

Polymere Nanokomposite mit gezielt einstellbaren optischen Eigenschaften

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation
von

Dipl.-Ing. Uwe Schneider
geboren am 03.07.1984 in Altenburg

2016



1. Referent: Prof. Dr. Ulrich Giese
2. Korreferent: Prof. Dr. Peter Behrens
3. Korreferent: Prof. Dr. Robert H. Schuster

Tag der Promotion: 18.12.2015

Abstract

The utilization of polymer nanocomposites for optical applications is limited by scattering and absorption losses of material components, as well as by the interactions between them. The scope of this work is the preparation of polymer nanocomposites with minimal scattering and absorption losses. This is realized by the synthesis of polymers with high refractive indices, the synthesis and functionalization of optically active nanofillers and ultimately the fabrication of nanocomposites from these components.

A flexible synthesis route based on styrene and methyl methacrylate is presented for the synthesis of polymers with high refractive indices, which enables the preparation of continuously refractive indices. A suitable polymer base was prepared by radical copolymerization and subsequently enhanced by Suzuki-Miyaura cross-coupling of bromine-containing substituents to introduce groups that increased refractive index. Special sulfur containing aromatic molecules prepared by Suzuki-Miyaura cross-coupling are used as substituents for the first time. The substituents 3,5-Di(thiophen-3-yl)phenyl-, 3,5-Di(dibenzothiophen-4-yl)phenyl- and 3,5-Di(thianthren-1-yl)phenylboronic acid are used to fabricate polymers whose refractive indices at $n > 1.8$, are higher than what has been reported in published literature to date. A maximum degree of substitution of up to 78% is achieved by varying the parameters.

LaF₃ core/shell nanoparticles with a diameter of ≈ 7 nm and a narrow particle size distribution, whose exchangeable shell of ligands was substituted by aromatic and polar ligands to increase the polarity, were prepared by a surfactant mediated co-precipitation. The Ytterbium and Erbium doped particle system also shows an optical activity in the form of “up-conversion“. A reduced agglomeration is demonstrated for nanocomposites with increasing polarity of the ligand shell and constant particle sizes. The fabrication of nanocomposites without scattering and absorption losses in the Vis-NIR range are achieved.

Keywords: polymer nanocomposites, refractive index, Suzuki-Miyaura cross-coupling

Kurzzusammenfassung

Der Einsatz von polymeren Nanokompositen in optischen Anwendungen wird durch Streu- und Absorptionsverluste einzelner Materialkomponenten, als auch deren Wechselwirkung bestimmt. Entsprechend beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit der Herstellung von polymeren Nanokompositen mit möglichst niedrigen Streu- und Absorptionsverlusten durch die Synthese von hochbrechenden Polymeren, die Synthese und Funktionalisierung von optisch aktiven Nanofüllstoffen und letztlich die Herstellung von Nanokompositen aus diesen Komponenten.

Aufbauend auf Styrol und Methylmethacrylat wird eine flexible Synthesestrategie vorgestellt, um hochbrechende Polymere zu synthetisieren, wobei die Herstellung von stufenlos einstellbaren Brechungsindizes ermöglicht wird. Zunächst wird durch radikalische Copolymerisation eine geeignete Polymerbasis dargestellt, um anschließend mit Hilfe der Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung an bromhaltigen Substituenten Brechungsindex steigernde Gruppen einzuführen. Als Substituenten dienen spezielle schwefelhaltige aromatische Gruppen, die in der Arbeit durch Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung erstmalig hergestellt werden. Aus 3,5-Di(thiophen-3-yl)phenyl-, 3,5-Di(dibenzothiophen-4-yl)phenyl- und 3,5-Di(thianthren-1-yl)phenylboronsäure werden somit erstmalig neue Polymere hergestellt, deren Brechungsindizes mit $n > 1,8$ oberhalb bisher erreichter Werte liegen. Durch Parametervariation bei der Synthese werden maximale Substitutionsgrade bis zu 78% erzielt.

Durch Tensid kontrollierte Kofällungsreaktionen werden LaF_3 Kern/Schale Nanopartikel im Durchmesser von ≈ 7 nm mit enger Größenverteilung hergestellt, deren substituierbare Ligandenhüllen zur Steigerung der Polarität durch aromatische und polare Liganden ausgetauscht werden. Durch die Dotierung mit Ytterbium und Erbium zeigen diese Partikelsysteme zudem eine optische Aktivität in Form von "Up-Conversion". In den Nanokompositen wird mit steigender Polarität der Ligandenhülle bei konstanter Partikelgröße eine reduzierte Agglomeration nachgewiesen. Übereinstimmend mit dem Ziel der Arbeit werden für die Nanokomposite keine Streu- und Absorptionsverluste im Vis-NIR Bereich festgestellt.

Stichwort: Polymere Nanokomposite, Brechungsindex, Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung

Inhaltsverzeichnis

Abstract	iii
Kurzzusammenfassung	iv
Abbildungsverzeichnis	ix
Tabellenverzeichnis	xvii
Abkürzungsverzeichnis	xxi
1 Einführung und Motivation	1
2 Zielsetzung und Lösungsansatz	7
3 Stand des Wissens	11
3.1 Polymere Werkstoffe	11
3.1.1 Reaktionsmechanismen	13
3.1.2 Radikalische Polymerisation	14
3.2 Brechungsindexvariation von Polymeren	25
3.2.1 Einflussfaktoren auf den Brechungsindex	25
3.3 Gezielt eingestellte Brechungsindexsysteme	35
3.3.1 Monomerdesign	35
3.3.2 Copolymerisation	36
3.3.3 Polymeranaloge Umwandlung und Funktionalisierung	37
3.3.4 Polymerblends	49
3.3.5 Nanokomposite	49
3.4 Synthese von Nanopartikeln	53
3.4.1 Optisch aktive Nanopartikel	56
3.4.2 Funktionalisierung von Partikeln	60
3.5 Vorhersage von optischen Polymereigenschaften	63
3.5.1 Vorhersage von Brechungsindizes durch Strukturinkrement- methode	64

3.5.2	Beschreibung von Moleküleigenschaften auf Basis von topologischen Indizes	65
3.5.3	Connectivity Indizes zur Strukturabbildung	66
3.5.4	Korrelationsfunktionen auf Basis von Connectivity Indizes	69
3.6	Optische Grundlagen für Polymer- und Nanokompositdesign	71
3.6.1	Optische Messgrößen	71
3.6.2	Optische Effekte	74
4	Ergebnisse und Diskussion	77
4.1	Vorgehensweise	77
4.2	Radikalische Polymerisation von Styrol- und Methylmethacrylatderivaten	78
4.2.1	Homopolymere	80
4.2.2	Copolymere	83
4.3	Polymeranaloge Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung	97
4.3.1	Synthese schwefelhaltiger Boronsäuren	98
4.3.2	Entschützen substituierter Boronsäuren	108
4.3.3	Polymeranaloge Umsetzung schwefelhaltiger Boronsäuren	112
4.3.4	Parametereinfluss auf die polymeranaloge Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung	113
4.4	Optische Eigenschaften der hergestellten Polymere	133
4.4.1	Brechungsindex	133
4.4.2	Dispersion	151
4.4.3	Absorption	154
4.5	Berechnung von Brechungsindizes hergestellter Polymere	159
4.5.1	Berechnung von Connectivity Indizes	159
4.5.2	Berechnung des molaren Volumens	160
4.5.3	Berechnung der Brechungsindizes	161
4.5.4	Brechungsindexvergleich	165
4.6	Herstellung von nanoskaligen anorganischen Füllstoffen	170
4.6.1	Optisch aktive Partikel	170
4.6.2	Partikelsynthese	172
4.6.3	Charakterisierung der Partikel	173
4.6.4	Optische Eigenschaften	179
4.6.5	Ligandenaustauschreaktion	181
4.6.6	Charakterisierung des Ligandenaustauschs	183

4.6.7	Optische Eigenschaften durch Ligandenaustausch	194
4.7	Nanokomposite	195
5	Zusammenfassung	209
6	Experimentelle Durchführung	215
6.1	Materialien	215
6.2	Darstellung von Homopolymeren	215
6.2.1	Homopolymere via Massepolymerisation	215
6.2.2	Homopolymere via Lösungspolymerisation	216
6.3	Darstellung von Copolymeren	216
6.3.1	Copolymere via Massepolymerisation	216
6.3.2	Copolymere via Lösungspolymerisation	217
6.4	Synthese von schwefelhaltigen Boronsäuren	218
6.5	Polymeranaloge Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung	223
6.6	Synthese anorganischer Nanopartikel	225
6.7	Ligandenaustausch an Nanopartikeln	229
6.8	Kompositherstellung	230
6.9	Messmethoden	230
	Literaturverzeichnis	234
	Danksagung	253
	Lebenslauf	254
	Publikationen	255

Abbildungsverzeichnis

1	Schema der vorliegenden Arbeit zur Herstellung von polymeren Nanokompositen auf Basis von Styrol- und Methylmethacrylatderivaten	8
2	a) Initiierung, b) Kettenstart und c) Kettenwachstum von Polystyrol in Verbindung mit Azo-bis-(isobutyronitril)	14
3	Mechanismus von a) Disproportionierung und b) Rekombination für die Polymerisation von Polystyrol mit Azo-bis-(isobutyronitril)	16
4	Wirkung von 1,4-Benzochinon als Verzögerer der Azo-bis-(isobutyronitril) initiierten radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat	16
5	Abhängigkeit der Copolymerzusammensetzung von der Monomierzusammensetzung für verschiedene Reaktivitätsverhältnisse der Monomere	21
6	Reihenfolge der Reaktivitätserhöhung von substituierten Vinylmonomeren gegenüber Radikalen	23
7	Anordnung von optisch aktiven Gruppen (OAG): a) linear zum Polymerrückgrat b) senkrechte zum Polymerrückgrat c) als Seitenkette und d) als ungebundene Moleküle (Pfeilrichtung entspricht der Orientierung der Dipolmomente)	29
8	Depolymerisation von Polymethylmethacrylat aufgrund von Protonenabstraktion	40
9	Depolymerisation von Polyoxymethylen durch azide und alkalische Bedingungen	41
10	Schematische Bildung von Anhydridstrukturen in Polymethylmethacrylat durch azide Reaktionsbedingungen	41
11	Schematische Darstellung des Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungsmechanismus	43
12	Schematische Darstellung der Bildung von a) DAN und b) MIDA geschützten Boronsäuren, sowie der Bildung von c) Pinakolestern der Boronsäure	47

