

4) Polymerarchitekturen

Dr. Matthias Hartlieb

mhartlieb@uni-potsdam.de




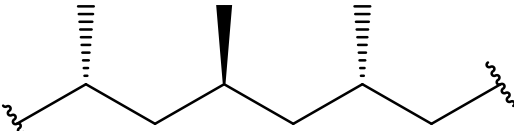
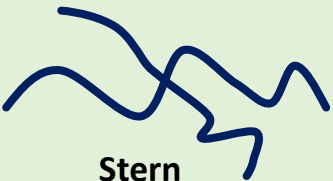


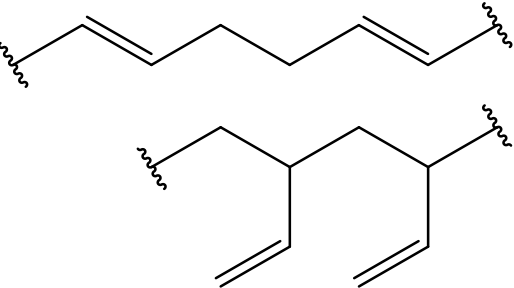
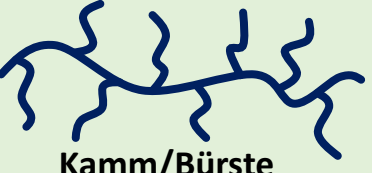


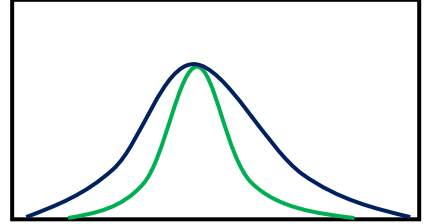



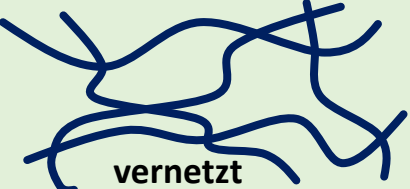

Lernziele

- verschiedene **Methoden** kennen **Stern-, Bürsten-,** oder **hyperverzweigte** Polymere **herzustellen** und ableiten können welche **Polymerisationsmethoden** besser oder schlechter für die jeweilige Zielstruktur geeignet sind
- die besonderen **Strukturparameter** der jeweiligen Struktur kennen, in der Lage sein, Strategien vorzuschlagen wie man diese gezielt **variieren** kann
- Strategien zur Anbindung von **Polymeren an Oberflächen** kennen und bewerten können, Methoden zu deren Analyse und **Anwendungsfelder** kennen

Inhalte

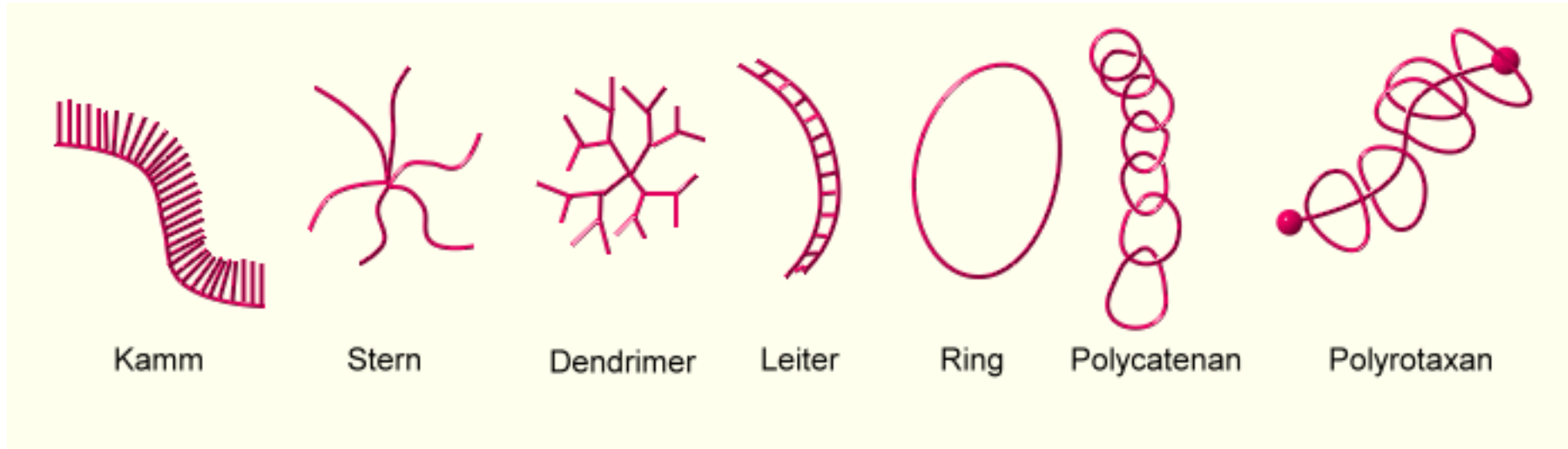
- Überblick Polymerarchitektur
- Stern Copolymere
 - Divergente Synthese
 - Konvergente Synthese
 - Eigenschaften, Anwendung
 - Übung
- (Hyper)verzweigte Polymer
 - Synthese
 - Übung
- Kamm/Pfropf Copolymere
- Polymer auf Oberflächen

Polymerarchitektur

Topologie	Zusammensetzung	Funktionalität	Mikrostruktur
 <p>Linear</p>	 <p>Homopolymer</p>	 <p>Endfunktionalisierung</p>	 <p>Taktizität</p>
 <p>Stern</p>	 <p>Statistisches/random Copolymer</p>	 <p>Bis-funktional</p>	 <p>Strukturisomere</p>
 <p>Kamm/Bürste</p>	 <p>Gradienten Copolymer</p>	 <p>Hetero Bis-funktional</p>	 <p>Molmassenverteilung</p>
 <p>(hyper-) Verzweigt</p>	 <p>Alternierendes Copolymer</p>	 <p>Seitenkette</p>	
 <p>vernetzt</p>	 <p>Blockcopolymer</p>		

Polymereigenschaften

Topologie



Kamm

Stern

Dendrimer

Leiter

Ring

Polycatenan

Polyrotaxan

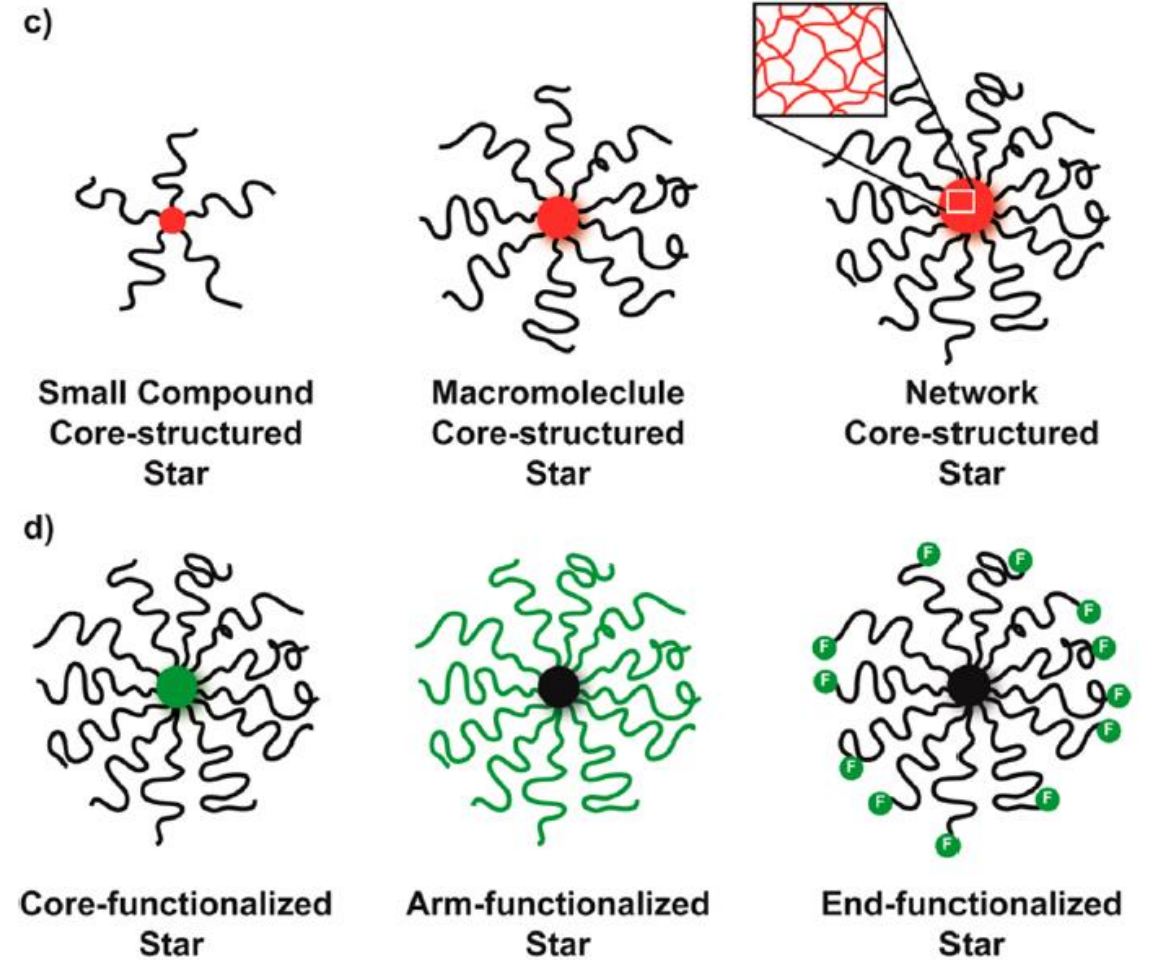
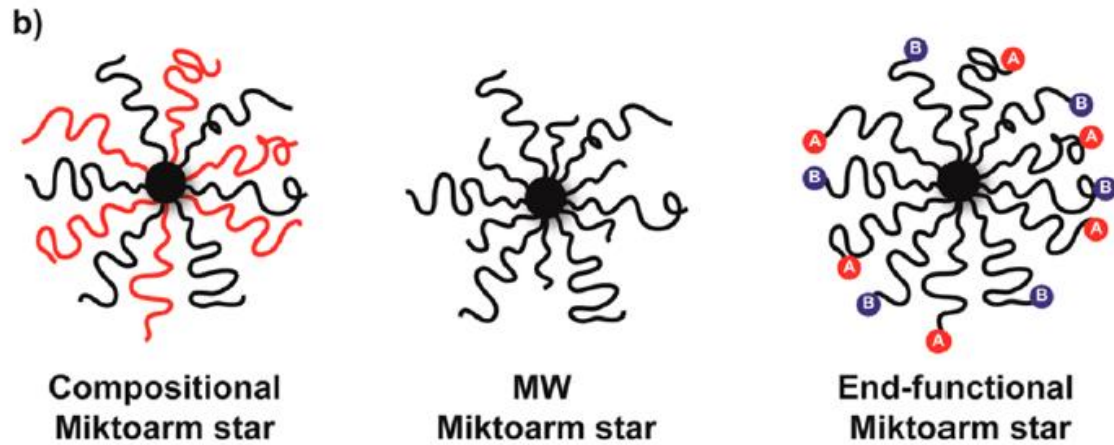
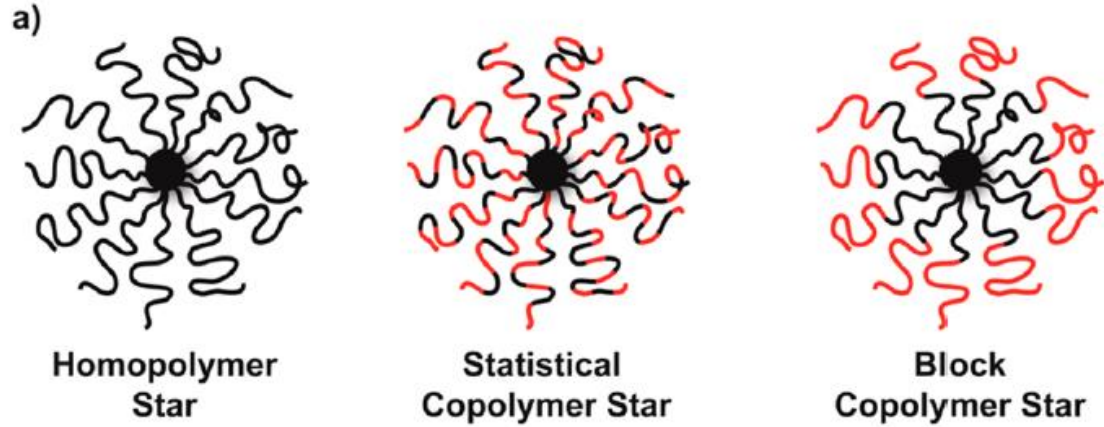
Teil der VL

