur Kinetik von radikalischen Polymerisationen in Flüssigkristallen. Die vorgestellten Untersuchungen fokussierten sich auf grundlegende Reaktionsschritte und fanden dementsprechend bei niedrigen Umsätzen statt. Die Untersuchung der Umsatzabhängigkeit der radikalischen Polymerisation in Flüssigkristallen ist weiterhin von größtem Interesse.

Phasenseparation ist ein weit verbreitetes Phänomen bei der Polymerisation in Flüssigkristallen.^[135,136] Die meisten Polymere lösen sich nur sehr eingeschränkt in flüssigkristallinen Lösungsmittel. Somit kommt es zur Bildung von Phasentrennung, insbesondere bei hohen Umsätzen und mittleren Molmassen. Die daraus entstehenden Konzentrationsgradienten und Änderungen in der Viskosität erhöhen im relevanten Maße die Komplexität der Systeme. Zur Beschreibung des gesamten Reaktionsverlaufes durch ein kinetisches Modell müssen tiefergehende Untersuchungen in dieses Gebiet erfolgen.

Auch der Effekt von anderen flüssigkristallinen Phasen, wie die smektischen Phasen oder die *blue phase*, auf das Terminierungsverhalten von Makroradikalen ist noch nicht untersucht worden.

12. Anhang

12.1 Dichtemessungen

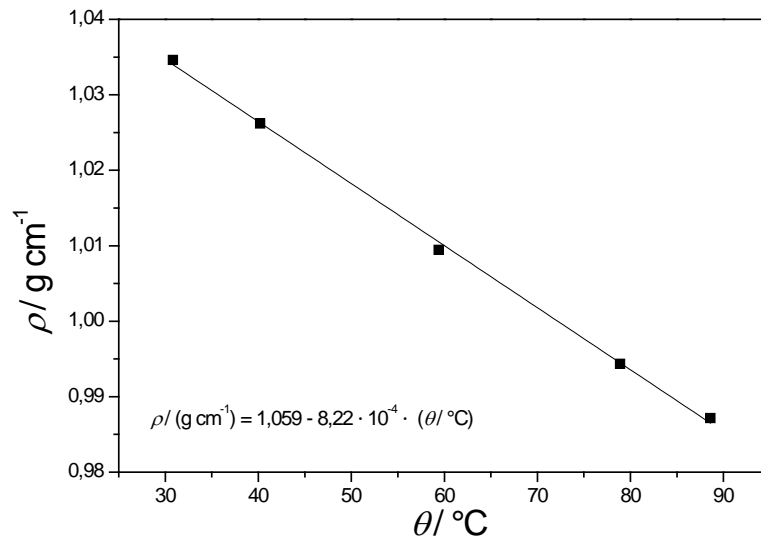


Abbildung 12.1: Dichte als Funktion der Temperatur für EHMA (10 wt%) in BL-087.

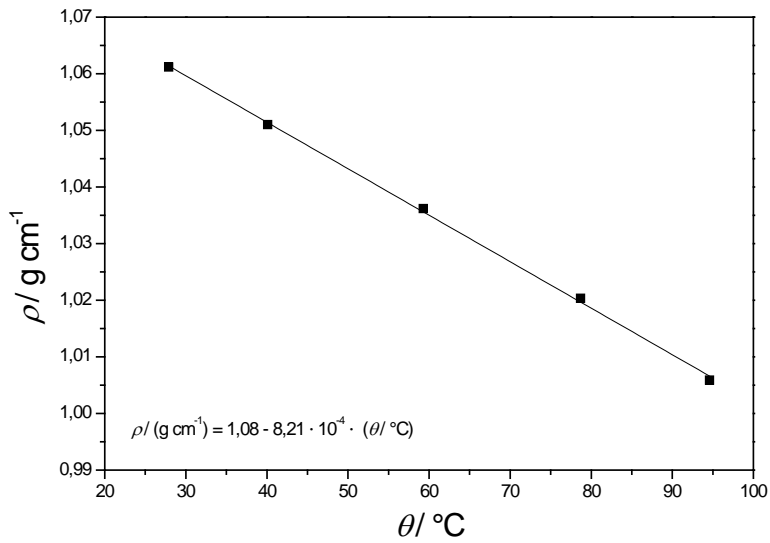


Abbildung 12.2: Dichte als Funktion der Temperatur für EHMA (10 wt%) in BL-087 mit R-5011 (5 wt%).

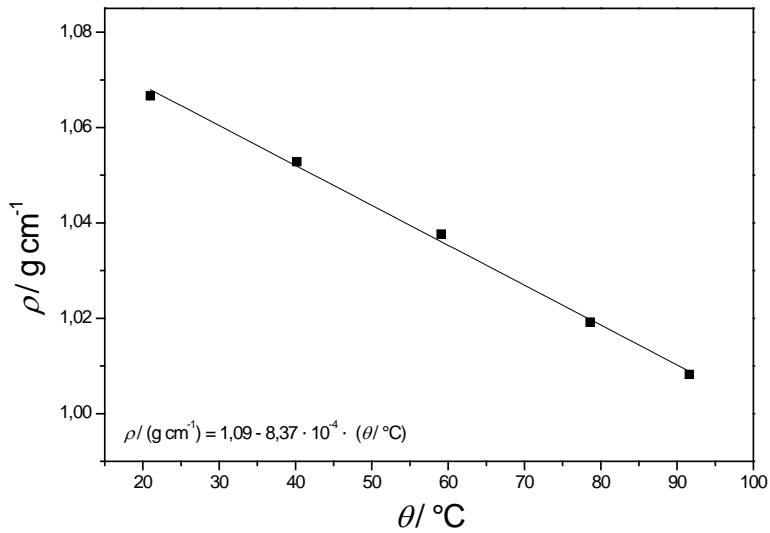


Abbildung 12.3: Dichte als Funktion der Temperatur für EHMA (10 wt%) in BL-087 mit R-5011 (7 wt%).