13	Schematische Darstellung der möglichen “Up-Conversion“ Prozesse für Lanthanoid dotierte Kristalle: ESA, ETU und PA	58
14	Schema zur Beschreibung von Molekülstrukturen mittels Connectivity Index (${}^0\chi$)	67
15	Schema zur Beschreibung von makromolekularen Molekülstrukturen mittels Connectivity Index (${}^0\chi$) unter geeigneter Darstellung der Wiederholungseinheit	69
16	Schematische Darstellung von berechneten Polardiagrammen zur Beschreibung der Lichtstreuung an sphärischen Partikeln der Durchmesser a) $d=0$ nm und b) $d\approx 80$ nm. Die Polarisationsrichtung des einfallenden Lichts der Intensität I_0 liegt in der Bildebene. Intensitäten des Streulichts I_S in Abhängigkeit des Abstrahlwinkels α . . .	75
17	Schematische Darstellung der Entstehung von Gangunterschieden aufgrund von Partikelgestalt a) und Brechungsindexunterschied b)	76
18	Ausgewählte Monomere zur gezielten Brechungsindexeinstellung . .	78
19	T_g -Abhängigkeit von der molaren Masse für <i>para</i> -substituierte Polystyrole	82
20	Hergestellte Copolymere zur gezielten Brechungsindexvariation . .	83
21	3D-Strukturmodelle für Styrol (links), Pentabromphenylmethacrylat (mittig) und Methylmethacrylat (rechts)	86
22	${}^1\text{H-NMR}$ Spektren von a) P(St-co-BSt) und b) P(MMA-co-BSt) mit Monomeranteilen von jeweils 50 mol% in Chloroform- d_1	87
23	Copolymerisationsdiagramme für die Monomerkombinationen mit Styrol (links) und Methylmethacrylat (rechts) als Basismonomer .	92
24	Glasübergangstemperaturen der hergestellten Copolymere mit <i>para</i> -substituierten Styrolderivaten	94
25	Glasübergangstemperaturen der hergestellten Copolymere mit Pentabromphenylmethacrylat Segmenten	95
26	Einführung von 1,8-Diaminonaphthalin als Schutzgruppe für die schrittweise Funktionalisierung der Boronsäure mittels Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung	99
27	FT-IR Spektrum für die DAN geschützte 3,5-Dibromphenylboronsäure	100
28	${}^1\text{H-NMR}$ Spektrum von DAN geschützter 3,5-Dibromphenylboronsäure in Dimethylsulfoxid- d_6	100

29	Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung von DAN geschützter 3,5-Dibromphenylboronsäure mit 3-Thienylboronsäure, 4-Dibenzothiophenylboronsäure und 1-Thianthrenboronsäure (DTPAB, DDTPAB und DThPAB) mit anschließender Darstellung korrespondierender Boronsäuren durch Abspaltung der DAN Schutzgruppe (DTPBS, DDTPBS und DThPBS)	102
30	Vergleichende Darstellung der FT-IR Spektren von DAN geschützter a) 3,5-Dibromphenylboronsäure, b) 3,5-Di(dibenzothiophen-4-yl)phenylboronsäure und c) 3,5-Di(thianthren-1-yl)phenylboronsäure	104
31	^1H -NMR Spektren der DAN geschützten Boronsäuren mit a) Thiophen-, b) Dibenzothiophen- und c) Thianthrensubstituenten in Dimethylsulfoxid- d_6	106
32	^{13}C -NMR Spektren der DAN geschützten Boronsäuren mit a) Thiophen-, b) Dibenzothiophen- und c) Thianthrensubstituenten in Dimethylsulfoxid- d_6	107
33	Vergleich der FT-IR Spektren von a) geschützter und b) entschützter 3,5-Di(thiophen-3-yl)phenylboronsäure	109
34	^1H -NMR Spektren der entschützten Boronsäuren mit a) Thiophen-, b) Dibenzothiophen- und c) Thianthrensubstituenten in Dimethylsulfoxid- d_6	110
35	^{13}C -NMR Spektren der entschützten Boronsäuren mit a) Thiophen-, b) Dibenzothiophen- und c) Thianthrensubstituenten in Dimethylsulfoxid- d_6	111
36	3D Model für ein P(St-co-BSt) Polymersegment mit alternierenden St und BSt, sowie benachbarten BSt Einheiten	112
37	Polymeranaloge Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung an Poly(styrol-co- <i>para</i> -bromstyrol) mit verwendeten schwefelhaltigen Boronsäuren . .	114
38	^1H -NMR Spektrum für Poly(styrol-co- <i>para</i> -bromstyrol-co- <i>para</i> -(3-thienyl)styrol) in Chloroform- d_1	115
39	Berechnete Molmassen der durchschnittlichen Wiederholungseinheiten für eine vollständige Umsetzung von BSt Einheiten durch mono- und bifunktionelle Substituenten im Rahmen der polymeranalogen SM-Kreuzkupplung	116
40	Für die Entfernung von Palladium verwendetes a) DPAF und b) TMTD als Liganden	119

41	Farbumschläge der Reaktionslösungen durch Aufreinigung der Polymerproben mit DPAF a) vor und b) nach der Reaktion sowie für TMTD c) vor und d) nach der Reaktion in THF	119
42	Abhängigkeit des Substitutionsgrades der monofunktionellen Boronsäuren vom Wassergehalt bei 25°C	121
43	Abhängigkeit des Substitutionsgrades von der Reaktionstemperatur und -zeit bei der Umsetzung von monofunktionellen Boronsäuren (Linke Spalte), sowie die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur (Rechte Spalte)	123
44	Abhängigkeit des Substitutionsgrades der bifunktionellen Boronsäuren von der Reaktionszeit bei 79°C	126
45	Glasübergangstemperaturen von polymeranalog umgesetztem P(St-co-BSt)	130
46	Abhängigkeit der hypothetischen T_g von der Masse der Monomersegmente	132
47	Schematische Darstellung der Brechungsindexvariation durch die durchgeführten schrittweisen Strukturvariationen	134
48	Auftragung von Brechungsindizes der verwendeten Monomere bei 25°C und $\lambda=589$ nm gemessen mit dem Abbe Refraktometer	136
49	Auftragung von gemessenen Brechungsindizes der hergestellten Homopolymeren und den Brechungsindizes aus Herstellerangaben für die verwendeten Monomere bei 25°C	137
50	Vorhergesagte (Linie) und experimentell erhaltene (Punkte) Brechungsindizes der hergestellten Copolymere auf Basis von a) Styrol und b) Methylmethacrylat	140
51	Gegenüberstellung von gemessenen Brechungsindizes (Punkte) der PBMA enthaltenden Copolymeren mit vorhergesagten Brechungsindizes (Linie) für verschiedene Grenzwerte	141
52	Quartzglassubstrate mit einer Tantaleinzelschicht (319 nm) (Links), sowie einer zusätzlichen dünnen Polymerschicht (Rechts)	142
53	UV-Vis-NIR Transmissionsmessungen dünner Schichten von P(St-co-BSt) und mit TMTD aufgereinigten P(St-co-BSt-co-TSt) (Links) und wellenlängenabhängige Brechungsindizes für P(St-co-BSt-TSt) mit sinkenden Pd-Gehalt (Rechts)	142
54	Auftragung von gemessenen Brechungsindizes der polymeranalog substituierten Copolymere mit den höchsten Substitutionsgraden	144

55	Brechungsindizes der polymeranalog umgesetzten monofunktionellen P(St-co-BSt) Copolymere in Abhängigkeit des Molenbruchs der eingeführten Substituenten	148
56	Brechungsindizes der polymeranalog umgesetzten bifunktionellen P(St-co-BSt) Copolymere in Abhängigkeit des Molenbruchs der eingeführten Substituenten	149
57	Lage der Abbe-Zahlen für polymeranalog hergestellte schwefelhaltige Polymere mit eingezeichneter empirischer Begrenzungslinie für die Lage von Polymeren im Abbe-Diagramm	153
58	UV-Vis Absorptionsspektren von DAN-geschützter 3,5-Dibromphenylboronsäure und den daraus mittels SM-Kreuzkupplung hergestellten geschützten Boronsäuren in THF	155
59	UV-Vis Absorptionsspektren von 3,5-Dibromphenylboronsäure und den daraus mittels SM-Kreuzkupplung hergestellten Boronsäuren in THF	156
60	Mittels Connectivity Indizes berechnete Brechungsindizes in Abhängigkeit von berechneten molaren Volumina der mono- (schwarz) und bifunktionellen (rot) Monomersegmente	165
61	Ternäres Brechungsindexdiagramm für Copolymere aus Styrol, <i>para</i> -Bromstyrol und <i>para</i> -(Thiophen-3-yl)styrol	166
62	Ternäres Brechungsindexdiagramm für Copolymere aus Styrol, <i>para</i> -Bromstyrol und <i>para</i> -(Dibenzothiophen-4-yl)styrol	167
63	Ternäres Brechungsindexdiagramm für Copolymere aus Styrol, <i>para</i> -Bromstyrol und <i>para</i> -(Thianthren-1-yl)styrol	168
64	Ternäres Brechungsindexdiagramm für Copolymere aus Styrol, <i>para</i> -Bromstyrol und <i>para</i> -(3,5-(Thiophen-3-yl)phenyl)styrol	168
65	Ternäres Brechungsindexdiagramm für Copolymere aus Styrol, <i>para</i> -Bromstyrol und <i>para</i> -(3,5-(Dibenzothiophen-4-yl)phenyl)styrol	169
66	Ternäres Brechungsindexdiagramm für Copolymere aus Styrol, <i>para</i> -Bromstyrol und <i>para</i> -(3,5-(Thianthren-1-yl)phenyl)styrol	169
67	LaF ₃ :Yb,Er Partikel mit Funktionalisierung aus Ölsäure (links) bzw. Ricinolsäure (rechts)	172
68	Röntgenbeugungsdiagramm von Ölsäure stabilisierten Lanthanfluorid (links) mit entsprechender trigonalen Kristallstruktur (rechts)	173
69	Röntgenbeugungsdiagramm von Ölsäure stabilisierten, sowie mit Ytterbium und Erbium dotierten Lanthanfluorid Partikeln	174