eher Spezialfälle

Inhalte

- Überblick Polymerarchitektur
- Stern Copolymere
 - Divergente Synthese
 - Konvergente Synthese
 - Eigenschaften, Anwendung
 - Übung
- (Hyper)verzweigte Polymer
 - Synthese
 - Übung
- Kamm/Pfropf Copolymere
- Polymer auf Oberflächen

Sternförmige (Co)Polymere



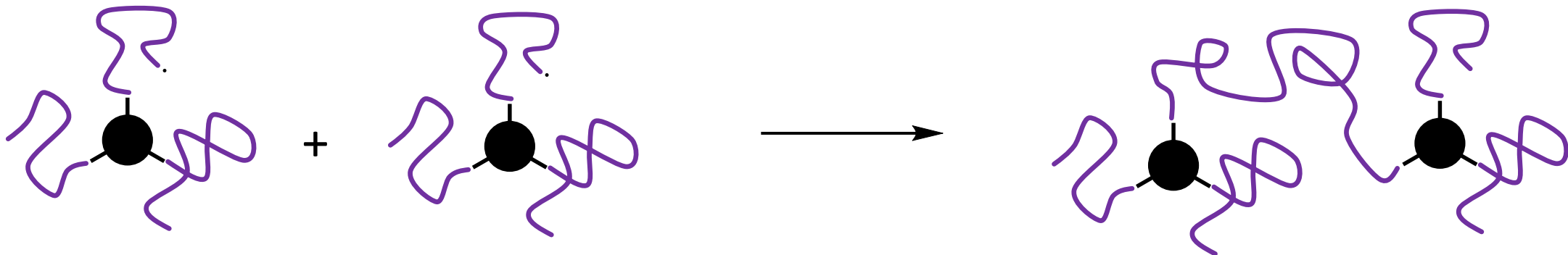
Sternförmige (Co)Polymere: Synthese Divergent II

Vorteile:

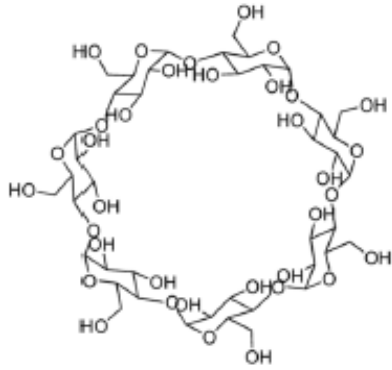
- Kaum lineare Ketten als Nebenprodukt
- Sterische Hinderung weniger problematisch

Nachteile:

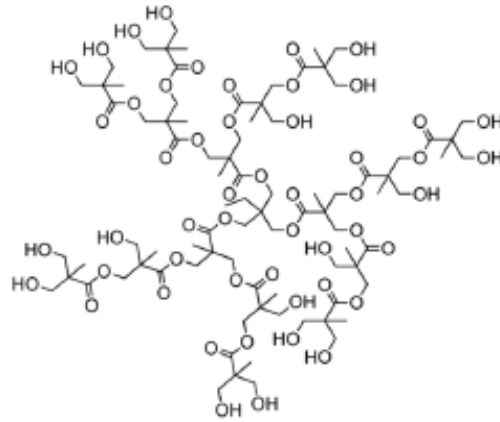
- Initiator-synthese
- Erschwerte Analyse (üblw. Nur lineare SEC Standards)
- Hohe Initiator-effizienz notwendig
- Anzahl der Arme begrenzt
- Stern-Stern Kopplungsprodukte als Nebenprodukt (vor allem bei Radikalik)



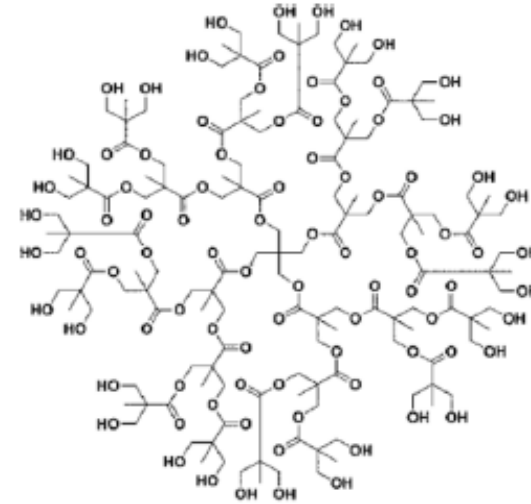
Beispiele für funktionale Kern-Initiatoren