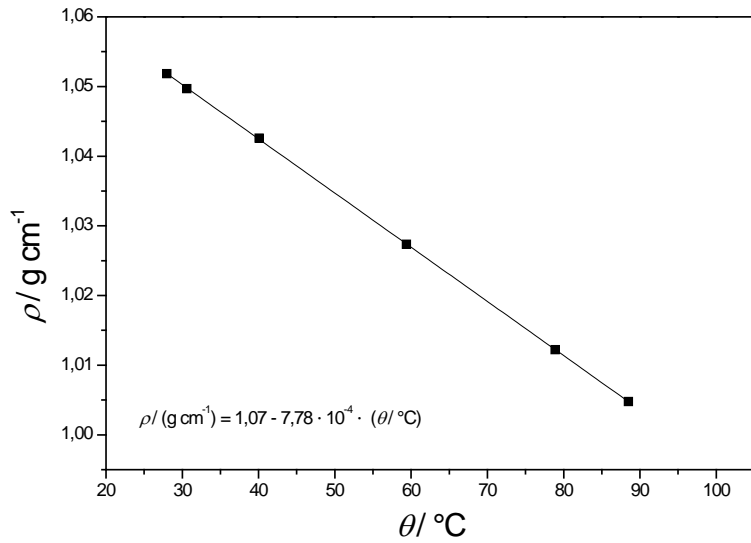


Abbildung 12.4: Dichte als Funktion der Temperatur für MA-HPBCHC (10 wt%) in BL-087.

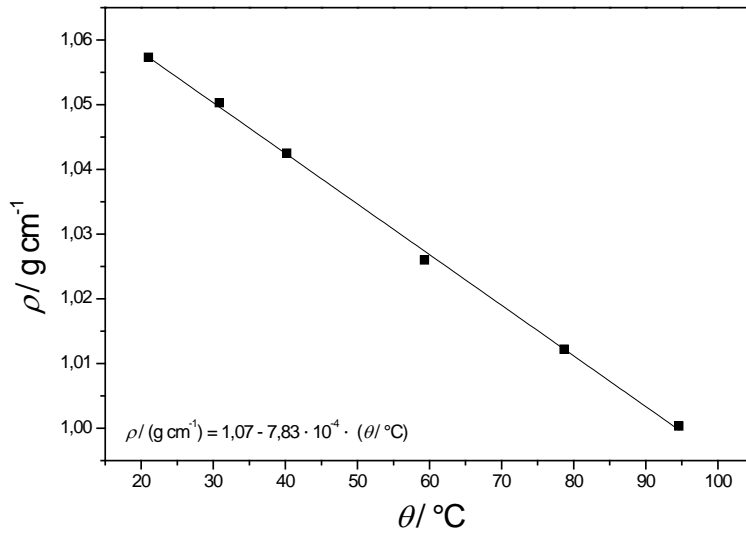


Abbildung 12.5: Dichte als Funktion der Temperatur für MA-HPBCHC (10 wt%) in BL-087 mit R-5011 (5 wt%).

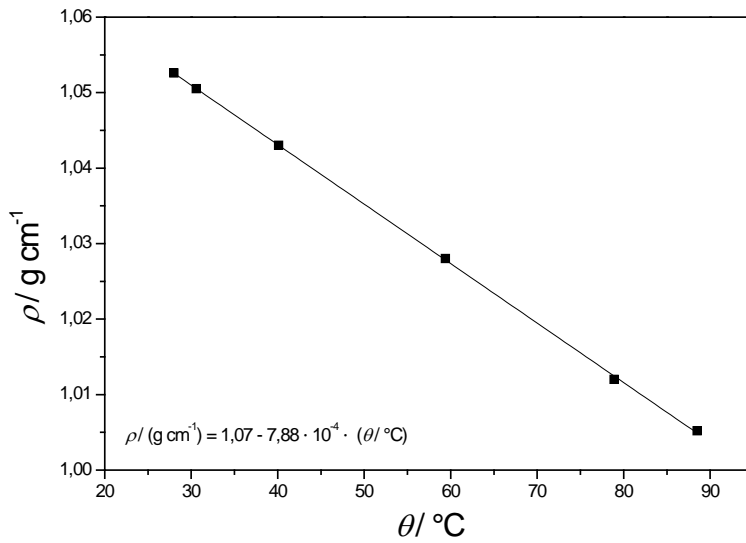


Abbildung 12.6: Dichte als Funktion der Temperatur für MA-HPBCHC (10 wt%) in BL-087 mit R-5011 (7 wt%).

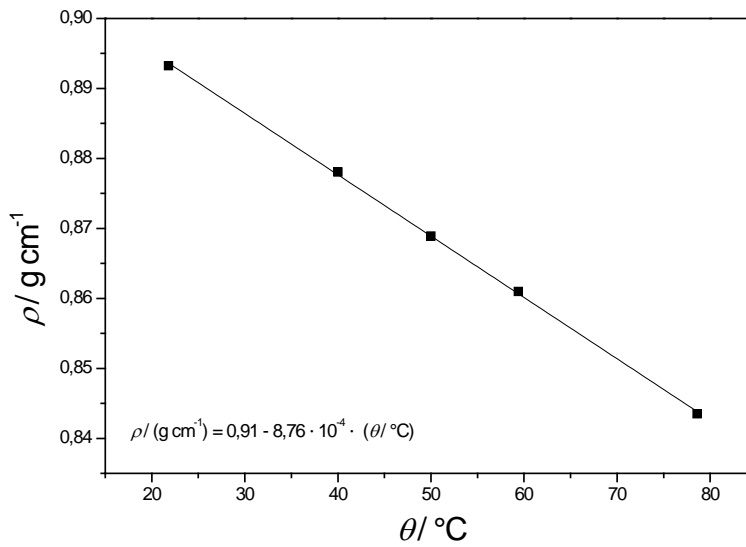


Abbildung 12.7: Dichte als Funktion der Temperatur für MA-HPBCHC (20 wt%) in Toluol.