70	Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von Ölsäure stabilisiertem Lanthanfluorid und mit Ytterbium und Erbium dotierten Lanthanfluorid Partikeln	175
71	IR Spektrum von reiner Ricinolsäure (links) und den an Lanthanfluorid gebundenen Carboxylatgruppen der Ölsäure (rechts, rot) und Ricinolsäure (rechts, schwarz)	177
72	Thermogravimetrische Messkurven für Ölsäure stabilisierte LaF ₃ Partikel (links) und reine Ölsäure (rechts) zwischen 25°C und 750°C	178
73	Absorptionsverhalten von Ölsäure (links und rechts) und Ricinolsäure (rechts) stabilisierten LaF ₃ :Yb,Er Partikeln mit einer Konzentration von c=20 mg/ml in THF	180
74	Erhaltene Produkte nach der Ligandenaustauschreaktion von Ölsäure durch 3-(3-Thienyl)acrylsäure (links) und 4-Bromzimtsäure (rechts) an LaF ₃ :Yb,Er-Partikeln	182
75	IR-Spektren der <i>trans</i> -3-(3-Thienyl)acrylsäure (links) und 4-Bromzimtsäure (rechts) stabilisierten LaF ₃ :Yb,Er-Partikel nach der Ligandenaustauschreaktion	183
76	Thermogravimetrische Messkurven nach Ligandenaustausch mit 3-(3-Thienyl)acrylsäure (links) und 4-Bromzimtsäure (rechts) an LaF ₃ :Yb,Er Partikeln	184
77	Größenverteilungen von Kern/Schale Partikeln nach der Synthese mit Ölsäure (Schwarz) und Ricinolsäure (Rot) bzw. nach der Ligandenaustauschreaktion durch 3-(3-Thienyl)acrylsäure (Grün) und 4-Bromzimtsäure (Blau)	186
78	Vergleichende Darstellung des normierten Adsorptionsverhalten von unmodifizierten und modifizierten LaF ₃ (links) und der prozentualen Oberflächenbelegung durch die N ₂ -Monolage auf modifizierten LaF ₃ und LaF ₃ :Yb,Er Partikeln (rechts)	188
79	Freie Sorptionsenergien von Heptan (links) und Aceton (rechts) für LaF ₃ Partikel mit verschiedenen organischen Hüllen zwischen 390 K und 480 K	192
80	Freie Sorptionsenergien von Alkanen und polaren Lösemitteln für LaF ₃ Partikel mit verschiedenen organischen Hüllen bei einer Messtemperatur von 393,15 K	193

81	Absorptionsverhalten von 3-(3-Thienyl)acrylsäure und 4-Bromzimsäure modifizierten $\text{LaF}_3:\text{Yb,Er}$ Partikeln im Wellenlängenbereich von 900 - 1000 nm mit einer Konzentration von 20 mg/ml in THF	194
82	AFM Aufnahmen des Kompositmaterials aus P(St-co-BrSt) und Ölsäure funktionalisierten $\text{LaF}_3:\text{Yb,Er}$ Partikeln im Kontakt Modus mit konstanter Kraft a) und konstanter Phase/Amplitude b)	197
83	AFM Phasenbilder ($12\ \mu\text{m} \times 12\ \mu\text{m}$) für Kompositmaterialien aus P(St-co-BrSt) und $\text{LaF}_3:\text{Yb,Er}$ mit verschiedenen Liganden	198
84	Partikelgrößenverteilung der mittels AFM Aufnahmen im Nanokomposit nachgewiesenen $\text{LaF}_3:\text{Yb,Er}$ Partikel	200
85	AFM Phasenbilder ($12\ \mu\text{m} \times 12\ \mu\text{m}$) für P(St-co-PBMA) mit Thienylacrylsäure (links) und Bromzimsäure (rechts) funktionalisierten $\text{LaF}_3:\text{Yb,Er}$ Partikeln	202
86	Partikelgrößenverteilung der mittels AFM Aufnahmen im Polymer P(St-co-PBMA) nachgewiesenen $\text{LaF}_3:\text{Yb,Er}$ Partikel	203
87	AFM Phasenbilder ($36\ \mu\text{m} \times 36\ \mu\text{m}$) für P(St-co-BrSt-co-DTPSt) mit Ricinolsäure (links), Thienylacrylsäure (mitte) und Bromzimsäure (rechts) funktionalisierten $\text{LaF}_3:\text{Yb,Er}$ Partikeln	203
88	AFM Oberflächenbilder für P(St-co-BrSt-co-DTPSt) mit Ölsäure ($12\ \mu\text{m} \times 12\ \mu\text{m}$, links) und P(St-co-BrSt-co-DThPSt) mit Thienylacrylsäure ($36\ \mu\text{m} \times 36\ \mu\text{m}$, rechts) funktionalisierten $\text{LaF}_3:\text{Yb,Er}$ Partikeln	204
89	UV-Vis-NIR Transmissionskurven für dünne Schichten aus P(St-co-BrSt-co-DTPSt) und P(St-co-BrSt-co-DTPSt)/ $\text{LaF}_3:\text{Yb,Er}$ Kompositmaterial	205
90	Wellenlängen- und konzentrationsabhängige Brechungsindizes von P(St-co-BrSt) mit verschiedenen $\text{LaF}_3:\text{Yb,Er}$ Partikelsystemen . . .	206
91	Wellenlängenabhängige Brechungsindizes von brom- und schwefelhaltigen Copolymeren auf Basis von Polystyrol mit verschiedenen $\text{LaF}_3:\text{Yb,Er}$ Partikelsystemen	207

Tabellenverzeichnis

1	Eigenschaften der für die Polymerisation ausgewählten Monomere .	79
2	Moleküleigenschaften der hergestellten Homopolymere	80
3	Gemessene T_g -Werte für die hergestellten Homopolymere	82
4	Reaktionsparameter der mittels Massepolymerisation hergestellten Copolymere bei 60°C für P(St-co-MMA) und 90°C für die übrigen Copolymere	84
5	Reaktionsparameter für die mittels Lösungspolymerisation bei 90°C hergestellten Copolymere	86
6	Monomeranteile [%] der hergestellten Copolymere im Vergleich mit Literaturwerten (r_1/r_2)	89
7	Literaturangaben für Copolymerisationsparameter von Styrol bzw. Methylmethacrylat (r_1) und korrespondierenden Monomeren (r_2) .	90
8	Copolymerisationsparameter für die hergestellten Copolymere aus Styrol bzw. Methylmethacrylat (r_1) und den korrespondierenden Monomeren (r_2)	91
9	R_f -Werte der mono- und bifunktionalisierten DAN geschützten Boronsäuren für das Lösemittelgemisch Toluol/Cyclohexan im Volumenverhältnis 1:1	103
10	Löslichkeitsverhalten der hergestellten DAN geschützten und entschützten schwefelhaltigen Boronsäuren	103
11	Molmassenverteilung des mittels polymeranaloger Umsetzung funktionalisierten Polymers P(St-co-BSt) mit einem Molverhältnis von 50/50	117
12	Extrapolierte T_g -Werte mittels Gordon-Taylor- und Flory-Fox-Beziehung auf Grundlage polymeranalog substituierter Copolymere .	129
13	Extrapolierte T_g -Werte mittels Gordon-Taylor- und Flory-Fox-Beziehung auf Grundlage der verwendeten Fitfunktion	131
14	Berechnete molare Brechung für die para-Substituierung mit F- und Br-Atomen an Phenylringen	138

15	Brechungsindexunterschiede der polymeranalog hergestellten Copolymersysteme auf Basis von P(St-co-BSt) bei einer $\lambda=2000$ nm verglichen mit dem molekularen Volumen und dem Schwefelgehalt der neu eingeführten Substituenten	145
16	Brechungsindexunterschiede der polymeranalog hergestellten Copolymersysteme auf Basis von P(St-co-BSt) bei $\lambda=2000$ nm	147
17	Berechnete Abbe-Zahlen für die hergestellten Homopolymere	151
18	Berechnete Abbe-Zahlen für die hergestellten Copolymere mit einem eingesetzten Molverhältnis von 50/50	152
19	Extinktionskoeffizienten der hergestellten DAN-geschützten (DAN-BS) (Links) und entschützten (BS) Boronsäuren (Rechts) gemessen in THF	157
20	Extinktionskoeffizienten der bei 80°C für 24h mittels Suzuki Kreuzkupplung hergestellten Polymere	158
21	Berechnete Connectivity Indizes für die geplanten Homopolymersysteme	160
22	Berechnete molare Volumina für die geplanten Homopolymere bei einer Temperatur von 25°C	162
23	Berechnete Brechungsindizes für die geplanten Homopolymere bei einer Temperatur von 25°C	164
24	Gegenüberstellung der Brechungsindizes von anorganischen Partikeln mit optischer Aktivität (oben) oder Laseraktivität (unten)	171
25	Gegenüberstellung von gemessenen und berechneten Partikelgrößen von Ölsäure satbilisierten Partikeln	175
26	Molare Anteile an primär und sekundär gebundenen Liganden an der Partikeloberfläche nach der Synthese (S) von undotierten und dotierten LaF ₃ Partikeln	179
27	Extinktionskoeffizienten für die Ölsäure und Ricinolsäure stabilisierten LaF ₃ :Yb,Er Partikel bei einer Wellenlänge von $\lambda=975$ nm	181
28	Thermogravimetrische Ergebnisse nach dem Ligandenaustausch (L) an LaF ₃ und LaF ₃ :Yb,Er Partikeln	185
29	Berechnete Partikelcharakteristika von Kern/Schale Partikeln auf Basis von dotierten und undotierten LaF ₃	187
30	Ermittelte BET-Oberflächen für organisch modifizierte LaF ₃ und LaF ₃ :Yb,Er Partikel	190

31	Extinktionskoeffizienten für mit verschiedenen Ligandensystemen stabilisierte LaF ₃ :Yb,Er Partikel bei einer Wellenlänge von 975 nm	195
32	Partikelparameter für die hergestellten Nanokompositschichten unter Verwendung von P(St-co-BSt) und LaF ₃ :Yb,Er Nanopartikeln mit verschiedenen Liganden	199
33	Mittlere Partikelabstände für die hergestellten Nanokompositschichten unter Verwendung von P(St-co-BSt) und LaF ₃ :Yb,Er Nanopartikeln mit verschiedenen Liganden	201
34	Partikelparameter für die hergestellten Nanokompositschichten unter Verwendung von P(St-co-BSt) und LaF ₃ :Yb,Er Nanopartikeln mit verschiedenen Liganden	202
35	Reaktionsparameter für durch Lösungspolymerisation hergestellte Copolymerisate	218
36	Ergebnisse der Elementaranalyse für die polymeranaloge Umsetzung von Thiophen-3-ylboronsäure mit P(St-co-BSt)	226
37	Ergebnisse der Elementaranalyse für die polymeranaloge Umsetzung von 3,5-Di(thiophen-3-yl)phenylboronsäure mit P(St-co-BSt)	226
38	Ergebnisse der Elementaranalyse für die polymeranaloge Umsetzung von Dibenzothiophen-4-ylboronsäure mit P(St-co-BSt)	227
39	Ergebnisse der Elementaranalyse für die polymeranaloge Umsetzung von 3,5-Di(dibenzothiophen-4-yl)phenylboronsäure mit P(St-co-BSt)	227
40	Ergebnisse der Elementaranalyse für die polymeranaloge Umsetzung von Thianthren-1-ylboronsäure mit P(St-co-BSt)	228
41	Ergebnisse der Elementaranalyse für die polymeranaloge Umsetzung von 3,5-Di(thianthren-1-yl)phenylboronsäure mit P(St-co-BSt)	228