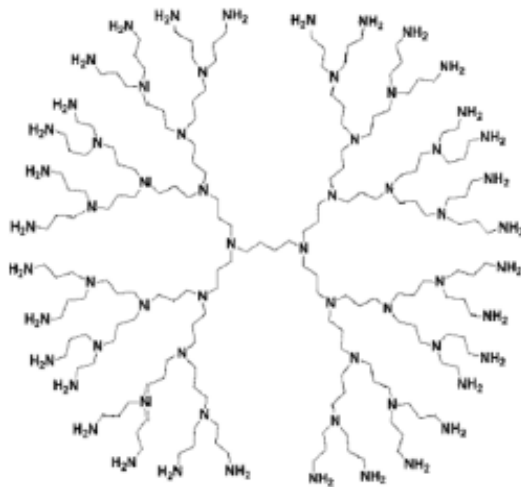
I2.1



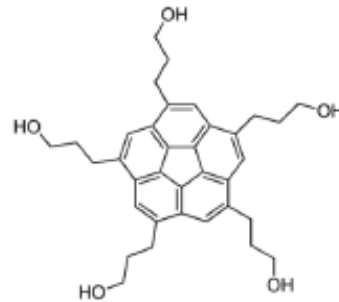
I2.2



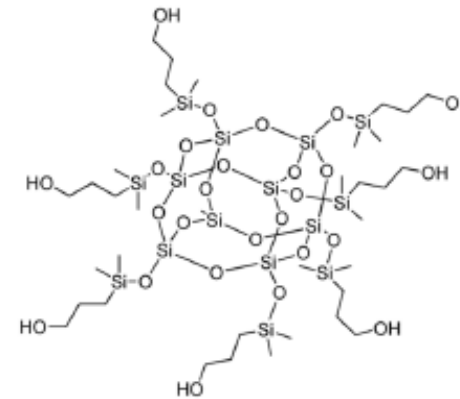
I2.3



I2.4



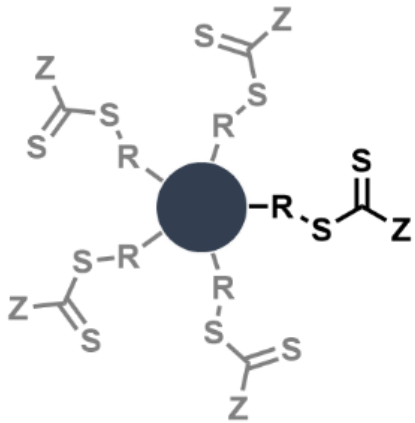
I2.5



I2.6

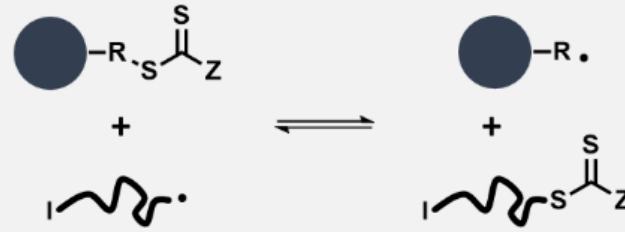
Grafting-from: RAFT als Spezialfall

R-Group Approach

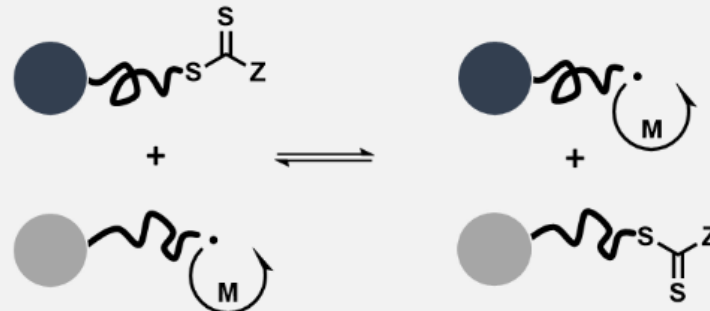


Chain Transfer Agent

RAFT Pre-equilibrium



RAFT Main-equilibrium



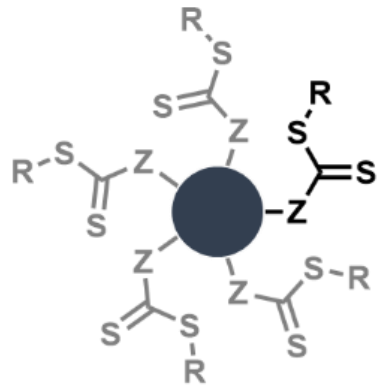
Termination



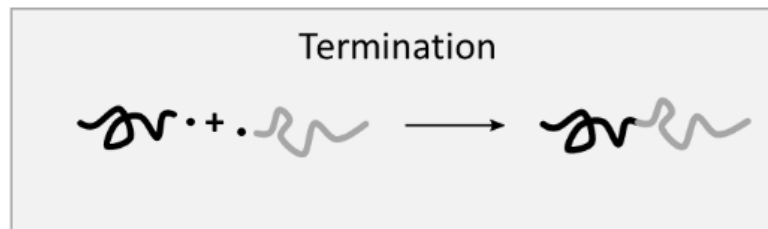
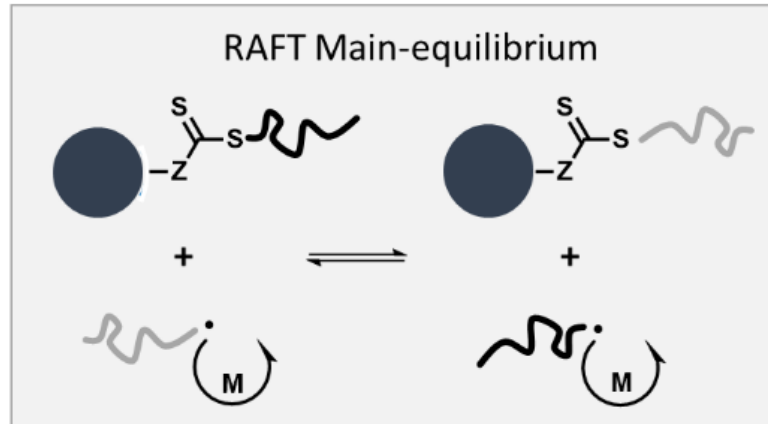
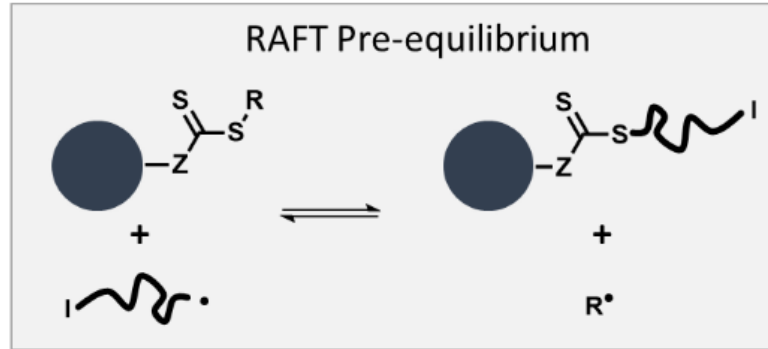
- Radikal am Kern
- Höhere Wahrscheinlichkeit für Stern-Stern-Kopplung
- Konzentration sowie Umsatz begrenzt
- Nebenprodukte haben hohes Molekulargewicht

Grafting-from: RAFT als Spezialfall

Z-Group Approach



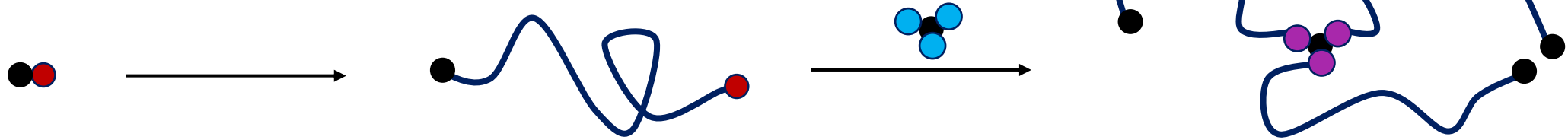
Chain Transfer Agent



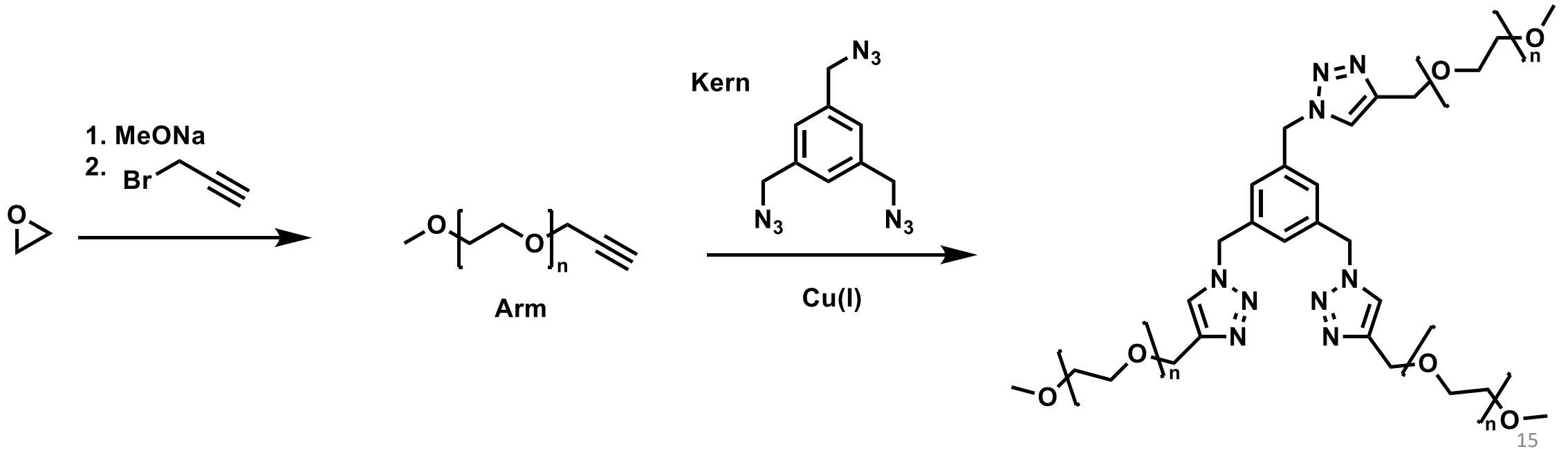
- Radikal an der wachsenden Kette in Lösung
- geringe Wahrscheinlichkeit für Stern-Stern-Kopplung
- Nebenprodukte haben niedriges Molekulargewicht
- Aktive Kette muss zum Kettentransfer zum Kern (schwierig durch Sterik)
- Molmasse und Anzahl der Arme begrenzt

Konvergente Synthese von Stern-Polymeren I

- A) durch Konjugation (grafting-to)