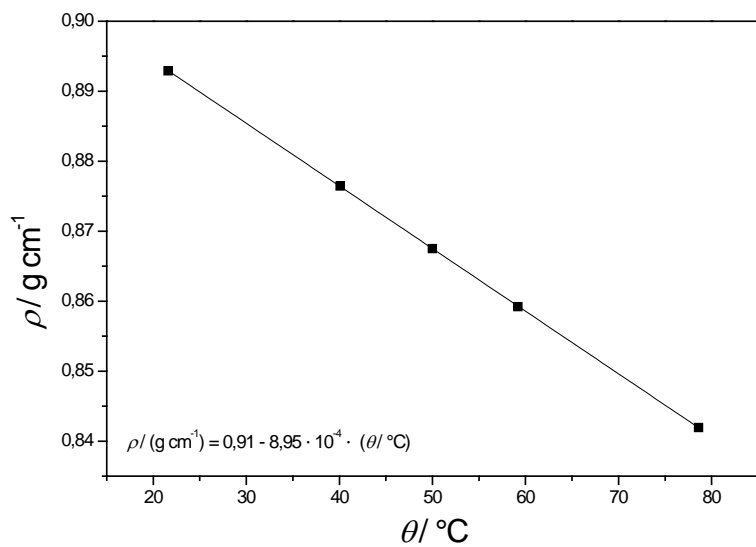


Abbildung 12.8: Dichte als Funktion der Temperatur für A-HPBCHC (25 wt%) in Toluol.

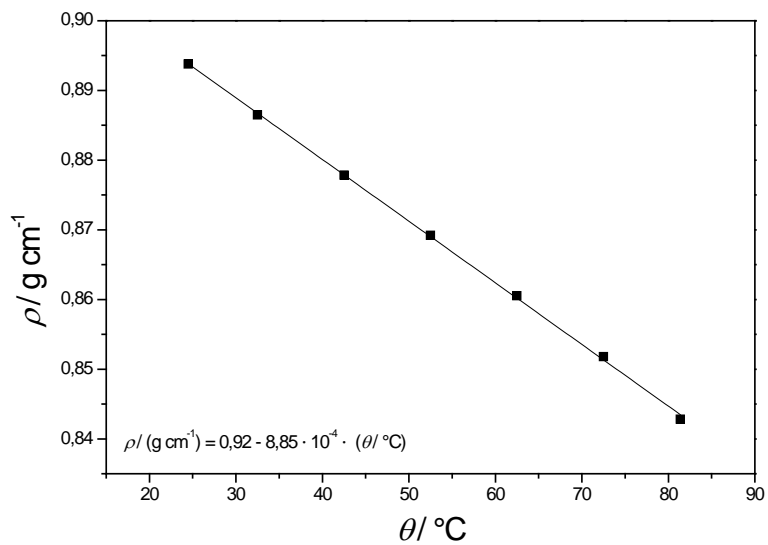


Abbildung 12.9: Dichte als Funktion der Temperatur für FA-HPBCHC (20 wt%) in Toluol.

12.2 PLP–SEC Ergebnisse

Tabelle 12.1: Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der PLP–SEC Experimente von MA-HPBCHC.

$T / ^\circ\text{C}$	$c_{\text{Ini}} / \text{mmol L}^{-1}$	$\nu_{\text{rep}} / \text{Hz}$	M_1/M_2	$k_p / \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
20	10	4	0,58	315
20	10	5	0,52	338
20	10	7	0,47	352
20	50	3	0,56	307
20	50	4	0,58	318
20	50	5	0,55	330
20	50	6	0,54	336
20	50	7	0,49	348
40	10	8	0,59	576
40	10	10	0,52	610
40	10	12	0,48	628
40	50	7	0,58	568
40	50	8	0,58	585
40	50	9	0,57	602
40	50	10	0,52	603
40	50	11	0,54	637
40	50	12	0,49	651

$T / ^\circ\text{C}$	$c_{\text{Ini}} / \text{mmol L}^{-1}$	$\nu_{\text{rep}} / \text{Hz}$	M_1/M_2	$k_p / \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
60	10	15	0,58	990
60	50	10	0,59	980
60	50	12	0,57	981
60	50	13	0,57	1006
60	50	14	0,57	1016
60	50	15	0,56	1017
60	50	16	0,56	1030
60	50	17	0,56	1035
60	50	18	0,56	1039
60	50	20	0,46	1031
60	100	15	0,56	1019
80	10	30	0,48	1615
80	50	22	0,58	1563
80	50	23	0,57	1587
80	50	24	0,57	1596
80	50	25	0,57	1593
80	50	26	0,55	1631
80	50	27	0,55	1638
80	50	28	0,55	1649
80	100	20	0,56	1676
80	100	30	0,47	1581

Tabelle 12.2: Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der PLP-SEC Experimente von A-HPBCHC.