Abkürzungsverzeichnis

λ	Wellenlänge
Φ	Molenbruch
Θ	Massenbruch
v	Dispersion
9-BBN	9-Borabicyclo[3.3.1]nonan
ÖS	Ölsäure
A	Absorption
AFM	Rasterkraftmikroskop
B(Sia) ₂	Disiamylboran
BSt	<i>para</i> -Bromstyrol
BZS	4-Bromzimsäure
c	Konzentration
DAN	1,8-Diaminonaphthalin
DBPAB	DAN geschützte 3,5-Dibromphenylboronsäure
DBPBS	3,5-Dibromphenylboronsäure
DC	Dünnschichtchromatographie
DCB	1,2-Dichlorbenzol
DDTPAB	DAN geschützte 3,5-Di(dibenzothiophen-4-yl)phenylboronsäure
DDTPAB	DAN geschützte 3,5-Di(thiophen-3-yl)phenylboronsäure
DDTPBS	3,5-Di(dibenzothiophen-4-yl)phenylboronsäure
DPAF	<i>N,N</i> -Diethylphenylazothioformamid
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
DThPAB	DAN geschützte 3,5-Di(thianthren-1-yl)phenylboronsäure
DThPBS	3,5-Di(thianthren-1-yl)phenylboronsäure
DTPBS	3,5-Di(thiophen-3-yl)phenylboronsäure
<i>eTI</i>	Ecken - Edges
EA	Elementaranalyse
ESA	excited state absorption
ETU	energy transfer up-conversion
FSt	<i>para</i> -Fluorstyrol
GC	Gaschromatographie

GPC	Gelpermeationschromatographie
HEMA	2-Hydroxyethylmethacrylat
L	Ligandenaustausch
LOVI	local vertex invariant
M_1, M_2	Monomierzusammensetzung
M_{w-krit}	Kritisches optisches Molekulargewicht
M_w	Molekulargewicht
MIDA	<i>N</i> -Methyliminodiessigsäure
MMA	Methylmethacrylat
MSt	<i>para</i> -Methoxystyrol
n	Brechungsindex
n.D.	nicht detektiert
NLO	Nicht-lineare Optik
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernspinresonanz)
NSt	<i>para</i> -Nitrostyrol
OAG	Optisch aktive Gruppen
p	Reaktionsumsatz
P(BSt)	Poly(<i>para</i> -bromstyrol)
P(CSt)	Poly(<i>para</i> -chlorstyrol)
P(DDTPSt)	Poly(<i>para</i> -(3,5-(dibenzothiophen-4-yl)phenyl)styrol)
P(DThPSt)	Poly(<i>para</i> -(3,5-(thianthren-1-yl)phenyl)styrol)
P(DTTPSt)	Poly(<i>para</i> -(3,5-(thiophen-3-yl)phenyl)styrol)
P(DTSt)	Poly(<i>para</i> -(dibenzothiophen-4-yl)styrol)
P(FSt)	Poly(<i>para</i> -fluorstyrol)
P(MMA)	Poly(methylmethacrylat)
P(MMA-co-BrSt)	Poly(methylmethacrylat-co- <i>para</i> -bromstyrol)
P(MMA-co-FSt)	Poly(methylmethacrylat-co- <i>para</i> -fluorstyrol)
P(MMA-co-PBMA)	Poly(methylmethacrylat-co-pentabromphenylmethacrylat)
P(PBMA)	Poly(<i>penta</i> -bromphenylmethacrylat)
P(St)	Poly(styrol)
P(St-co-BrSt)	Poly(styrol-co- <i>para</i> -bromstyrol)
P(St-co-FSt)	Poly(styrol-co- <i>para</i> -fluorstyrol)
P(St-co-MMA)	Poly(styrol-co-methylmethacrylat)
P(St-co-PBMA)	Poly(styrol-co-pentabromphenylmethacrylat)
P(ThSt)	Poly(<i>para</i> -(thianthren-1-yl)styrol)
P(TSt)	Poly(<i>para</i> -(thiophen-3-yl)styrol)

PA	photon avalanche
PBMA	Pentabromophenylmethacrylat
$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$	Tri(dibenzylidenaceton)dipalladium(0)
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	Palladium(II)acetat
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0)
$\text{PdCl}_2(\text{dppf})$	[1,1'-Bis(diphenylphosphan)ferrocen]dichlorpalladium
QSAR	Quantitative-Struktur-Wirkungs-Beziehung
QSPR	Quantitative-Struktur-Eigenschafts-Beziehung
r_1, r_2	Copolymerisationsparameter
rpm	Umdrehung pro Minute
RS	Ricinolsäure
RT	Raumtemperatur
S	Synthese
SM	Suzuki-Miyaura
St	Styrol
T_g	Glasübergangstemperatur
TAS	3-(3-Thienyl)acrylsäure
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
TI	Topologischer Indize
TMTD	Tetramethylthiuramdisulfid
UV	Ultraviolett
v_{TI}	Kanten - Vertices
XRD	Röntgendiffraktometrie

1 Einführung und Motivation

Die Nanotechnologie hat die moderne Gesellschaft und das täglich Leben der Menschen nachhaltig geprägt und forciert nachwievor die Entwicklung in nahezu allen Bereichen der Technik und Medizin. Die Nanotechnologie umfasst Verfahren, die sich mit der Herstellung und Untersuchung von Bauelementen, Funktionseinheiten und Teilchen im Abmessungsbereich von kleiner 100 nm befassen. Durch die Implementierung der Nanotechnologie in die Materialwissenschaft konnten in den letzten Jahrzehnten neue, maßgeschneiderte Materialien realisiert und zahlreiche neue Eigenschaften durch die spezielle Nutzung von Oberflächeneffekten erreicht werden. Zu nennen sind beispielsweise das Volumen-Oberflächen Verhältnis der Nanomaterialien, welches überragende physikalische (mechanisch, magnetisch, etc.) Eigenschaften bewirkt, der "Quantum confinement" Effekt, woraus sich einzigartige optische Eigenschaften ergeben oder nanoskalige poröse Partikel, welche den transdermalen oder intravenösen Einsatz dieser Materialien ermöglichen. Die interdisziplinären Forschungsbestrebungen zwischen Chemie, Physik, Biologie, Medizin und Verfahrenstechnik verfolgen dabei das Ziel, die vorteilhaften und vielfältigen Funktionalitäten auf neue Materialien zu übertragen und diese permanent für innovative technische Anwendungen verfügbar zu machen. In Form von Nanokompositen lassen sich die Eigenschaften der Nanomaterialien dabei sehr leicht in Strukturbauteile integrieren und für technische Produkte verwenden. So werden heutzutage durch Nanomaterialien bzw. Nanokomposite neben Verstärkungseffekten auch spezielle Funktionalitäten genutzt, um als Sensoren für Druck, Wärme oder Gase [1], als Flammschutzmittel [2], als Diffusionsbarriere [1], als UV-Schutzmittel [3], als wundheilfördernde Verbandsmittel [4], als Medikament-Transportsysteme [4], als Lichtkonverter oder lumineszierende Schichten in LED Anwendungen [5] und Solarzellen oder als aktive Medien in Festkörperlasern [6] übernommen, wobei diese nur einen kleinen Ausschnitt aus der Vielfalt der nanotechnologischen Anwendung darstellen.

Eine besonders rasante Entwicklung und entsprechend große Bedeutung kommt den polymeren Nanokompositen im Bereich der Optik zu. Durch den Einbau von anorganischen Partikeln lassen sich zahlreiche Funktionen und Eigenschaften von

makroskaligen anorganischen Festkörpern erhalten und mit der Herstellbarkeit, der variablen Verarbeitbarkeit und den speziellen Eigenschaften von Polymeren kombinieren. So ist es beispielsweise möglich optische integrierte Wellenleiter herzustellen, da polymere Nanokomposite durch Prozesse wie Fotolithographie, Aerosol- oder Ink-Jet-Printing, im Gegensatz zu reinen anorganischen Werkstoffen, zugänglich sind [7, 8]. Kriterien, die über die Anwendbarkeit von polymeren Nanokompositen in optischen Anwendungen und besonders in Wellenleiterstrukturen entscheiden, sind im Wesentlichen die Verarbeitbarkeit der Nanokomposite und das Streu- und Absorptionsverhalten im Material, welches durch große Brechungsindexdifferenzen zwischen Matrix und Füllstoff, Absorptionsbanden in den Materialkomponenten, sowie Streuung an mikro- und makroskaligen Einschlüssen in der Matrix verursacht werden [9].

Durch das Lösen dieser materialspezifischen Problemstellung bilden Polymere und polymere Nanokomposite eine vielseitige Alternative für klassische Gläser. In zahlreichen hochtechnischen Anwendungen wie Brillengläsern, Scheinwerfersystemen, Compact Discs (CDs), LED-Systemen, optischen Schaltsystemen und Modulatoren, sowie optischen Speichern konnten so bereits funktionalisierte Polymere auf Grundlage von Polyetherketonen, Polycarbonaten, Polyphenylsulfiden, Polyacrylaten, Polyamiden und weiteren eingesetzt werden. Dabei besitzen die gängigen Massenpolymere Brechungsindizes von $n \leq 1,6$ und spezielle hochbrechende Polymere in der Regel von $n \leq 1,7$. Die Realisierung von Brechungsindizes bis $n = 1,8$ wird dagegen nur über teure und schwer verarbeitbare Spezialitäten erreicht. In der Regel werden diese Polymere über Stufenwachstumsreaktionen von hochbrechenden Monomeren beispielsweise von Benzimidazolen, Phthalsäureanhydriden oder Chinoxalinen u.a. hergestellt [10, 11].

Besonders für die Implementierung von polymeren Nanokompositen in optische Strahlengänge sind möglichst hochbrechende Polymermatrizes notwendig, da eine Reihe anorganischer Nanopartikel hohe Brechungsindizes ($n > 1,8$) aufweisen. Neben hochbrechenden Monomeren für Stufenwachstumsreaktionen, konnten ähnlich wirkende Monomere auch für Kettenwachstumsreaktion hergestellt werden. Als kritisch erwies sich dabei oftmals die Polymerisation von Vinylmonomeren, da durch die Funktionalisierung der Vinylkohlenstoffe mit kompakten und sterisch anspruchsvollen Gruppen die Polymerisationsneigung abnimmt und somit durch niedrige Polymerisationsgrade oder Ausbeuten die mechanischen Eigenschaften stark begrenzt waren [12].

Eine interessante Alternative für diese Syntheseroute stellt jedoch die polymer-

analoge Funktionalisierung dar, welche zusätzlich die gezielte Steuerung von Brechungsindizes durch die Variation von Funktionalisierungsgraden ermöglicht. Zahlreiche polymeranaloge Techniken, wie Veresterungen, Veretherung, Acetalisierung oder C-C Bindungsknüpfung durch die Grignard Reaktion, konnten bereits erfolgreich angewendet werden [13]. Eine bisher selten genutzte polymeranaloge Umsetzung ist die Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung, welche die C-C Bindungsknüpfung ohne die Anwesenheit von Nukleophilen in der Polymerstruktur ermöglicht.