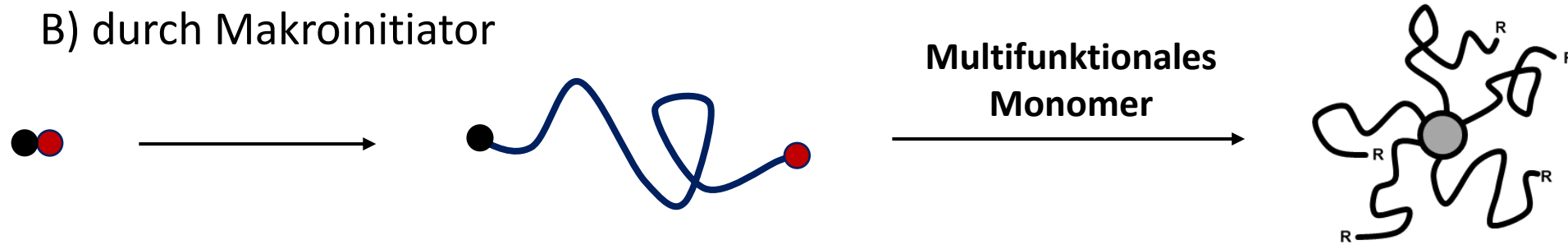


- Beispiel: Anionische Polymerisation

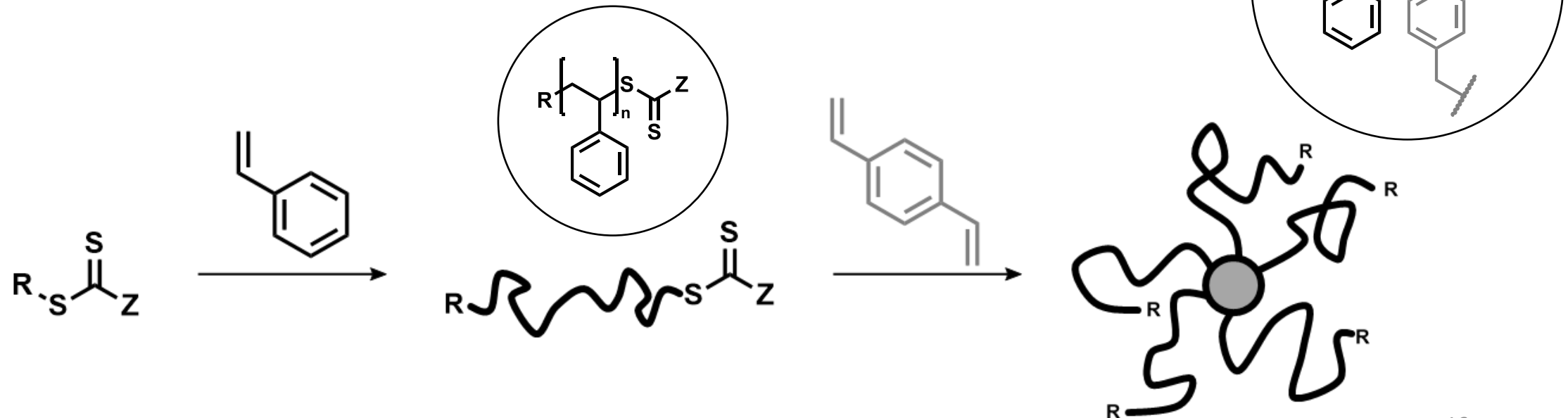


Konvergente Synthese von Stern-Polymeren II

- B) durch Makroinitiator

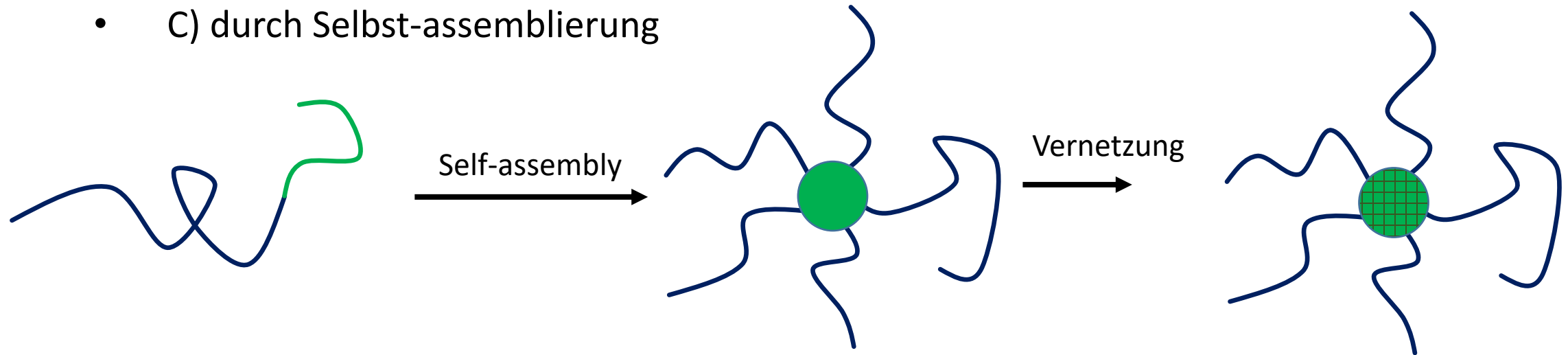


- Beispiel: RAFT-Polymerisation

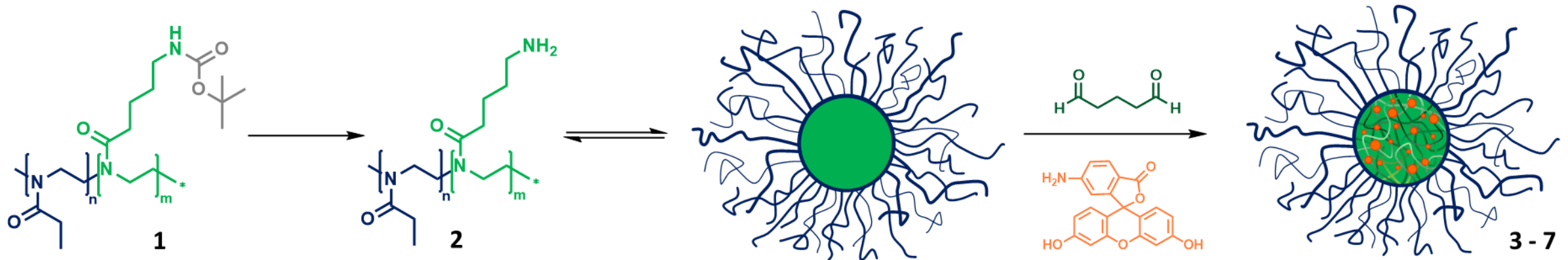


Konvergente Synthese von Stern-Polymeren III

- C) durch Selbst-assemblierung



- Bsp.: kationische Ringöffnungspolymerisation



Konvergente Synthese von Stern-Polymeren IV


Vorteile:

- Arme einzeln analysierbar
- Kopplung/Vernetzen zwischen Sternen unwahrscheinlich

Nachteile:

- Sterische Hinderung bei Konjugation
- Meistens verbleiben lineare Arme nach Reaktion und müssen abgetrennt werden
- Anzahl der Arme pro Stern Polymer schwer zu kontrollieren (vor allem bei Makromonomer und Selbst-assemblierung)
- **Wahl der Methode hängt stark von der Zielstruktur und der Polymerisationsmethode ab**

Eigenschaften von Stern-Copolymeren

- R_H/R_G
 - Viskosität
 - Schmelztemperatur T
 - Kristallisationstemperatur T_c
 - Kristallisationsgrad
- 
- Kleiner als bei lineare Äquivalenten
- Anwendungen:
 - Viskositätsverbesserung in Lacken
 - Schmierstoff in Motorölen (Kettenbruch weniger Einfluss auf Viskosität)
 - Thermoplastische Elastomere
 - BSp.: Styrolux (BASF)
 - Poly(Styren)-b-Poly(Butadien)-b-Poly(styren)
 - Kopplung des Kettenendes (Anionik) an epoxidierte Fettsäuren

Übung: Synthesevorschlag

- Welche Komponenten braucht man? In welcher Reihenfolge?
- Was ist zu beachten (Reaktionsbedingungen, Reaktionsführung,..) damit das Produkt definiert ist?
- Was muss eventuell abgetrennt werden?

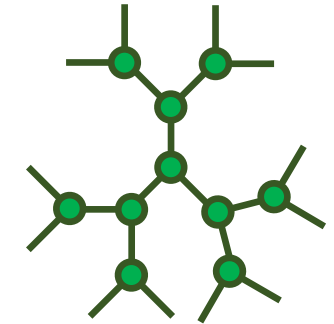
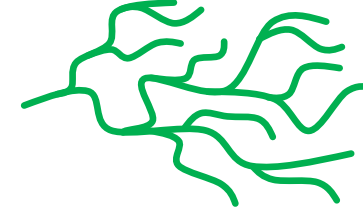
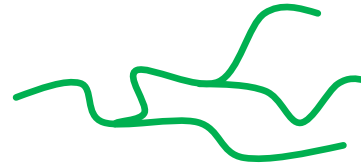
A) Polystyrol Stern, RAFT, 4 Arme, divergent

B) Poly(ethyl oxazolin) Stern, 3 Arme, konvergent

Inhalte

- Überblick Polymerarchitektur
- Stern Copolymere
 - Divergente Synthese
 - Konvergente Synthese
 - Eigenschaften, Anwendung
 - Übung
- (Hyper)verzweigte Polymer
 - Synthese
 - Übung
- Kamm/Pfropf Copolymere
- Polymer auf Oberflächen