$T / ^\circ\text{C}$	$c_{\text{Ini}} / \text{mmol L}^{-1}$	$\nu_{\text{rep}} / \text{Hz}$	M_1/M_2	$k_p / \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
0,7	50	200	0,50	6108
0,7	50	150	0,60	6504
0,7	50	100	0,60	5531
0,7	50	50	0,57	4193
0,7	50	25	0,54	3199
0,7	50	10	-	1197
0,7	50	5	-	614
0,7	50	2	-	200
0,7	100	200	0,54	6560
11,4	50	200	0,60	8485
11,4	50	175	0,62	8338
11,4	50	150	0,63	8547
11,4	50	125	0,59	6966
11,4	50	100	0,60	6834
11,4	50	75	0,58	5805
11,4	50	50	-	4845
11,4	50	25	-	2394

$T / ^\circ\text{C}$	$c_{Ini} / \text{mmol L}^{-1}$	$\nu_{\text{rep}} / \text{Hz}$	M_1/M_2	$k_p / \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
11,4	50	10	-	1123
11,4	50	8	-	922
11,4	50	6	-	661
11,4	100	200	0,53	8397
20,4	50	400	0,50	12652
20,4	50	300	0,58	12725
20,4	50	250	0,59	10602
20,4	50	200	0,59	11541
20,4	50	150	0,65	11644
20,4	50	100	0,67	9205
20,4	50	50	0,52	5530
20,4	50	25	-	2256
20,4	50	10	-	1126
20,4	50	5	-	613
20,4	100	400	0,54	11887
30,3	50	400	0,54	14031
30,3	50	350	0,58	14620
30,3	50	300	0,55	14325
30,3	50	275	0,62	13968
30,3	50	200	0,60	11372
30,3	50	100	0,55	8290

$T / ^\circ\text{C}$	$c_{Ini} / \text{mmol L}^{-1}$	$\nu_{\text{rep}} / \text{Hz}$	M_1/M_2	$k_p / \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
30,3	50	75	0,38	5613
30,3	50	50	0,26	4179
30,3	50	25	0,25	2384
30,3	50	10	0,22	1156
30,3	50	5	0,21	631
30,3	100	400	0,56	13950
50,7	50	700	0,59	22979
50,7	50	600	0,58	23116
50,7	50	500	0,63	24813
50,7	50	400	0,62	21346
50,7	50	300	0,57	18261
50,7	50	200	0,49	13420
50,7	50	100	-	6545
50,7	50	75	-	5115
50,7	50	50	-	3624
50,7	50	25	-	2060
50,7	50	10	-	995
50,7	100	700	0,52	23643
69,1	50	900	0,54	29887
69,1	50	800	0,55	29401
69,1	50	600	0,48	23888

$T / ^\circ\text{C}$	$c_{\text{Ini}} / \text{mmol L}^{-1}$	$\nu_{\text{rep}} / \text{Hz}$	M_1/M_2	$k_p / \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
69,1	50	400	0,36	13931
69,1	50	200	-	7428
69,1	50	100	-	4427
69,1	50	50	-	2617
69,1	50	25	-	1533
69,1	100	800	0,54	29643

Tabelle 12.3: Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der PLP-SEC Experimente von FA-HPBCHC.

$T / ^\circ\text{C}$	$c_{\text{Ini}} / \text{mmol L}^{-1}$	$\nu_{\text{rep}} / \text{Hz}$	M_1/M_2	$k_p / \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
20,6	4	45	0,57	6448
20,6	4	50	0,54	6288
20,6	4	55	0,54	6184
20,6	15	55	0,53	6400
40,9	15	60	0,59	10660
40,9	15	70	0,57	10724
40,9	15	80	0,54	10688
40,9	15	100	0,49	10487
59,7	15	120	0,57	17690
59,7	15	140	0,53	1772
59,7	15	160	0,52	17946
59,7	4	120	0,57	17542
79,1	15	160	0,60	28263
79,1	15	200	0,53	26832
79,1	15	220	0,51	26199
79,1	15	160	0,59	26719
79,1	15	180	0,58	27500

12.3 Abkürzungsverzeichnis

A	präexponentieller Faktor
a	Mark–Houwink-Parameter
α	Koeffizient der Kettenlängenabhängigkeit
α_1	Koeffizient der Kettenlängenabhängigkeit im Langkettenbereich
α_s	Koeffizient der Kettenlängenabhängigkeit im Kurzkettenbereich
B	Magnetfeldstärke
CR	chemische Reaktion
BL-087	Nematischer Flüssigkristall von Merck KGaA
c_I	Initiatorkonzentration
c_M	Monomerkonzentration
c_M^0	Startmonomerkonzentration
$c_M(t)$	Monomerkonzentration zum Zeitpunkt t
c_r	Radikalkonzentration
c_R^0	Startradikalkonzentration
DMPA	2,2-Dimethoxy-2-phenyl-acetophenon
EHMA	Ethylhexylmethacrylat
ESR	Elektronen-Spin-Resonanz
E_A	Aktivierungsenergie
FT	Fourier-Transformation
f	Initiatoreffektivität
HTRL	<i>High-termination Rate Limit</i>
K	Mark–Houwink-Parameter