Zur Reduzierung des Streu- und Absorptionsverhaltens in polymeren Nanokompositen sind neben hochbrechenden Polymeren ebenso kleine und homogene Nanopartikel, sowie eine möglichst gleichförmige Verteilung der Nanopartikel in der Polymermatrix notwendig. So konnten in den letzten Jahrzehnten zahlreiche anorganische Systeme als Nanopartikel bzw. -kristallite mit Dimensionen $d < 100$ nm und enger Partikelgrößenverteilung synthetisiert werden, die für die Herstellung polymerer Nanokomposite genutzt wurden. Besondere Bedeutung haben dabei Partikelsysteme mit einer optischen Aktivität erlangt. Eine prominente Gruppe sind die "Quantum dots", welche durch den "Quantum Confinement" Effekt ein größenabhängiges Fluoreszenzverhalten zeigen und besonders für LED-Anwendungen von zunehmender Bedeutung sind. Hauptvertreter dieser Gruppe sind vor allem Halbleitermaterialien und metallische Nanopartikel [14]. Von ebenso großer Bedeutung für optische Anwendungen, sowie die Solar- und Halbleiterindustrie sind Nanopartikel mit "Up- und Down-Conversion" Eigenschaften, welche Photonen höherer bzw. niedrigerer Wellenlänge absorbieren und bei niedrigeren bzw. höheren Wellenlängen emittieren [15]. Typische Vertreter sind beispielweise mit Seltenerdmetallen dotierte Fluoride, Chloride oder Oxide der Alkali- und Seltenerdmetalle [16]. Neben der Leistungsfähigkeit der optischen Aktivität, welche bisher besonders im Mittelpunkt stand, rückt auch zunehmend der Brechungsindex der Partikel und Kristallite in den Fokus, da dieser ebenso über den Erfolg der optischen Anwendungen auf Basis von polymeren Nanokompositen entscheidet. Entsprechend groß ist das Bestreben nach optisch aktiven Nanopartikeln mit niedrigen Brechungsindizes ($n < 1,8$) oder der Steigerung dieser Eigenschaften bei vorhandenen niedrigbrechenden Systemen. Für technische Anwendungen sind zudem auch Nanopartikel ohne optische Aktivität aber hohem Brechungsindex von Interesse, da sie zur Herstellung von hochbrechenden Polymeren mit Brechungsindizes oberhalb 1,8 verwendet werden können. Die Verträglichkeit der Partikel mit und eine gute Dispersion in entsprechenden Polymermatrizes sind dabei zentrale Forschungsanliegen.

Der in-situ und postsynthetischen Funktionalisierung all dieser nanoskaligen Par-

tikel und Kristallite kommt eine zentrale und vielfältige Bedeutung zu, da diese die Stabilisierung der Nanostrukturen in verschiedenen Umgebungsmedien (hydrophobe oder hydrophile Gruppen), die Steigerung von optischen Aktivitäten oder die Sensibilisierung für Umgebungsbedingungen (pH-Wert) ermöglichen. Zahlreiche Techniken konnten für die Herstellung von Kern-Schale-Systemen (organisch und anorganisch Schale) etabliert werden, wobei die Bildung bzw. Funktionalisierung von organischen Hüllen durch Ligandenaustauschreaktionen die vielfältigste und flexibelste Technik der Funktionalisierung darstellt. So lassen sich Nanopartikel kontrolliert mit hydrophoben oder hydrophilen Funktionalitäten herstellen und im Anschluss, entsprechend der späteren Anwendung, gezielt austauschen.

Wie in anderen Forschungsbereichen der Nanotechnologie bieten die polymeren Nanokomposite auch in der Optik noch Entwicklungsmöglichkeiten. So werden für zahlreiche technische Probleme in der Halbleiterindustrie und Solarindustrie hochbrechende und leicht verarbeitbare Polymere und polymere Nanokomposite angestrebt, um diese durch spezielle Verarbeitungstechniken als integrierte monolithische optische Schichten oder Strukturen auftragen zu können. Dabei ist die Kombination mit weiteren Funktionalitäten, wie der in-situ Strukturierung durch Laser- und UV-Licht oder auch nicht-linearen optischen Eigenschaften, gewünscht. Zudem wird für die Verwendung von polymeren Nanokompositen in optischen Strahlengängen die gezielte Einstellung von Brechungsindizes über einen breiten Variationsbereich benötigt. Durch die Brechungsindexvariation unter Verwendung einer konstanten Polymerbasis kann sowohl eine maximale Reduzierung der Streu- und Absorptionsverluste zwischen Polymer und Nanopartikel, als auch eine Reduzierung von vielfältigen Prozessbedingungen bei der späteren Verarbeitung verschiedener Materialsysteme ermöglicht werden. Besonders für die Herstellung von polymeren Lichtleitern in der Faseroptik sind gezielt einstellbare hochbrechende polymere Kompositensysteme mit niedrigen Streu- und Absorptionsverlusten von Bedeutung, da sich höhere Übertragungsleistungen durch die Implementierung von Signalverstärkern oder Modulatoren realisieren lassen. Die Verwendung eines Baukastensystems auf Basis von polymeranalogen Reaktionen stellt hierfür eine vielversprechende und variable Möglichkeit dar, welche ebenfalls die Implementierung vielfältiger Funktionen ermöglicht.

Um die Integration von polymeren Nanokompositen in optischen Massenprodukten zu fördern bzw. die Kosten für Hightech-Produkte zu senken, sind neben einzigartigen und überragenden optischen Eigenschaften auch möglichst niedri-

ge Herstellungskosten von Bedeutung. Diese könnten durch die Herstellung von hochbrechenden Polymeren oder polymeren Nanokompositen auf Basis von günstigen Massenpolymeren realisiert werden, welche leicht zugänglich sind. Ein ebenso zentraler Wunsch der Optik und Halbleitertechnik ist die Realisierung von periodisch angeordneten und möglichst monodispersen Nanopartikeln mit definierten Abständen in variablen hochbrechenden Polymermatrizes, wodurch sich definierte Gitterstrukturen im Sub-Nanometer-Bereich durch einfache Prozessbedingungen herstellen lassen. Wie bereits durch Simulationsrechnungen bekannt, können periodische Strukturen und niedrige Absorptions- und Streuverluste eine drastische Leistungssteigerung von Wellenleitern auf Basis von polymeren Nanokompositen bewirken und diese für allgemeine technische Anwendungen verfügbar und attraktiv machen. Bisher sind solche Strukturen beispielsweise nur für metallische Gold Nanopartikel in Schichtsystemen bekannt, welche aufwendig durch Beschichtungs- (Spin-Coating), Laser- und Lithographietechniken hergestellt werden, auf metallische Partikelsysteme beschränkt sind und nicht zur Herstellung von Wellenleitern geeignet sind [17].

2 Zielsetzung und Lösungsansatz

Das Ziel dieser Arbeit besteht in der Entwicklung einer innovativen und kostengünstigen Synthesestrategie zur Herstellung von hochbrechenden Polymeren mit definiert einstellbaren Brechungsindizes, um durch Zugabe von geeigneten Nanopartikeln, optisch aktive Nanokomposite zu generieren, die möglichst niedrige Streu- und Absorptionsverluste aufweisen.

Aus dieser Zielsetzung ergeben sich für die vorliegende Arbeit, welche im Rahmen eines Forschungsprojektes der VW-Stiftung in Kooperation mit dem Laserzentrum Hannover durchgeführt wurde, drei Schwerpunkte.

Erstens: Die Synthese von Polymeren aus zugänglichen Monomeren mit gezielt einstellbaren bzw. möglichst hohen Brechungsindizes, die über die Synthese variabel gesteuert werden können. Diese Polymersysteme sollen eine gezielte Anpassung des Brechungsindex über einen großen Wertebereich und eine variable Abstimmung auf die anschließend zu synthetisierenden Füllstoffsysteme ermöglichen, um einerseits für den Einsatz als Wellenleiter in optischen Bauteilen genutzt zu werden und andererseits um Unterschiede zu den Brechungsindizes der Nanopartikel zu minimieren.

Zweitens: Die Darstellung und Funktionalisierung von anorganischen Nanopartikeln, welche in Abhängigkeit des Brechungsindex der Polymermatrix ausgewählt und auf die Eigenschaften der verwendeten Polymere angepasst werden. Hierdurch sollen optisch aktive Nanopartikel hergestellt werden, die in Kombination mit den hergestellten Polymeren als integrierte Signalverstärker in Wellenleitern einsetzbar sind und somit Intensitätsverluste ausgleichen bzw. reduzieren können.

Drittens: Die Herstellung von Nanokompositen, die sich durch variable Brechungsindizes bzw. eine optische Aktivität auszeichnen, wobei eine möglichst gute Dispersion in der jeweiligen Polymermatrix erforderlich ist. Mit diesen Nanokompositen soll der Nachweis der erfolgreichen Anwendung der Synthesestrategie erbracht werden, dass diese Werkstoffe sich durch möglichst niedrige Streu- oder Absorptionsverluste auszeichnen.

Die geplante Vorgehensweise zur Herstellung von polymeren Nanokompositen mit

gezielt einstellbaren optischen Eigenschaften ist schematisch in Abbildung 1 dargestellt.

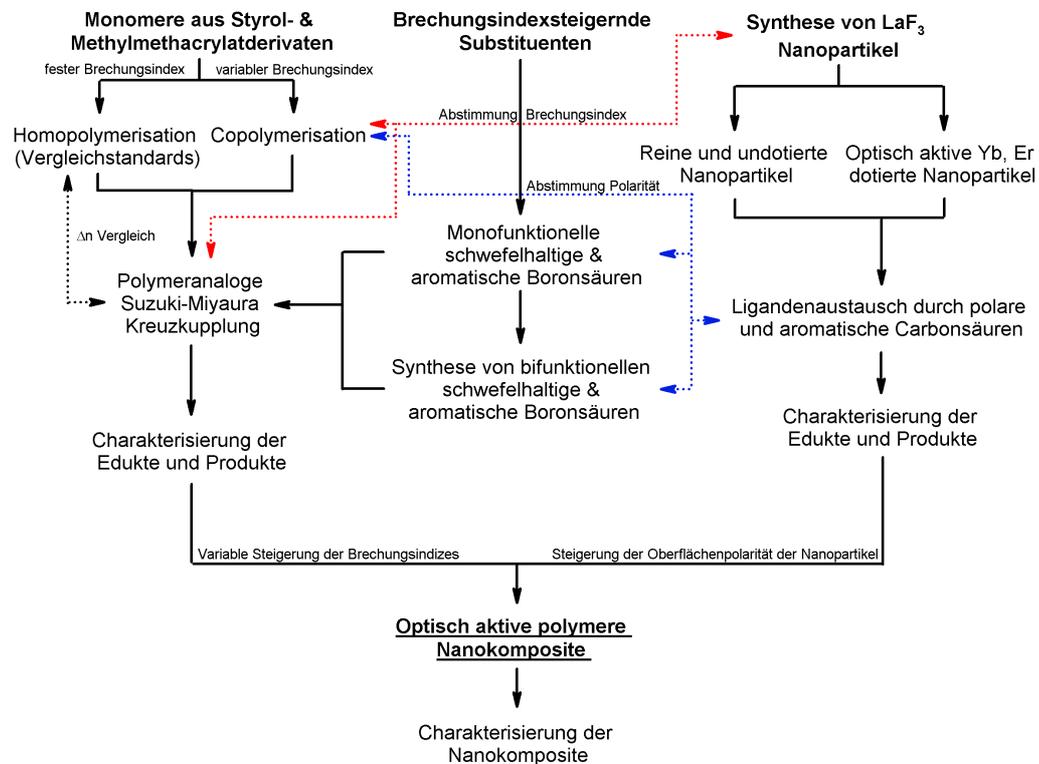


Abb. 1: Schema der vorliegenden Arbeit zur Herstellung von polymeren Nanokompositen auf Basis von Styrol- und Methacrylatderivaten

In der Arbeit sollen ausschließlich kommerziell verfügbare Monomere verwendet werden, die bereits einen hohen Brechungsindex besitzen, um die Steigerung des Brechungsindex durch die Integration bzw. Substitution von funktionellen Gruppen über das in der Literatur beschriebene Maß zu realisieren.