(Hyper)-Verzweigte Polymere



Polymer Architektur

Linear

Verzweigt

Hyper-Verzweigt

Dendrimer

Grad der Verzweigung

0

~ 0,1 - 0,3

~0,4 – 0,9

1

Viskosität in Lösung

hoch

niedrig

sehr niedrig

Löslichkeit

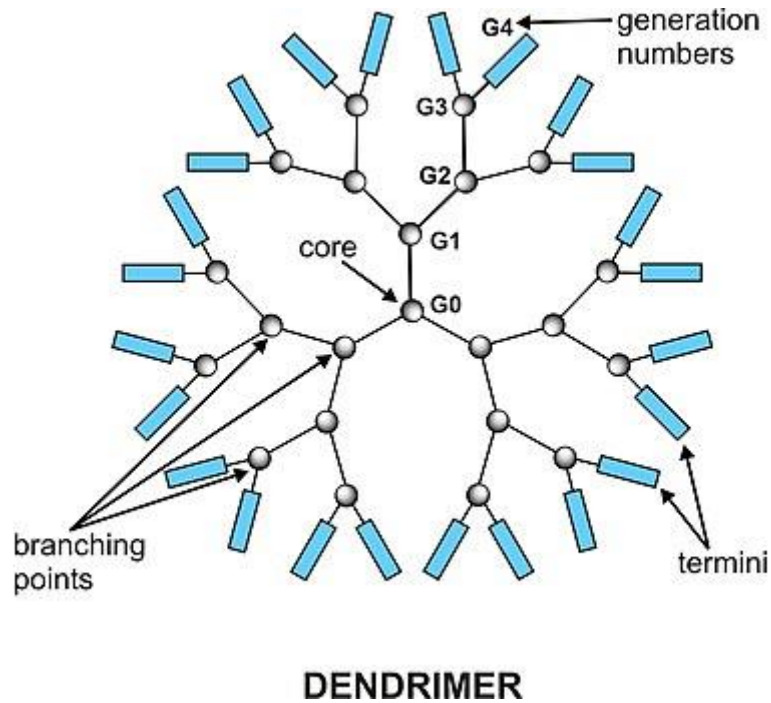
niedrig

höher

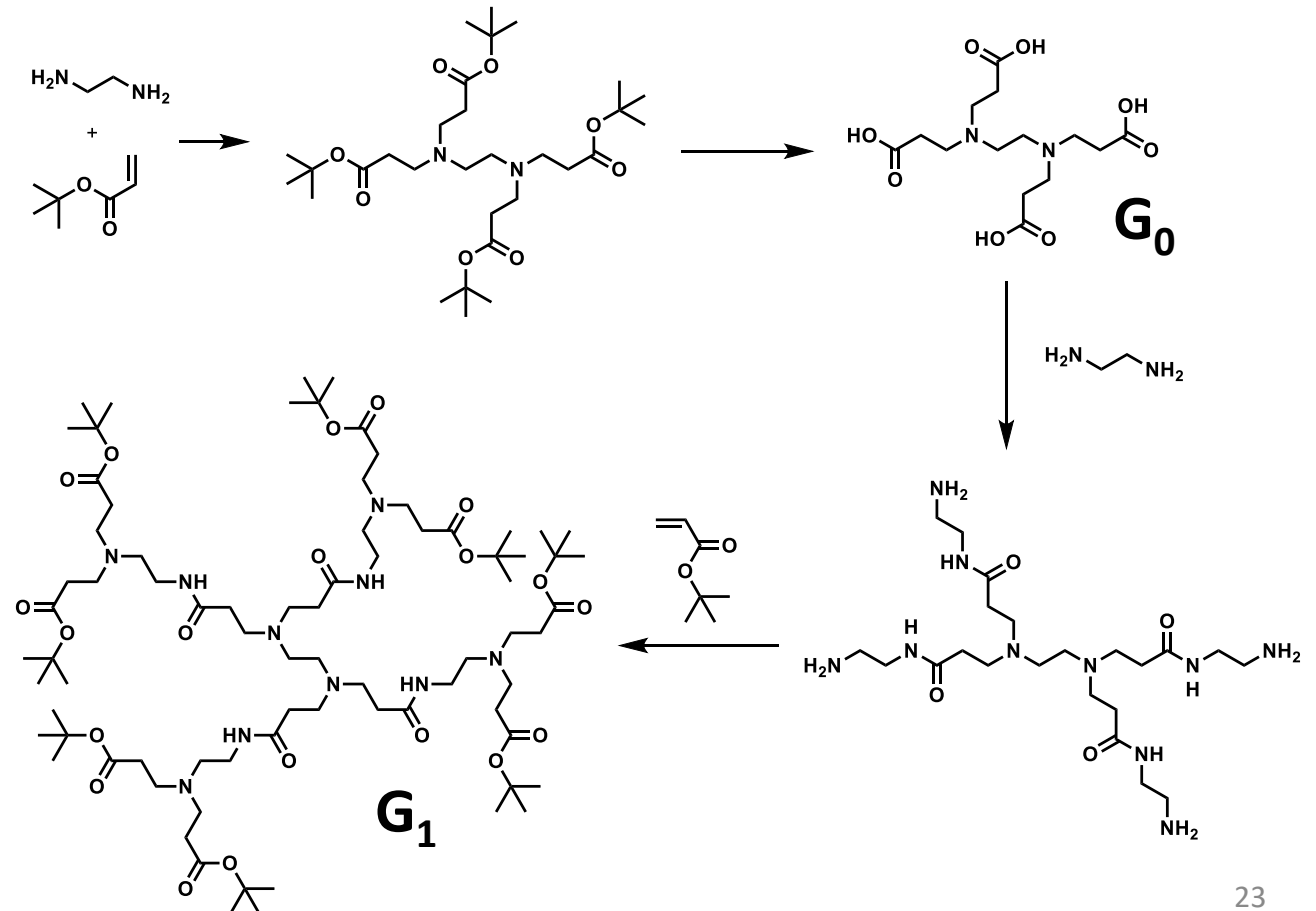
hoch

Dendrimere

- Perfekte Struktur
- Aufreinigung zwischen einzelnen Generationen notwendig



Beispiel: Poly(amidoamin) (PANAM) Dendrimere



Grad der Verzweigung

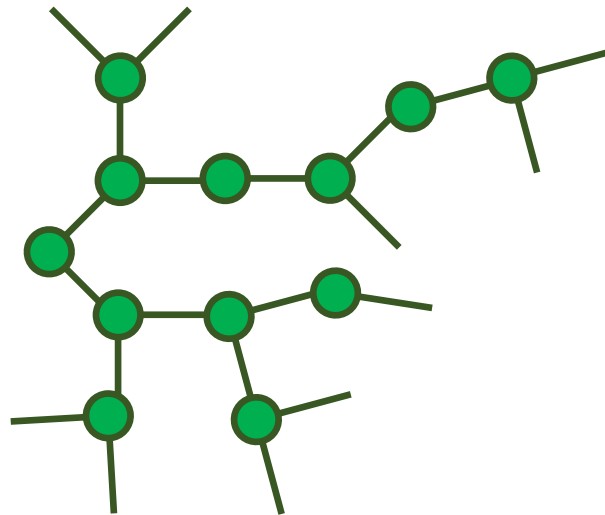
- Degree of Branching

$$DB = \frac{D+T}{D+T+L}$$

D – dendritic (verzweigt)

L – linear

T – terminal (endgruppe)



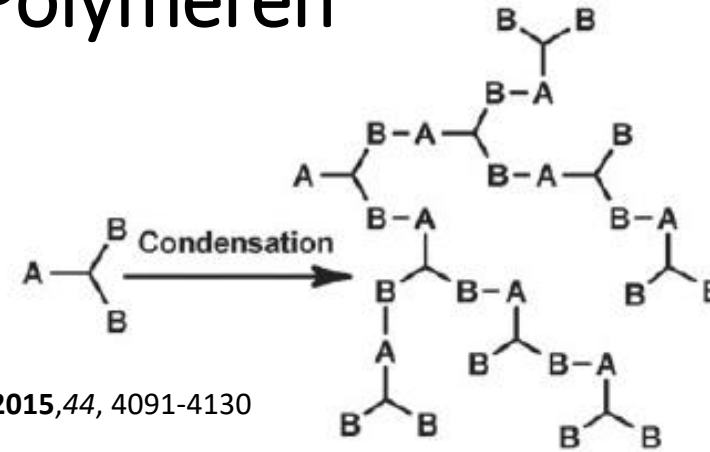
D =

L =

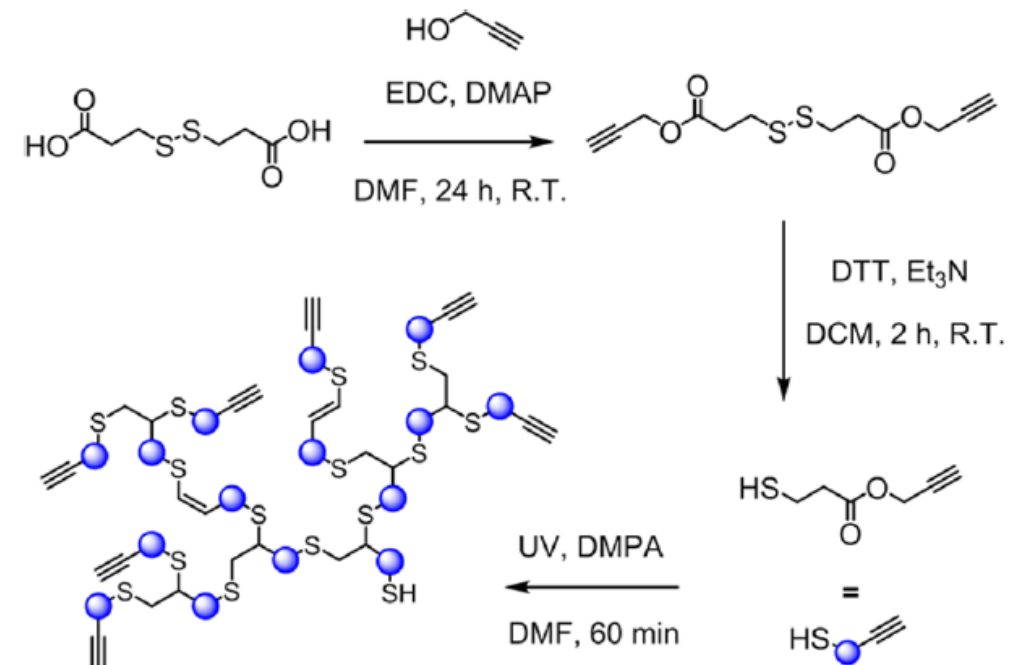
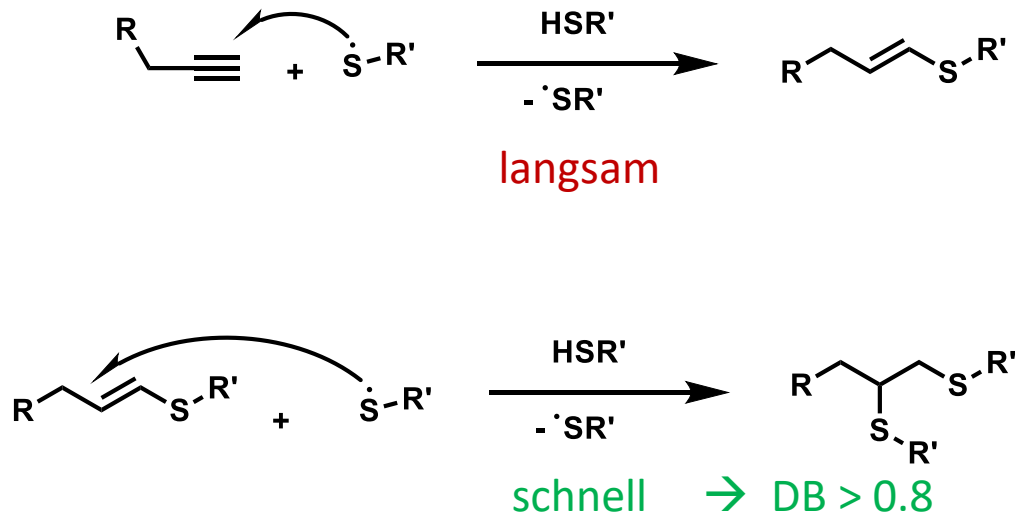
T =

Synthese von (hyper)-verzweigten Polymeren

- A) Durch Stufenwachstum (AB_x -Monomere)