η	Viskosität
η_0	Viskosität bei 0 % Umsatz
η_r	relative Viskosität
IR	Infrarot
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
i, j	Polymerkettenlängen
i_c	<i>crossover</i> -Kettenlänge
k_{bb} Reaktion	Geschwindigkeitskoeffizient der <i>backbiting</i> -Reaktion
k_d	Zerfallsgeschwindigkeitskoeffizient des Initiators
k_i	Geschwindigkeitskoeffizient der ersten Monomeraddition nach dem Initiatorzerfall
k_p	k_p ohne diffusionskontrollierten Anteil
$k_{p,D}$	diffusionskontrollierter Anteil an k_p
k_t	Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient
$\langle k_t \rangle$	kettenlängengemittelter Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient
$k_t^{i,j}$	Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient zweier Radikale der Kettenlänge i und j
$k_t^{i,i}$	Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient zweier gleichlanger Radikale der Kettenlänge i
$k_t^{1,1}$	Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient zweier Radikale der Kettenlänge 1
k_{TD}	Anteil der Translationsdiffusion am Terminierungskoeffizienten
k_{SD}	Anteil der Segmentdiffusion am Terminierungskoeffizienten

k_{CR}	Anteil der chemischen Reaktion am Terminierungskoeffizienten
k_{RD}	Anteil der Reaktionsdiffusion am Terminierungskoeffizienten
k_{tr}	Geschwindigkeitskoeffizient der Transferreaktion
L_b	Polymerisationsgrad
l	Schichtlänge
LTRL	<i>Low-termination Rate Limit</i>
λ	Wellenlänge
m	Masse
MCR	<i>mid-chain radical</i>
\bar{M}_n	Zahlenmittel der Molmassenverteilung
\bar{M}_w	Gewichtsmittel der Molmassenverteilung
NIR	Nahinfrarot
N_A	Avogadro-Konstante
POI	<i>Point of inflection</i>
PLP-SEC	<i>Pulsed-Laser-Polymerization-Size Exclusion-Chromatography</i>
R-5011	Chiraler Dotierstoff von Merck KGaA
RAFT	<i>Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer</i>
RD	Reaktionsdiffusion
R	ideale Gaskonstante
®	<i>Registered Trade Mark</i>
ρ	Dichte
SD	Segmentdiffusion
SEC	<i>Size-Exclusion-Chromatography</i>
SP-PLP	Einzel puls-Pulslaser-Polymerisation

SP-PLP-ESR	Einzel puls-Puls laser-Polymerisation Kombination mit ESR-Spektroskopie	in
SPR	Sekundäres propagierendes Radikal	
Φ	Primärquantenausbeute	
TD	Translationsdiffusion	
T	absolute Temperatur	
UV	Ultraviolett	
V	Volumen	
ν_{rep}	Laserpulsfrequenz	
wt%	Gewichtsprozent	
X	Umsatz	

13. Literaturverzeichnis

- [1] W. J. HORN, A. SOEGANTO, F. M. SHAIKH, *AIAA Journal* **1989**, 27, 1399–1405.
- [2] O. F. Olaj, I. Bitai, *Angew. Makromol. Chemie* **1987**, 155, 177–190.
- [3] O. F. Olaj, I. Bitai, F. Hinkelmann, *Makromol. Chem.* **1987**, 188, 1689–1702.
- [4] M. Buback, R. G. Gilbert, R. A. Hutchinson, B. Klumperman, F.-D. Kuchta, B. G. Manders, K. F. O'Driscoll, G. T. Russell, J. Schweer, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, 196, 3267–3280.
- [5] S. Beuermann, M. Buback, T. P. Davis, R. G. Gilbert, R. A. Hutchinson, O. F. Olaj, G. T. Russell, J. Schweer, van Herk, Alex M., *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, 1545–1560.
- [6] S. Beuermann, M. Buback, T. P. Davis, R. G. Gilbert, R. A. Hutchinson, A. Kajiwarra, B. Klumperman, G. T. Russell, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 1355–1364.
- [7] C. Barner-Kowollik, S. Beuermann, M. Buback, P. Castignolles, B. Charleux, M. L. Coote, R. A. Hutchinson, T. Junkers, I. Lacík, G. T. Russell et al., *Polym. Chem.* **2014**, 5, 204–212.
- [8] J. M. Asua, S. Beuermann, M. Buback, P. Castignolles, B. Charleux, R. G. Gilbert, R. A. Hutchinson, J. R. Leiza, A. N. Nikitin, J.-P. Vairon et al., *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, 205, 2151–2160.
- [9] I. Lacík, S. Beuermann, M. Buback, *Macromolecules* **2003**, 36, 9355–9363.
- [10] I. Lacík, L. Učňová, S. Kukučková, M. Buback, P. Hesse, S. Beuermann, *Macromolecules* **2009**, 42, 7753–7761.

- [11] S. Beuermann, M. Buback, P. Hesse, F.-D. Kuchta, I. Lacík, van Herk, Alex M., *Pure and Applied Chemistry* **2007**, *79*, 1080.
- [12] P. Drawe, M. Buback, *Macromol. Theory Simul.* **2016**, *25*, 74–84.
- [13] M. Buback, M. Egorov, T. Junkers, E. Panchenko, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1004–1009.
- [14] M. Buback, M. Egorov, T. Junkers, E. Panchenko, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 333–341.
- [15] A. Kajiwara, K. Maeda, N. Kubo, M. Kamachi, *Macromolecules* **2003**, *36*, 526–528.
- [16] A. Kajiwara, *Macromol. Symp.* **2007**, *248*, 50–59.
- [17] J. Barth, M. Buback, P. Hesse, T. Sergeeva, *Macromolecules* **2010**, *43*, 4023–4031.
- [18] J. Barth, W. Meiser, M. Buback, *Macromolecules* **2012**, *45*, 1339–1345.
- [19] H. Kattner, M. Buback, *Macromolecules* **2015**, *48*, 7410–7419.
- [20] E. M. Barrall, II, J. F. Johnson, *Journal of Macromolecular Science, Part C* **1979**, *17*, 137–170.
- [21] H. Kikuchi, M. Yokota, Y. Hisakado, H. Yang, T. Kajiyama, *Nat Mater* **2002**, *1*, 64–68.
- [22] S. G. Kim, S. M. Kim, Y. S. Kim, H. K. Lee, S. H. Lee, G.-D. Lee, J.-J. Lyu, K. H. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 261910.
- [23] S. M. Kim, Y. in Cho, W. I. Kim, K.-U. Jeong, S. H. Lee, G.-D. Lee, J. Son, J.-J. Lyu, K. H. Kim, *Japanese Journal of Applied Physics* **2009**, *48*, 32405.
- [24] T. Iwata, K. Suzuki, N. Amaya, H. Higuchi, H. Masunaga, S. Sasaki, H. Kikuchi, *Macromolecules* **2009**, *42*, 2002–2008.
- [25] C. A. Guymon, *Science* **1997**, *275*, 57–59.
- [26] C. A. Guymon, C. N. Bowman, *Macromolecules* **1997**, *30*, 5271–5278.
- [27] C. A. Guymon, C. N. Bowman, *Macromolecules* **1997**, *30*, 1594–1600.
- [28] M. Buback, R. G. Gilbert, G. T. Russell, D. J. T. Hill, G. Moad, K. F. O'Driscoll, J. Shen, M. A. Winnik, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1992**, *30*, 851–863.
- [29] M. Buback, *Makromol. Chem.* **1990**, *191*, 1575–1587.
- [30] M. v. Smoluchowski, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1918**, *92U*.