Die Polymere sollen in der ersten Stufe aus Styrol- bzw. Methacrylatderivaten oder als Copolymere unter Verwendung dieser Bausteine synthetisiert werden, wobei der Mechanismus der Kettenwachstumsreaktion genutzt wird.

Die Strategie um die gezielte Einstellung des Brechungsindex der Makromoleküle zu gewährleisten, beruht zum Einen auf der Nutzung funktioneller Gruppen an den Monomereinheiten und zum Anderen auf der Verwendung funktioneller Gruppen, die über polymeranalogue Umwandlung eingeführt werden. Dabei soll untersucht werden, inwiefern die Größe der funktionellen Gruppen die Umsetzung durch ste-

rische Hinderung begrenzt, was einer wirtschaftlichen Anwendung entgegenwirken würde. Auf diese Weise soll ermittelt werden, in welchem Ausmaß die Steigerung bzw. Senkung des Brechungsindex realisierbar ist.

Die Variation der Anzahl an funktionellen Gruppen soll über die eingesetzten Monomeranteile während der Copolymerisation gesteuert werden, wofür die Kenntnis der Copolymerisationsparameter der verwendeten Monomere und der Reaktionsbedingungen erforderlich ist, die im Rahmen der Arbeit ermittelt werden sollen.

Die Durchführung polymeranaloger Reaktionen soll auf der Darstellung von entsprechenden funktionellen Seitengruppen basieren, die aufgrund der bisherigen Studien zur Erhöhung des Brechungsindex beitragen. Hierfür eignen sich Cl-, Br-, I-, S-, P- und N-Atome oder elektronenziehende und -schiebende Substituenten an konjugierten aromatischen Systemen zur Steigerung des Brechungsindex. Im Rahmen der Arbeit soll ein neuer Weg beschritten werden, wonach ausschließlich funktionelle Seitengruppen mit Schwefelatomen als Heteroatome hergestellt werden. Diese Entscheidung beruht auf der Tatsache, dass die freien Elektronenpaare des Schwefels sich leicht polarisieren lassen [18, 19]. Die S-Atome sollen in konjugierten aromatischen Systemen integriert vorliegen, so dass der Einfluss des Schwefelgehalts in Kombination mit π -Elektronen eine erhöhte Wirkung auf den Brechungsindex ausüben kann.

Als polymeranaloge Reaktion zur Einführung hergestellter funktioneller Seitengruppen soll die, in der präparativen Polymerchemie bisher wenig dokumentierte, Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungsreaktion als Synthesetechnik eingesetzt werden. Mit dieser lassen sich vorgefertigte Molekülgruppen in Form von Boronsäuren in die Polymerstruktur als Seitengruppen einführen.

Die Synthese von optisch aktiven Nanopartikeln soll so gestaltet werden, dass eine größtmögliche Ähnlichkeit der Brechungsindizes zwischen Polymermatrix und Füllstoff vorliegt. Auf theoretischen Betrachtungen aufbauend, soll die Minimierung von Streuverlusten in Nanokompositen erreicht werden. Weiterhin soll eine entsprechende optische Aktivität, wie die "Up-Conversion" Eigenschaft erzielt werden, um in Nanokompositen als Signalverstärker verwendet zu werden. "Up-Conversion" bezeichnet die Absorption von Licht bei einer oder mehreren Wellenlängen und der anschließenden Emission von Licht bei einer kürzeren Wellenlänge als der Anregungswellenlänge.

Die Partikelgröße soll 100 nm nicht überschreiten, um Streuverluste weiter zu minimieren. Zusätzlich soll zur Verbesserung der Dispersion und Distribution eine

adäquate Funktionalisierung der Nanopartikeloberflächen erfolgen.

Aus den hergestellten Polymeren und Nanopartikeln soll die Herstellung von Nanokompositen und eine Überprüfung der angestrebten Beeinflussung des Brechungsindex erfolgen. Die hergestellten Verbindungen sollen hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften charakterisiert und mit theoretisch erwarteten Werten verglichen werden.

3 Stand des Wissens

Die Herstellung von polymeren Nanokompositen mit gezielt eingestellten optischen Eigenschaften ist eine komplexe Aufgabe, welche Kenntnisse aus den verschiedensten Bereichen der Chemie und Physik erfordert. Im folgenden Kapitel wird ein Überblick über die wichtigsten theoretischen Grundlagen zum Verständnis der in Abschnitt 4 diskutierten Arbeit, verbunden mit aktuellen Erkenntnissen zu den ausgewählten Forschungsbereichen, gegeben.

Der erste Teil betrachtet die für den präparativen Teil verwendeten Komponenten (Polymermatrix und Füllstoff) näher. Begonnen wird dabei mit einer ausführlichen Betrachtung der Synthese von Polymeren, da diese den Hauptteil der Arbeit darstellen. Schwerpunkt hierbei ist, entsprechend dieser Arbeit, die Synthese von Polymermatrizes aus Vinylmonomeren. Die Variation der optischen Eigenschaften durch die Funktionalisierung von Polymeren schließt sich an. Es werden sowohl theoretische Möglichkeiten zur Variation von optischen Eigenschaften erläutert, als auch ausgewählte Reaktionen diskutiert. Nanofüllstoffe in Form von optischen Nanopartikeln werden im Anschluss behandelt. Hierbei liegt der Schwerpunkt auf der Stabilisierung von Partikeln durch die Variation von Ligandensystemen. Die verschiedenen Arten und Besonderheiten von Fluoridpartikeln werden diskutiert, welche im praktischen Teil der Arbeit verwendet wurden. Verschiedene Möglichkeiten zur Herstellung von Nanokompositsystemen werden kurz besprochen. Neben der praktische Herstellung von Polymeren ist der theoretischen Vorhersage von optischen Eigenschaften ein Abschnitt in diesem Kapitel gewidmet. Dieser dient der Planung und zielgerichteten Synthese von Verbindungen. Es werden die verschiedenen Ansätze diskutiert und die Vorhersage mittels Connectivity Indizes ausführlich erläutert. Abschließend werden noch die wichtigsten physikalischen Größen und Effekte betrachtet, welche für die Herstellung der gewünschten polymeren Nanokomposite eine Rolle spielen.

3.1 Polymere Werkstoffe

Die Polymere haben für die Gesellschaft des 21. Jahrhunderts eine zentrale Bedeutung, da sie in nahezu jedem Bereich des täglichen Lebens als Struktur- und

Funktionswerkstoff Verwendung finden. Hierbei handelt es sich um Makromoleküle (Ketten), welche aus kovalent verknüpften funktionellen Monomereinheiten in Polyreaktionen gebildet werden. Als Grundbausteine (Monomere) dienen in der Regel di- und polyfunktionelle Moleküle, die Endprodukte bzw. Derivate aus petrochemischen Prozessen sind [20].

Durch die hohe Anzahl an Kettensegmenten im Polymer besitzen diese physikalische Eigenschaften, welche von der Addition weiterer Kettensegmente unabhängig sind. Zusätzlich zu Polymeren werden Oligomere unterschieden, die sich durch kleinere Molmassen auszeichnen und gesonderte, molmassenabhängige Moleküleigenschaften aufweisen, im Besonderen niedrigere Glasübergangstemperaturen.

Grundsätzlich werden die physikalischen Polymereigenschaften von der Struktur und Anordnung der Monomere im Polymerrückgrat, sowie der Zusammensetzung verschiedener Monomereinheiten in Copolymeren bestimmt [21]. Die Ursache hierfür ist die unterschiedliche Kettenflexibilität, welche im besonderen Maß die Glasübergangstemperatur (T_g) bestimmt. So führen sperrige Seitengruppen und steife Polymerrückgrate zu einer T_g Erhöhung, wie es anhand der schrittweisen Epoxidierung von Butadien Kautschuk zu sehen ist [22]. Die T_g , als zentrale Größe der Polymerverarbeitung, kann zudem gezielt durch Vernetzung eingestellt werden, so dass neben unvernetzten Systemen auch weitmaschig und engmaschig vernetzte Polymere unterschieden werden. Aufgrund dieser Merkmale unterscheidet man vier Gruppen von polymeren Werkstoffen [23].

1. Thermoplasten besitzen hohe T_g und unvernetzte Polymerketten, sowie einen Schmelzpunkt
2. Elastomere besitzen niedrige T_g und weitmaschig vernetzte Polymerketten
3. Thermoplastische Elastomere sind zweiphasige Stoffverbunde, welche sowohl einen hohen als auch niedrigen T_g und zudem eine physikalische Vernetzung aufweisen
4. Duomere besitzen engmaschig vernetzte Polymerketten

Die für diese Arbeit relevante Gruppe polymerer Werkstoffe sind die Thermoplasten, welche als unvernetzter Feststoff betrachtet und oberhalb ihrer jeweiligen T_g eingesetzt werden.

Bei den Thermoplasten wird von der Gleichförmigkeit der Wiederholungseinheiten zudem die Ausbildung von übermolekularen Strukturen (z.B: Kristalliten) bestimmt, die das physikalische Eigenschaftsbild zusätzlich prägen [24]. Weiterhin ist die Präsenz funktioneller Gruppen, die Nebenvalenzkräfte ausbilden, maßgeblich

für die Brucheigenschaften von Werkstoffen [24].