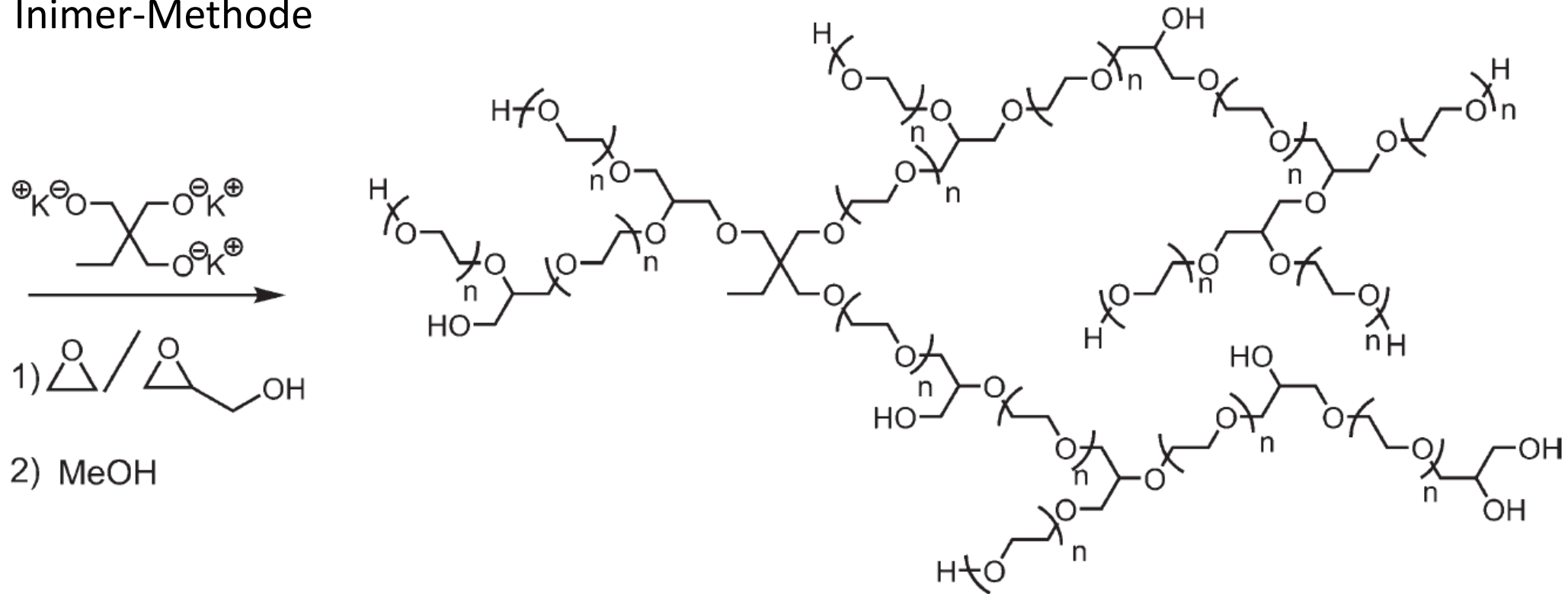


- Bsp.: Durch „Thiol-yne“ Reaktionen

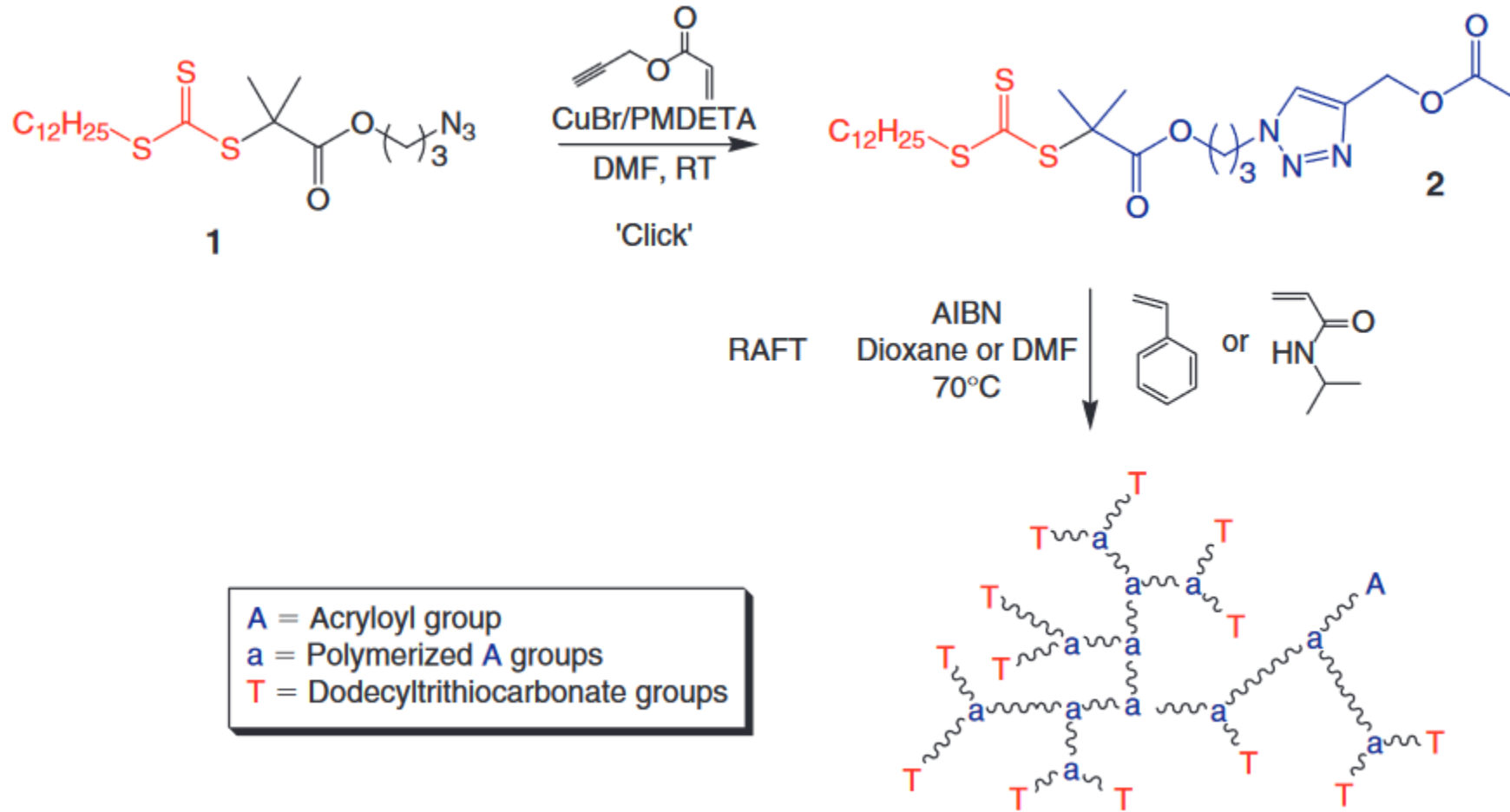


Synthese von (hyper)-verzweigten Polymeren

- B) Durch Kettenwachstum (multifunktionale Monomere)
- Inimer-Methode



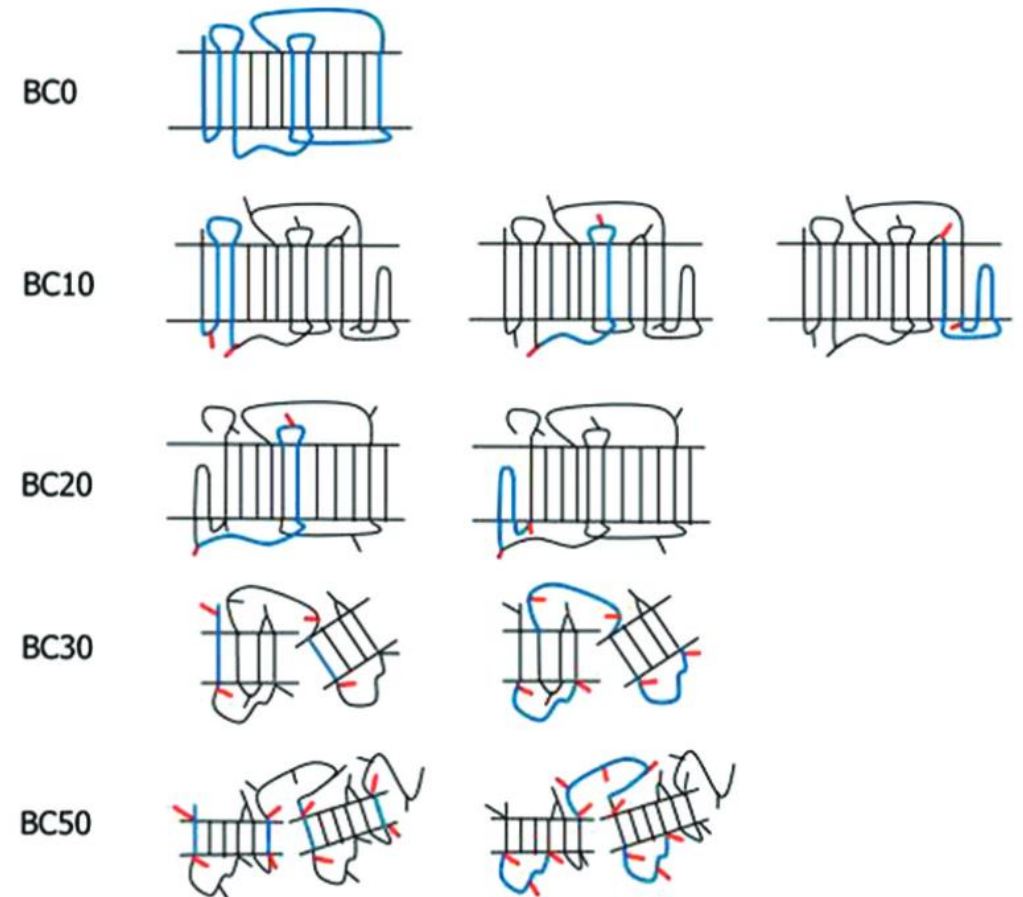
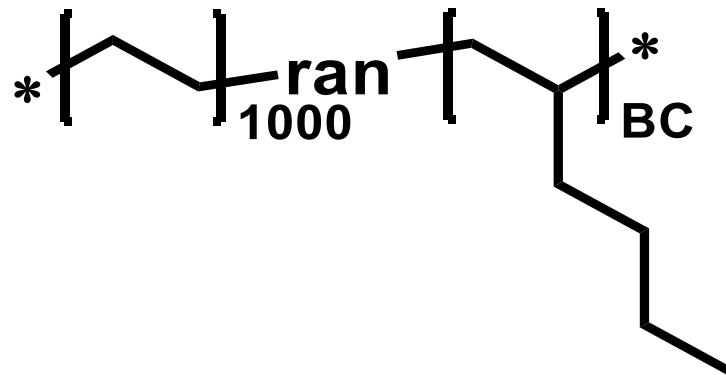
Inimer Methode



Andrew P. Vogt, Sudershan R. Gondi and Brent S. Sumerlin
Australian Journal of Chemistry 60(6) 396-39

Einfluss von Verzweigung auf Kristallisation

- Beispiel: Simulation der Kristallisation von PE
- Butylverzweigungen entlang der Ketten
- (= Copolymerisation von Hexen)