- [31] T. G. Carswell, D.J.T. Hill, D. I. Londero, J. H. O'Donnell, P. J. Pomery, C. L. Winzor, *Polymer* **1992**, *33*, 137–140.
- [32] H. Yamazoe, P. B. Zetterlund, B. Yamada, D. J. T. Hill, P. J. Pomery, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 824–829.
- [33] D. S. Achilias, *Macromol. Theory Simul.* **2007**, *16*, 319–347.
- [34] H. Kattner, M. Buback, *Macromolecules* **2015**, *48*, 309–315.
- [35] M. Buback, F.-D. Kuchta, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 1455–1480.
- [36] S. W. Benson, A. M. North, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 935–940.
- [37] Pascal Hesse, *Dissertation*, Georg-August-Universität, Göttingen, **2008**.
- [38] V. E. Trommsdorff, H. Köhle, P. Lagally, *Makromol. Chem.* **1948**, *1*, 169–198.
- [39] Willemse, Robin X. E., B. B. P. Staal, van Herk, Alex M., S. C. J. Pierik, B. Klumperman, *Macromolecules* **2003**, *36*, 9797–9803.
- [40] O. F. Olaj, P. Vana, M. Zoder, A. Kornherr, G. Zifferer, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 913–920.
- [41] J. P.A. Heuts, G. T. Russell, *European Polymer Journal* **2006**, *42*, 3–20.
- [42] G. B. Smith, G. T. Russell, J. P.A. Heuts, *Macromol. Theory Simul.* **2003**, *12*, 299–314.
- [43] J. Barth, M. Buback, *Macromolecules* **2011**, *44*, 1292–1297.
- [44] M. Buback, M. Egorov, T. Junkers, E. Panchenko, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1004–1009.
- [45] Nicolai Sörensen, *Dissertation*, Georg-August-Universität, Göttingen, **2015**.
- [46] G. T. Russell, R. G. Gilbert, D. H. Napper, *Macromolecules* **1993**, *26*, 3538–3552.
- [47] D. Cuccato, E. Mavroudakos, M. Dossi, D. Moscatelli, *Macromol. Theory Simul.* **2013**, *22*, 127–135.
- [48] X. Yu, L. J. Broadbelt, *Macromol. Theory Simul.* **2012**, *21*, 461–469.
- [49] T. Junkers, C. Barner-Kowollik, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2008**, *46*, 7585–7605.
- [50] A. N. Nikitin, R. A. Hutchinson, *Macromolecules* **2005**, *38*, 1581–1590.
- [51] A. N. Nikitin, R. A. Hutchinson, *Macromol. Theory Simul.* **2006**, *15*, 128–136.

- [52] A. N. Nikitin, R. A. Hutchinson, *Macromolecular rapid communications* **2009**, *30*, 1981–1988.
- [53] A. N. Nikitin, R. A. Hutchinson, G. A. Kalfas, J. R. Richards, C. Bruni, *Macromol. Theory Simul.* **2009**, *18*, 247–258.
- [54] S. Beuermann, M. Buback, *Progress in Polymer Science* **2002**, *27*, 191–254.
- [55] S. Beuermann, *Macromolecules* **2002**, *35*, 9300–9305.
- [56] B. Dervaux, T. Junkers, M. Schneider-Baumann, F. E. Du Prez, C. Barner-Kowollik, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2009**, *47*, 6641–6654.
- [57] T. Junkers, M. Schneider-Baumann, S. S. P. Koo, P. Castignolles, C. Barner-Kowollik, *Macromolecules* **2010**, *43*, 10427–10434.
- [58] Z. Grubisic, P. Rempp, H. Benoit, *J. Polym. Sci. B Polym. Lett.* **1967**, *5*, 753–759.
- [59] M. Buback, E. Müller, G. T. Russell, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 3222–3230.
- [60] G. B. Smith, G. T. Russell, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2005**, *219*, 295–323.
- [61] D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data*, 76. Aufl., CRC Press, [S.l.], **1997**.
- [62] B. Otazaghine, B. Boutevin, P. Lacroix-Desmazes, *Macromolecules* **2002**, *35*, 7634–7641.
- [63] Y. Luo, A.-N. Wang, X. Gao, *Soft Matter* **2012**, *8*, 1824–1830.
- [64] B. Hojjati, P. A. Charpentier, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2008**, *46*, 3926–3937.
- [65] G. Moad, Y. K. Chong, A. Postma, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Polymer* **2005**, *46*, 8458–8468.
- [66] J. T. Lai, D. Filla, R. Shea, *Macromolecules* **2002**, *35*, 6754–6756.
- [67] D.-i. Choi, E. H. Yeom, M. Park, J. K. Kim, B. C. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *93*, 2082–2089.
- [68] J.-M. Cracowski, V. Montembault, D. Bosc, B. Améduri, F. Odobel, L. Fontaine, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2009**, *47*, 1403–1411.
- [69] K. Skrabania, A. Miasnikova, A. M. Bivigou-Koumba, D. Zehm, A. Laschewsky, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2074.
- [70] J. Brandrup, *Polymer handbook*, 4. Aufl., Wiley, New York [u.a.], **1999**.