Aufgrund der zahlreichen Herstellungsverfahren, der variablen Zusammensetzung und ihres Einsatzes erfolgt die Klassifizierung von Polymeren nach a) Herstellung/Herkunft, b) Anzahl/Anordnung der Monomere c) Polymerstruktur und/oder d) ablaufender Polyreaktion [13]. Die Untergliederung nach ablaufender Polyreaktion ist für die im Folgenden gebrauchten Polymere sowie die beabsichtigte Herstellung von Nanokompositen am hilfreichsten, da bereits wichtige Informationen zur weiteren Verarbeitbarkeit der Polymere, Polymereigenschaften und Herstellung von Kompositen impliziert sind.

Die Herstellung von Nanokompositen ist grundsätzlich aus jedem geschmolzenen Polymer durch mechanisches Mischen, durch Dispergieren von Partikeln in gelösten Polymeren oder durch direkte Polymerisation von in Monomeren dispergierten Partikeln zugänglich. Entsprechende Verfahren werden im Abschnitt 3.3.5 näher erläutert.

3.1.1 Reaktionsmechanismen

Die zur Herstellung von Thermoplasten einsetzbaren Polyreaktionen beruhen entweder auf Kettenwachstums- oder Stufenwachstumsreaktionen.

Kettenwachstumsreaktionen können durch Nutzung verschiedener Reaktionsmechanismen durchgeführt werden, die sich in der Initiierung einer wachstumsaktiven Spezies unterscheiden. Je nach Art der eingesetzten Monomere kann das Kettenwachstum durch radikalische, kationische oder anionische Polymerisationsmechanismen, sowie durch koordinative Polyinsertionen (Ziegler-Natta Katalyse), ringöffnende Metathese-Polymerisation und Gruppentransferpolymerisation durchgeführt werden [25]. Diese verschiedenen Mechanismen verbindet, dass der Reaktionsstart und die Monomeranlagerung an wenigen aktiven Zentren stattfindet, die ihre Aktivität nicht verlieren. So einmal gestartet, besitzt die Kettenreaktion eine geringe Aktivierungsenergie mit entsprechend hoher Reaktionsgeschwindigkeit und verläuft bis ein Abbruchkriterium erreicht wird oder bewusst zugegeben wird, um die Kettenlänge zu kontrollieren.

Polykondensations- und Polyadditionsreaktionen werden hingegen als Stufenwachstumsreaktionen bezeichnet. Reaktionen dieser Art zeichnen sich durch Monomere aus, die in der Regel verschiedene funktionelle Gruppen gleicher Reaktivität besitzen, welche ohne oder mit Katalysator bzw. Aktivator wachsen können. Das Wachstum erfolgt in Stufen an vielen Molekülen gleichzeitig und kann beliebig unterbrochen und fortgesetzt werden [24].

Die in dieser Arbeit hergestellten Polymere und Copolymere sind radikalisch polymerisierte Produkte (s. Kap. 4). Daher wird im Folgenden ausschließlich die radikalische Polymerisation näher betrachtet.

3.1.2 Radikalische Polymerisation

Radikalische Polymerisationen laufen in vier Reaktionsschritten ab: Initiierung, Kettenstart, Kettenwachstum und Abbruch (Abb. 2).

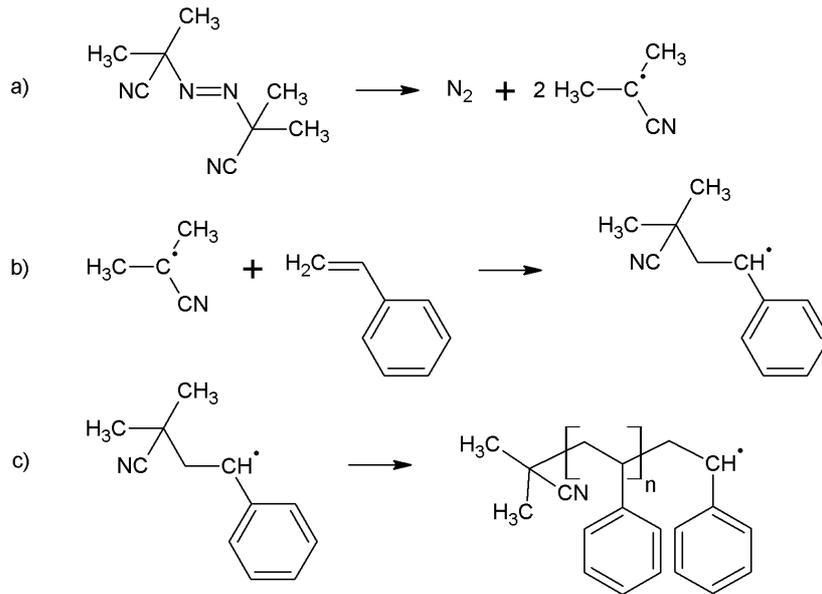


Abb. 2: a) Initiierung, b) Kettenstart und c) Kettenwachstum von Polystyrol in Verbindung mit Azo-bis-(isobutyronitril)

Start der Reaktion ist die in-situ Bildung von Radikalen (ungepaarte Elektronen), die ein reaktives Zentrum bilden. Die dabei erfolgende homolytische Spaltung von kovalenten Bindungen kann thermisch, photochemisch und elektrochemisch, sowie durch Redox-Reaktionen initiiert werden. Typische Radikalbildner sind Peroxide (z.B. Dibenzoylperoxid - BPO), Azoverbindungen (z.B. Azo-bis-(isobutyronitril) - AIBN), Hydroperoxide (z.B. Cumolhydroperoxid - CUHP), Persulfate (Kaliumperoxidisulfat) und organometallische Verbindungen (z.B. Fentons Reagenz - H_2O_2/Fe^{2+}), welche klassisch im Verhältnis von $\approx 0,1 - 1,0$ Gew% pro Monomer eingesetzt werden. Zu beachten ist hierbei der „Käfig Effekt“, welcher die Initiatorausbeute für alle Initiatoren, mit Ausnahme der Redoxsysteme, erklärt. So liegen die gebildeten Radikale zunächst paarweise in sog. Lösemittelkäfigen vor. Bevor sie

aus diesen Käfigen heraus gelangen, können die Radikale rekombinieren, mit sich selbst (z.B. Protonenabstraktion) oder aber auch mit Monomeren reagieren. Außerhalb des Lösemittelkäfigs können sie ebenfalls mit Monomeren reagieren oder sich zersetzen. Dies zeigt, dass die Radikalausbeute von der Wechselwirkung zwischen dem verwendeten Lösemittel- und Initiatorsystem abhängig ist [12].

Ohne die Verwendung von Initiatoren lassen sich nur für wenige Monomere thermische Polymerisationsreaktionen (Dunkelpolymerisationen) beobachten, wie sie für Styrol ablaufen. Dabei wird aus zwei Monomermolekülen in einer Diels-Alder-Reaktion ein dibenzylischer Wasserstoff gebildet, welcher sich leicht durch ein weiteres Monomermolekül als Radikal abspalten lässt und somit ein Kettenwachstum initiieren kann [23].

Für die radikalische Polymerisation geeignete Monomere zeichnen sich durch ungesättigte Kohlenstoffbindungen aus. Klassische Vertreter sind Vinylmonomere, wie Vinylchlorid und Tetrafluorethylen oder verschiedene substituierte Styrole [26, 27] und Acrylate [28, 29].

Die bei der Initiierungsreaktion gebildeten Initiatorradikale werden beim Kettenstart durch Polarisierung der Vinylbindung an das Monomer addiert und ihr reaktives Zentrum auf die addierten Monomere übertragen. An die gebildeten Monomer-radikale, die auch als Startradikale bezeichnet werden, addieren in den Folgenden schnellen Wachstumsschritten unter Übertragung der reaktiven Zentren weitere Monomere, so dass die Polymerketten rasch einen hohen Polymerisationsgrad erreichen.

Die Wachstumsreaktionen werden bei der radikalischen Polymerisation fortgesetzt bis Abbruchkriterien erfüllt sind. Einerseits versucht man die möglichen Abbruchreaktionen, wie Rekombination oder Disproportionierung (Abb. 3), zu vermeiden, um hohe Umsätze zu erzielen. Andererseits ist man bestrebt bei höheren Umsätzen Kettentransferreaktionen, die zur Vergelung führen, durch zugeführte Radikalfänger wie Phenole, Chinone, Diphenylamine oder Iod zu unterbinden [30]. Durch die Disproportionierung verändert sich die Kettenlänge der Polymerketten nicht, so dass die Molmasse konstant bleibt. Bei der Rekombination wird durch die Verknüpfung zweier Makroradikale die Kettenlänge stark vergrößert, wodurch sich das Molekulargewicht aus der Summe der einzelnen Ketten ergibt.

Radikalfänger werden neben ihrer Funktion als Abbruchreagenz ebenfalls als Stabilisatoren für Monomere verwendet, um mögliche unerwünschte und spontane Dunkelreaktionen zu unterbinden. Im Fall eines elektronenreichen Styrolradikals entscheidet die Wahl zwischen elektronenreichen oder -armen Stabilisator darüber,

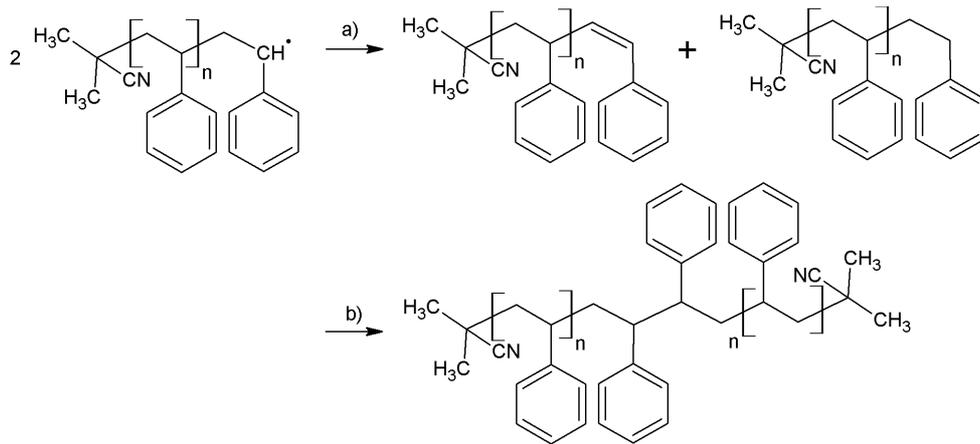


Abb. 3: Mechanismus von a) Disproportionierung und b) Rekombination für die Polymerisation von Polystyrol mit Azo-bis-(isobutyronitril)

ob dieser als Verzögerer oder Inhibitor wirkt. So wirkt das elektronenarme 1,4-Benzochinon als Inhibitor, indem es nach der Zugabe mit vorhandenen hochreaktiven Radikalen reaktionsträge Radikale bildet, welche keine Polymerisation auslösen können. Sind diese jedoch verbraucht, findet Polymerisation mit gleicher Geschwindigkeit statt, wie ohne Inhibitor. In Kombination mit Methylmethacrylat fungiert 1,4-Benzochinon lediglich als Verzögerer (Abb. 4) [23]. 4-*tert*-Butylcatechol stellt den am meisten gebrauchten Inhibitor für Styrolerivate dar, wohingegen Nitrobenzol als Reaktionsverzögerer verwendet wird [23].