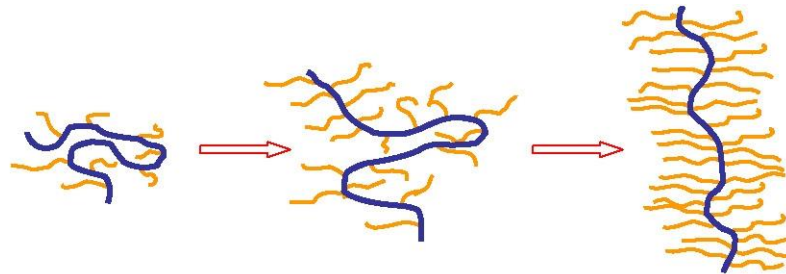
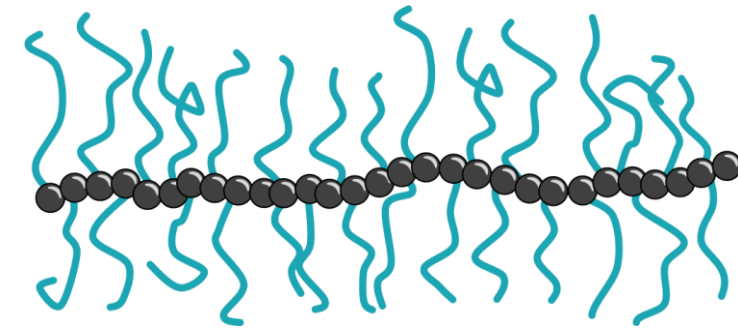
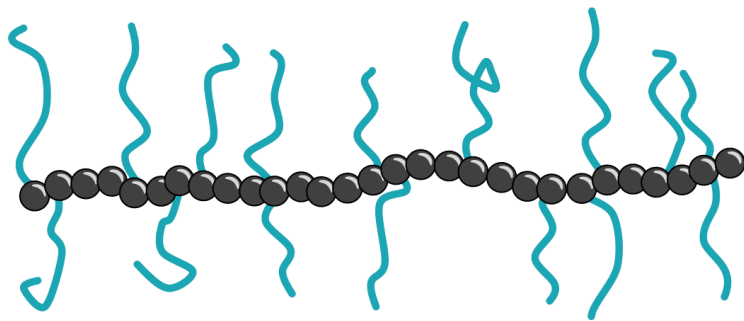
Inhalte

- Überblick Polymerarchitektur
- Stern Copolymere
 - Divergente Synthese
 - Konvergente Synthese
 - Eigenschaften, Anwendung
 - Übung
- (Hyper)verzweigte Polymer
 - Synthese
 - Übung
- Kamm/Pfropf Copolymere
- Polymer auf Oberflächen

Kamm-/ Pfropf Copolymere

- Auch graft-Copolymer
- Lineare Hauptkette
- Lineare Seitenketten in regelmäßigen Abständen

- Bei sehr hoher Pfropfdichte
 - Wegstrecken der Seitenketten
 - Gestrecktes Polymer
 - (Flaschen)Bürste / Bottle brush



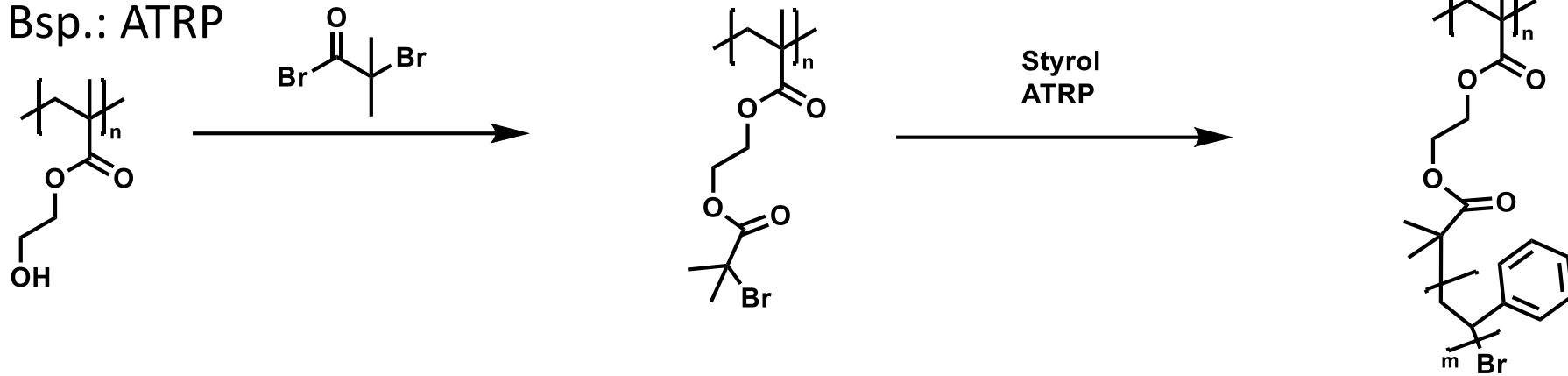
Graft Copolymer

Densely Grafted Brush Copolymer

Kamm-Copolymere

- A) grafting-from

- Bsp.: ATRP



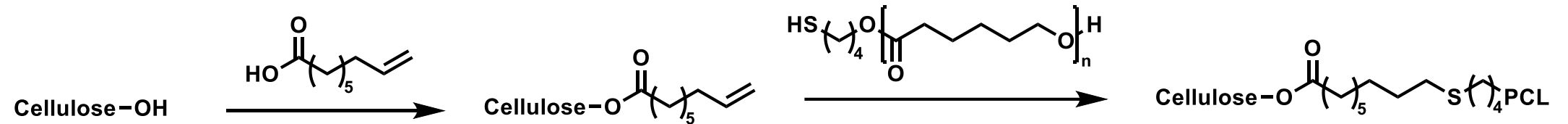
- Definierte Pfropfdichte

- Schwierige Analyse

- (besonders bei Radikalik) Kopplung durch bimolekulare Terminierung

Kamm-Copolymere

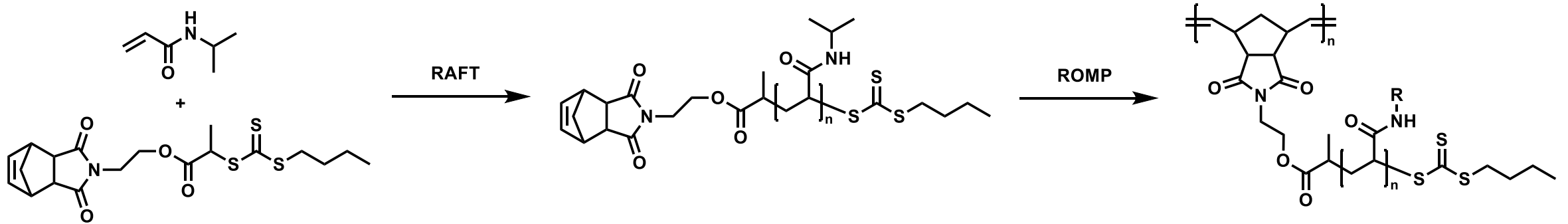
- B) grafting-to
 - Bsp.: Thiol-ene Kopplung



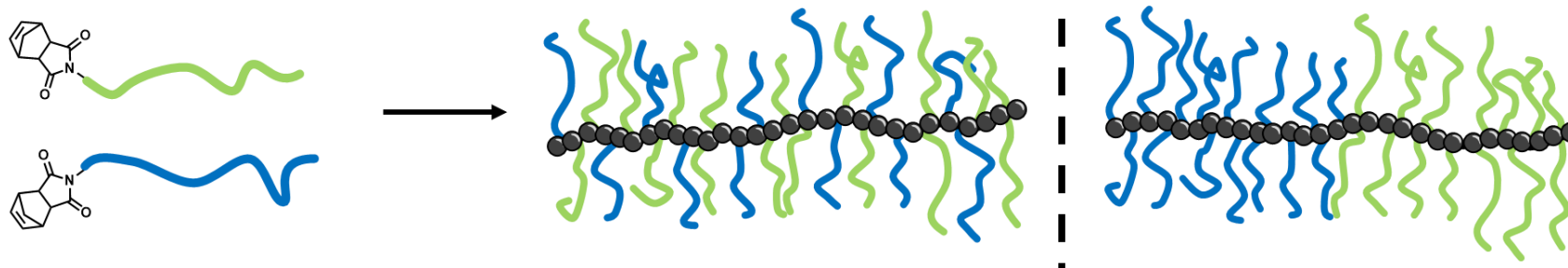
- Pfropfdichte begrenzt durch Sterik
- Definierte Seitenketten
- Grafting-to und grafting-from können auch für (Bio-)Konjugation verwendet werden

Kamm-Copolymere

- A) grafting-through - Bsp.: RAFT + ROMP



- Hohe Pfropfdichte
- Hoher Umsatz schwer zu erreichen durch Sterik
- Definierte Länge der Seitenkette
- Zugang zu Strukturierung (z.B. Block Struktur) entlang des linearen Rückgrats

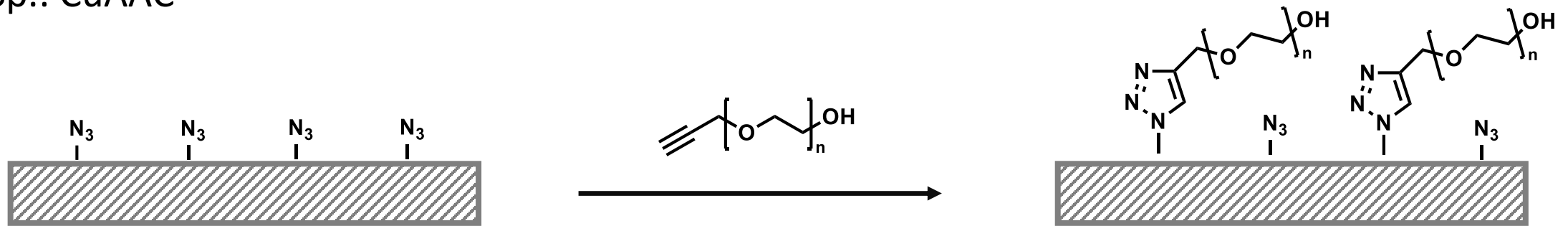


Polymere auf Oberflächen (Bürsten-Polymere)

- Grafting-to



- Definierte Polymere
- Pfropfdichte durch Sterik begrenzt
 - Effiziente Reaktionen Notwendig!
- BSp.: CuAAC



Polymere auf Oberflächen (Bürsten-Polymere)

- Grafting-from



- Höhere Pfropfdichten im möglich im Vergleich zu grafting-to
- Analyse der linearen Ketten schwierig