- [71] N. V. Tsarevsky, B. S. Sumerlin, *Fundamentals of Controlled/Living Radical Polymerization*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2013**.
- [72] S. Beuermann, D. A. Paquet, J. H. McMinn, R. A. Hutchinson, *Macromolecules* **1996**, *29*, 4206–4215.
- [73] van Herk, Alex M., *J. Chem. Educ.* **1995**, *72*, 138.
- [74] A. P. Haehnel, M. Schneider-Baumann, K. U. Hildebrandt, A. M. Misske, C. Barner-Kowollik, *Macromolecules* **2013**, *46*, 15–28.
- [75] G. E. Roberts, T. P. Davis, J. P. A. Heuts, G. E. Ball, *Macromolecules* **2002**, *35*, 9954–9963.
- [76] S. Beuermann, *Pure and Applied Chemistry* **2003**, *75*, 1091.
- [77] R. A. Hutchinson, S. Beuermann, D. A. Paquet, J. H. McMinn, C. Jackson, *Macromolecules* **1998**, *31*, 1542–1547.
- [78] R. A. Hutchinson, S. Beuermann, D. A. Paquet, J. H. McMinn, *Macromolecules* **1997**, *30*, 3490–3493.
- [79] S. Beuermann, M. Buback, P. Hesse, I. Lacík, *Macromolecules* **2006**, *39*, 184–193.
- [80] N. M. Ahmad, F. Heatley, P. A. Lovell, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2822–2827.
- [81] A. P. Haehnel, M. Schneider-Baumann, L. Arens, A. M. Misske, F. Fleischhaker, C. Barner-Kowollik, *Macromolecules* **2014**, *47*, 3483–3496.
- [82] R. X. E. Willemse, A. M. van Herk, *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211*, 539–545.
- [83] M. Buback, C. H. Kurz, C. Schmaltz, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1721–1727.
- [84] J. P. A. Heuts, R. G. Gilbert, L. Radom, *Macromolecules* **1995**, *28*, 8771–8781.
- [85] A. N. Nikitin, R. A. Hutchinson, M. Buback, P. Hesse, *Macromolecules* **2007**, *40*, 8631–8641.
- [86] B. Wenn, T. Junkers, *Macromolecular rapid communications* **2016**, *37*, 781–787.
- [87] J. Barth, M. Buback, P. Hesse, T. Sergeeva, *Macromolecular rapid communications* **2009**, *30*, 1969–1974.
- [88] H. Kattner, M. Buback, *Macromolecular rapid communications* **2015**, *36*, 2186–2191.

- [89] A. Kajiwara, A. K. Nanda, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1378–1385.
- [90] A. Kajiwara, M. Kamachi in *ACS Symposium Series, Vol. 854* (Hrsg.: K. Matyjaszewski), American Chemical Society, Washington, DC, **2003**.
- [91] M. Azukizawa, B. Yamada, D. J. T. Hill, P. J. Pomery, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 774–781.
- [92] B. Yamada, M. Azukizawa, H. Yamazoe, D. J. T. Hill, P. J. Pomery, *Polymer* **2000**, *41*, 5611–5618.
- [93] E. Sato, T. Emoto, P. B. Zetterlund, B. Yamada, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 1829–1839.
- [94] M. Buback, P. Hesse, T. Junkers, T. Sergeeva, T. Theis, *Macromolecules* **2008**, *41*, 288–291.
- [95] L. S. Boguslavskaya, I. Y. Panteleeva, T. V. Morozova, A. V. Kartashov, N. N. Chuvatkin, *Russ. Chem. Rev.* **1990**, *59*, 906.
- [96] B. Yamada, T. Kontani, M. Yoshioka, T. Otsu, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1984**, *22*, 2381–2393.
- [97] R. W. Fessenden, R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 2704–2712.
- [98] P. J. Krusic, R. C. Bingham, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 230–232.
- [99] T. Junkers, D. Voll, C. Barner-Kowollik **2009**, *9*.
- [100] M. Ueda, S. Shouji, T. Ogata, M. Kamachi, C. U. Pittman, *Macromolecules* **1984**, *17*, 2800–2804.
- [101] S. Kobatake, B. Yamada, *Polym J* **1996**, *28*, 535–542.
- [102] J. Penelle, J. Collot, G. Rufflard, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1993**, *31*, 2407–2412.
- [103] M. Kamachi, A. Kajiwara, *Macromolecules* **1996**, *29*, 2378–2382.
- [104] M. P. Tonge, A. Kajiwara, M. Kamachi, R. G. Gilbert, *Polymer* **1998**, *39*, 2305–2313.
- [105] M. Kamachi in *Polymer Physics*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1987**.
- [106] L. Hermosilla, P. Calle, C. Sieiro, N. García, P. Tiemblo, J. Guzmán, *Chemical Physics* **2007**, *340*, 237–244.
- [107] H. Kattner, P. Drawe, M. Buback, *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, *216*, 1737–1745.
- [108] L. E. Redington, *J. Polym. Sci.* **1948**, *3*, 503–517.