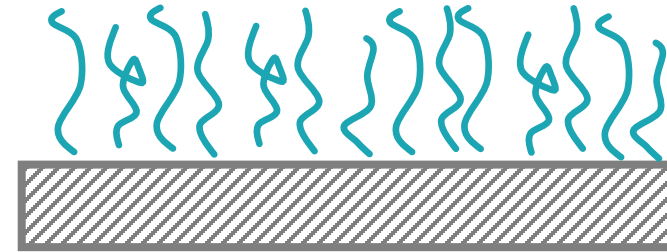
Oberflächenstruktur

Niedrige Pfropfdichte



Pilz-artig

Hohe Pfropfdichte

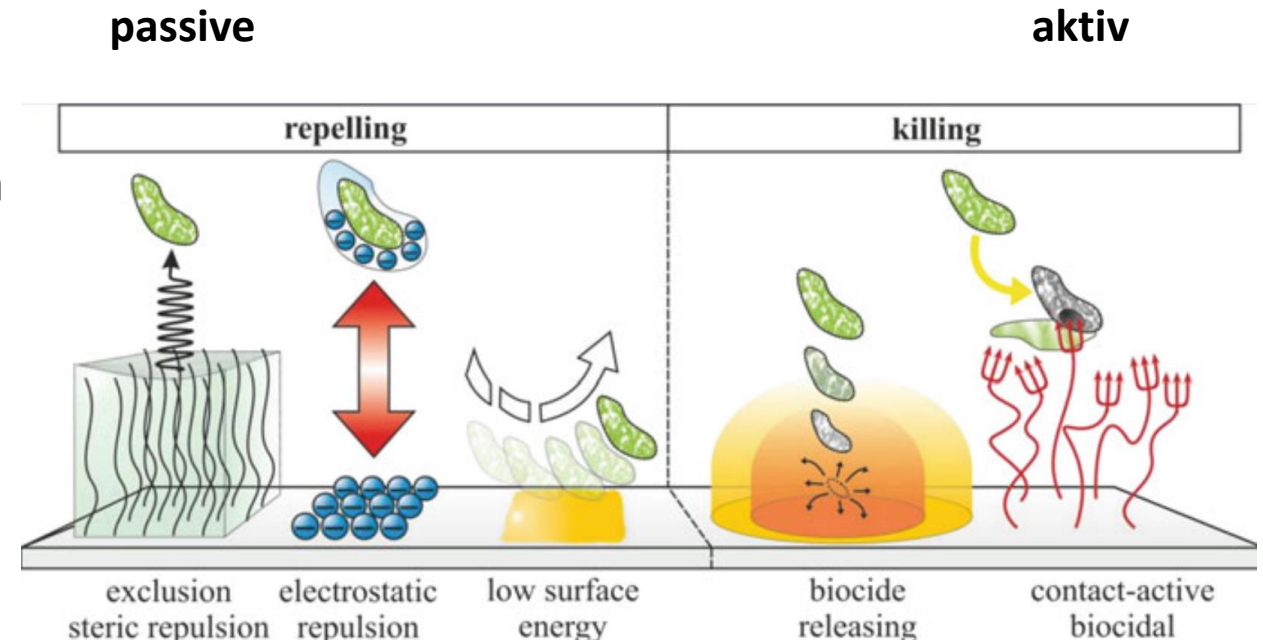


Bürsten-artig

- Quelleffekt des Lösemittels wichtig
- Anwendungen: hydrophile/hydrophobe Oberflächen
antifouling
antibakteriell
funktionell
...

Anwendungsbeispiel: Antifouling

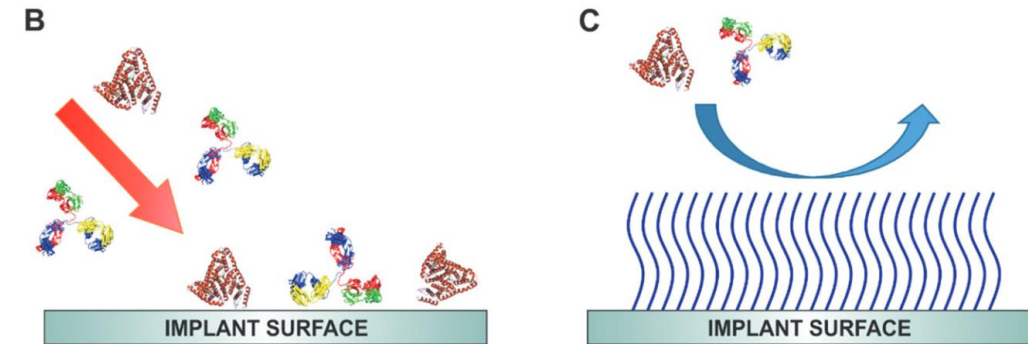
- Beschichtung von Oberflächen um den Bewuchs mit Biofilmen zu verhindern
- Wichtig in verschiedenen Bereichen von Frachtschiffen bis Implantate
- Generell 2 verschiedenen Ansätze:
- **Passives Antifouling**
 - Verhindert Anbindung von Biomolekülen oder Mikroorganismen
 - Kein Abtöten der Mikroorganismen
- **Aktives Antifouling**
 - Biozide Polymere an der Materialoberfläche **oder**
 - **Freisetzung von Bioziden Molekülen**



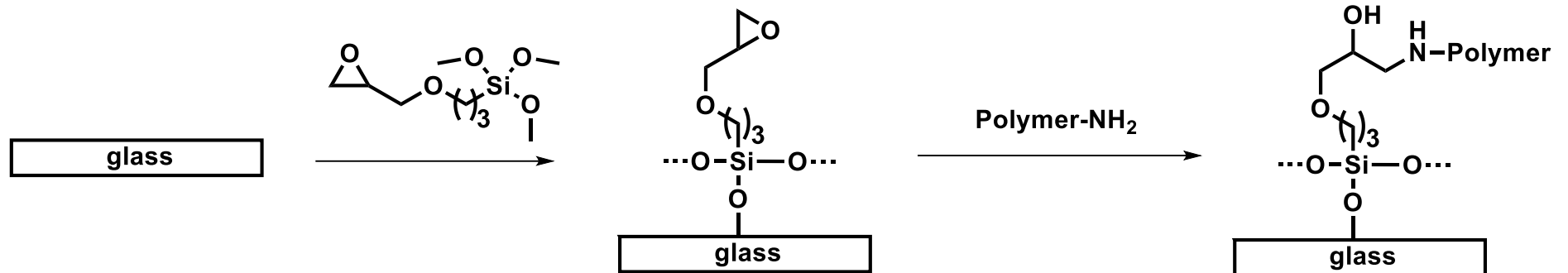
Rodríguez-Hernández J. (2017) Antimicrobial/Antifouling Surfaces Obtained by Surface Modification. In: Polymers against Microorganisms. Springer, Cham.

Passives Antifouling

- Grenzfläche hydratisiert
 - Keine scharfe Grenzfläche sondern „Dichte-Gradient“
 - Benötigt sehr hydrophile Polymeren (PEG, PMeOx, ...)
 - Mikroorganismen finden keine Ankerpunkte um anzuwachsen
 - Biomoleküle und Fragmente binden auch kaum
 - Graft Dichte ist entscheidend für die Wirksamkeit
- Effiziente Kopplungsreaktionen

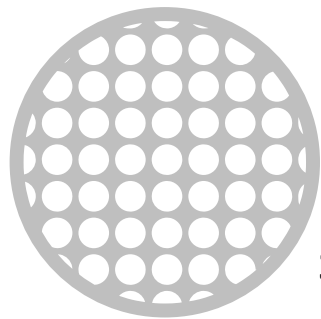


Lowe et al. *Polym. Chem.*, 2015,6, 198-212

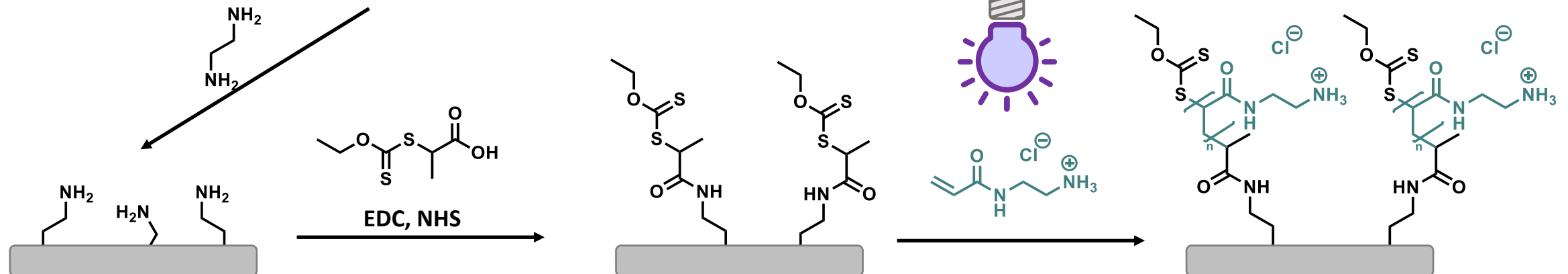
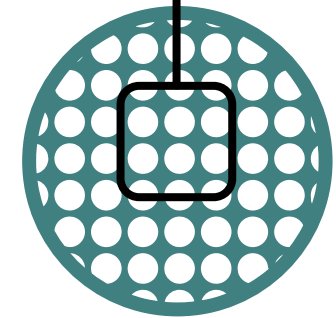
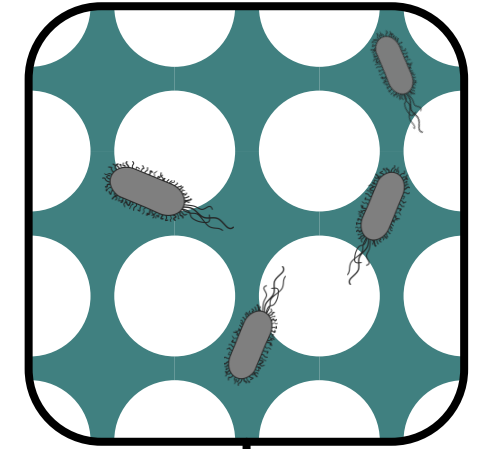


Aktives Antifouling

- Antimikrobiell-aktive Polymere an der Grenzfläche
- „Contact Killing“ von Bakterien
- Meist mit kationischen Polymerbürsten
- Wirkungskdauer begrenzt da „Reste“ Basis für Biofilm bilden



3D-Printed PLA-Mesh



Take-Home Message

- Polymerarchitektur kann die Eigenschaften von Polymeren stark beeinflussen
- Stern Copolymere
 - Wichtiges Strukturmotiv
 - Durch verschiedene Methoden herstellbar
 - Je nach Polymerisationsmethode variiert die Vorgehensweise sowie Vor- und Nachteile
- (Hyper)Verzweigte Polymere
 - Auf dem Weg zum Dendrimer
 - Grad der Vernetzung bestimmen
- Käämme und Bürsten
 - Verschiedene Herstellungsmethoden mit jeweils Vor- und Nachteilen
 - Oberflächenmodifikationen

Fragen?