- [109] J. Barth, M. Buback, *Macromolecular Reaction Engineering* **2010**, *4*, 288–301.
- [110] R. A. Hutchinson, S. Beuermann, D. A. Paquet, J. H. McMinn, *Macromolecules* **1997**, *30*, 3490–3493.
- [111] J. Barth, M. Buback, P. Hesse, T. Sergeeva, *Macromolecules* **2009**, *42*, 481–488.
- [112] H. Tanaka, K. Kuwata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 2451–2455.
- [113] M. I. Boamfa, S. V. Lazarenko, E. C. M. Vermolen, A. Kirilyuk, T. Rasing, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 610–614.
- [114] H.R. Falle, G.R. Luckhurst, *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1970**, *3*, 161–199.
- [115] O. H. Griffith, D. W. Cornell, H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 2909–2910.
- [116] J. Barth, M. Buback, P. Hesse, T. Sergeeva, *Macromolecules* **2009**, *42*, 481–488.
- [117] M. Buback, E. Müller, G. T. Russell, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 3222–3230.
- [118] H. Kattner, M. Buback, *Macromolecules* **2015**, *48*, 309–315.
- [119] J. Barth, M. Buback, P. Hesse, T. Sergeeva, *Macromolecular rapid communications* **2009**, *30*, 1969–1974.
- [120] J. Barth, M. Buback, G. T. Russell, S. Smolne, *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212*, 1366–1378.
- [121] B. Friedman, B. O'Shaughnessy, *Macromolecules* **1993**, *26*, 5726–5739.
- [122] J. Barth, M. Buback, *Macromolecular rapid communications* **2009**, *30*, 1805–1811.
- [123] M. Strukelj, J. M. G. Martinho, M. A. Winnik, R. P. Quirk, *Macromolecules* **1991**, *24*, 2488–2492.
- [124] A. R. Khokhlov, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1981**, *2*, 633–636.
- [125] G. Johnston-Hall, A. Theis, M. J. Monteiro, T. P. Davis, M. H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 2047–2053.
- [126] S. Smolne, S. Weber, M. Buback, *Macromol. Chem. Phys.* **2016**, *217*, 2391–2401.
- [127] H. Hervet, W. Urbach, F. Rondelez, *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 2725.

- [128] T. Turiv, I. Lazo, A. Brodin, B. I. Lev, V. Reiffenrath, V. G. Nazarenko, O. D. Lavrentovich, *Science* **2013**, *342*, 1351–1354.
- [129] C. Gähwiller, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2007**, *20*, 301–318.
- [130] K.-S. CHU, D. S. MOROI, *J. Phys. Colloques* **1975**, *36*, C1-99-C1-101.
- [131] W. Franklin, *Phys. Rev. A* **1975**, *11*, 2156–2164.
- [132] J. A. Murphy, J. W. Doane, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2007**, *13*, 93–95.
- [133] H. Hakemi, M. M. Labes, *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 3708.
- [134] J. Barth, M. Buback, *Macromolecular rapid communications* **2009**, *30*, 1805–1811.
- [135] Kim, Cho, Palffy-Muhoray, Kyu, *Physical review letters* **1993**, *71*, 2232–2235.
- [136] D.-K. Yang, L.-C. Chien, J. W. Doane, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *60*, 3102.

Danksagung

Mein besonderer und herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. Philipp Vana, MBA für das anspruchsvolle Thema und die Unterstützung im Laufe der Jahre. Ich bin überzeugt, dass mich die Zeit in der Abteilung Makromolekulare Chemie in meiner persönlichen und fachlichen Entwicklung enorm vorangetrieben hat.

Ich möchte herzlich Herrn Prof. Dr. Martin Suhm für die Übernahme des Koreferats danken.

Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Ricardo Mata, Prof. Dr. Dietmar Stalke, PD Dr. Thomas Zeuch und Dr. Florian Ehlers für die Teilnahme am Prüfungskomitee.

I want to thank Dr. Atsushi Kajiwara for taking me into his group in Nara, Japan and teaching me a lot about ESR. I really enjoyed visiting your beautiful home country!

Special thanks to Dr. David Wilkes at Merck KGaA for all the great discussions and the possibilities to present my work.

Ich möchte in einem Zug all den Mitarbeitern der Arbeitsgruppen Vana und Buback für die großartige Arbeitsatmosphäre danken. Ich kann hier nicht ausreichend erwähnen was mir die Freundschaft mit jedem einzelnen von euch bedeutet.

Biografie des Autors

Alex Groschopp geboren am 07.02.1989 in Buenos Aires, Argentinien
Deutsche Staatsangehörigkeit

- 11/2014 – 02/2018 **Georg-August-Universität Göttingen**
Institut für Physikalische Chemie
Abteilung Makromolekulare Chemie
Promotion, Chemie
„Kinetik der radikalischen Polymerisation von Monomeren mit mesogener Seitengruppe in isotroper und anisotroper Lösung“
Betreuer: Prof. Dr. Philipp Vana, MBA
- 05/2017 – 07/2017 **Nara University of Education, Japan**
Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Atsushi Kajiwara
Forschungsaufenthalt
- 09/2012 – 10/2014 **Technische Universität Braunschweig**
Master of Science, Chemie
Masterarbeit: „Anbindung von Polymeren mit Aminogruppen an Elektroden für Mikrobielle Brennstoffzellen“
Betreuer: Prof. Dr. Menzel
Abschlussnote: 1,2
- 09/2009 – 08/2012 **Technische Universität Braunschweig**
Bachelor of Science, Chemie
Masterarbeit: „Die Synthese enantiomerenreiner α -Methylcarbonsäuren durch Enolat-Alkylierung“
Betreuer: Prof. Dr. Schulz
Abschlussnote: 1,3
- 04/2002 – 08/2008 **Gymnasium Fallersleben**
Abitur
Abschlussnote: 1,7