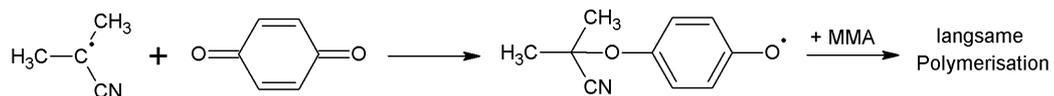


Abb. 4: Wirkung von 1,4-Benzochinon als Verzögerer der Azo-bis-(isobutyronitril) initiierten radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat

Die radikalische Polymerisation ist eine stark exotherme Reaktion und benötigt eine gute Temperaturkontrolle. Diese ist besonders bei der Durchführung von Substanzpolymerisationen ohne Lösemittel wichtig. Im Fall der homogenen Substanzpolymerisation wirkt das Monomer als Lösemittel für das gebildete Polymer, wohingegen bei der heterogenen Substanzpolymerisation das gebildete Polymer im Monomer nicht löslich ist. Diese Synthesetechnik für die Umsetzung von Styrol-

und Methacrylatderivaten ist vor allem in der Industrie beliebt, da die so hergestellten Polymere geringe Verunreinigungen aufweisen und die Polymere direkt in ihrer späteren Produktform auspolymerisiert werden können.

Ausgenutzt wird hierbei der Geleffekt (Trommsdorff-Effekt), der bei hohen Umsätzen eintritt. Mit zunehmenden Umsätzen steigt aufgrund des Monomerverbrauchs die Viskosität des Reaktionsgemisches stark an. Dabei wird die Kettenbeweglichkeit stark erniedrigt und mögliche Abbruchreaktionen zunehmend behindert. Zudem sind Initiator- und Monomermoleküle aufgrund des geringen Molekulargewichts weiterhin beweglich, so dass eine Selbstbeschleunigung der Reaktion einsetzt. Durch die hohe Konzentration an Polymerketten und aktiven Makroradikalen finden vermehrt Übertragungsreaktionen statt, welche zu Verzweigungen führen [23].

Durch die Verwendung der Lösungspolymerisation können Geleffekte verhindert werden, da durch das Lösemittel die Kettenbeweglichkeit auch bei hohen Umsätzen aufrecht erhalten wird.

Auf die Erklärung von weiteren Synthesetechniken der radikalischen Polymerisation wie der Suspensions- und Emulsionspolymerisation, sowie der lebend radikalischen Polymerisation [31] mit ihren verschiedenen Techniken (Atom Transfer Radical Polymerization - ATRP [32–34], Nitroxide Mediated Polymerization - NMP [35, 36] und Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization - RAFT [37, 38]) wird im Folgenden verzichtet, da diese nicht Bestandteil der praktischen Versuche waren.

Einflussfaktoren auf den Polymerisationsverlauf

Die Monomeraddition erfolgt entsprechend einer Anti-Markownikow-Addition bevorzugt am sterisch weniger gehinderten und energetisch günstigeren, ungesättigten Kohlenstoff. Die Resonanzstabilisierung und Polarisierung der Doppelbindung durch Substituenten bestimmt dabei den energetischen Charakter der Vinylkohlenstoffe. So gilt: substituierte Kohlenstoffe stabilisieren Radikale durch Hyperkonjugation ebenso wie aromatische Strukturen durch Delokalisierung von π -Elektronen. Die Reaktivität der Radikale steigt entsprechend der Reihenfolge der Substituenten: Benzyl < Allyl < Tertiär < Sekundär < Primär < Methyl. Somit sinkt die bevorzugte Addition von Radikalen mit zunehmender Substitution am Radikal und abnehmender Substitution am angegriffenen Vinylkohlenstoff [39]. Dabei ist zu beachten, dass gleichzeitig mit zunehmender Länge der Substituenten am sp^2 hybridisierten

Kohlenstoffe die Reaktivität dieser Kohlenstoffatome sinkt. Mit zunehmender Stabilisierung entstehender Kettenradikale steigt ebenso die Einbaugeschwindigkeit von Monomeren in wachsende Ketten [23]. Als Resultat dieser verschiedenen Einflüsse lassen sich einfache Alkene (z.B. Ethen, Propen, usw.) deutlich schwieriger radikalisch Polymerisieren, als substituierte Alkene (z.B. Styrol, Vinylchlorid, Tetrafluorethen, usw.) [39].

Die Reaktionskinetik lässt sich zudem durch die Wahl des eingesetzten Lösemittels mitunter stark beeinflussen. Durch erhöhte Wechselwirkungen zwischen Lösemittel und Monomeren kann die Löslichkeit und Reaktivität der Monomere erhöht und dadurch die Aktivierungsenergie für die Wachstumsreaktion erniedrigt werden. Ebenfalls können polare Lösemittel geladene Übergangszustände stabilisieren und somit Aktivierungsenergien erniedrigen [40, 41]. Ebenso wurde gezeigt, dass durch Verwendung von ionischen Flüssigkeiten, anstelle von polaren organischen Lösungsmitteln, die Wachstumskonstanten für polare Monomere zusätzlich gesteigert werden [42]. Heteroatome oder funktionelle Gruppen wie Nitrile, Aldehyde oder Epoxide, welche in Monomerstrukturen enthalten sind, können die Polymersynthese ebenfalls beeinflussen, indem sie den Initiator deaktivieren oder über Mehrfachbindungen bzw. Öffnung von Oxiranringen in das Polymerrückgrat eingebaut werden [24].

Des Weiteren werden für Monomere mit konjugierten Doppelbindungen meist verschiedene Strukturtypen beobachtet, deren Bildung in Abhängigkeit der Wahl des Lösungsmittels, koordinativen Katalysators und Initiators erfolgt [20]. 1,3-Butadien lässt sich durch die Verwendung verschiedener Ziegler-Natta-Katalysatoren sowohl zu nahezu 100% zu *cis*-1,4-Polybutadien und *trans*-1,4-Polybutadien umsetzen [43]. Dabei verbleibt eine Doppelbindung pro Dien unreaktiv im Polymer, welche nach wie vor reaktiv ist und zur Ausbildung eines Netzwerkes verwendet werden kann. So lassen sich die Produkte *cis*-1,4-Polybutadien, *trans*-1,4-Polybutadien und 1,2-Polybutadien des 1,3-Butadien durch die Vulkanisation mit Schwefel allesamt chemisch vernetzen [44]. Die Polymerisation von nicht konjugierten Dienen, wie dem 1,5-Hexadien, führt dagegen bevorzugt zu Cyclisierungsreaktionen [45].

Neben der gezielten Vernetzung von unverzweigten radikalisch hergestellten Polymeren, können verzweigte Polymere auch während der radikalischen Polymerisation gebildet werden. Hierbei handelt es sich um Kettenübertragungsreaktionen, welche entsprechend dem Kettenabbruch durch Disproportionierung ablaufen. Im Gegensatz dazu abstrahiert das angreifende Radikal kein Proton von einem Koh-

lenstoffatom, das dem Radikal benachbart, sondern irgendwo mitten in der angegriffenen Polymerkette angeordnet ist. Das neu entstandene Radikal addiert im Folgenden Monomere und führt somit zur Verzweigung der Polymerkette. Dieser Effekt der Kettenübertragung lässt sich auch für Lösemittel-, Monomer- und Initiator-moleküle beobachten, welche ihrerseits die Radikale wieder auf Polymerketten übertragen können. Die so durchgeführte Verzweigung lässt sich gezielt durch Auswahl der Initiatorsysteme, Lösemittel, Monomere und Kettenübertragungsreagenzien steuern bzw. unterbinden.

So kann bei der radikalischen Polymerisation von Styrol und Methylmethacrylat durch die Verwendung von Azo-bis-(isobutyronitril) anstelle von Peroxiden oder Hydroperoxiden die Wahrscheinlichkeit für das ablaufen von Kettenübertragungen zu Initiator-molekülen deutlich gesenkt werden [46]. Im Allgemeinen wird durch die Übertragung von Radikalen auf niedermolekulare Moleküle wie Monomere die durchschnittliche Kettenlänge verkürzt und die entsprechende Molmassenverteilung verbreitert.

Copolymerisation

Polymereigenschaften werden maßgeblich durch die Struktur und Anordnung von Wiederholungseinheiten im Polymerrückgrat bestimmt. Zur Kombination der Eigenschaften verschiedener Polymere werden Copolymere gebildet, welche aus mindestens zwei unterschiedlichen Monomeren bestehen. Abhängig von den gewählten Reaktionsmechanismen und den Verfahrensbedingungen können die Monomere statistisch bzw. alternierend oder in Blöcken, die aus jeweils einer Monomerart bestehen, eingebaut werden. Je nach Anordnung der Monomere und dem Einbauverhältnis ergeben sich Makrostrukturen die zu diskreten Eigenschaften führen, die technisch relevant sind. Die Unterscheidung der Copolymere, aufgrund der Monomeranordnung (Kapitel 3.1) im Makromolekül, erfolgt zwischen statistischen Copolymeren, Sequenzpolymeren, Blockcopolymeren und Pfropfcopolymeren.

Copolymerisationsverhalten

Das strukturelle Einbauverhalten verschiedener Monomere wird für statistische Copolymere, Sequenzpolymere und Blockcopolymere durch die Reaktivität des aktiven Zentrums eines Makroradikals gegenüber Monomeren der gleichen Art bzw. Monomeren einer anderen Art bestimmt. Qualitativ wird dies anhand der Copo-

lymerisationsgleichung (Gl. 3.1) von Alfrey und Goldfinger [47] beschrieben.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left[\frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \right] \quad (3.1)$$

mit $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$, $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$

Die Zusammensetzung des gebildeten Copolymers $d[M_1]/d[M_2]$ ist dabei von den vorliegenden Reaktivitätsverhältnissen r_1 , r_2 und der aktuellen Monomierzusammensetzung $[M_1]/[M_2]$ abhängig. Die Reaktivitätsverhältnisse entsprechen den Quotienten der Geschwindigkeitskonstanten für die Monomeranlagerung an das wachsende Kettenende und beschreiben das Einbauverhalten von Monomeren in Copolymeren. Durch unterschiedliche Reaktivitäten der Monomere unterliegt die Monomierzusammensetzung ($[M_1]$, $[M_2]$) des Reaktionsgemischs einer ständigen Änderung, wodurch die Zusammensetzung des gebildeten Copolymers nicht zwangsläufig dem Monomerverhältnis zum Reaktionsstart entspricht. Bei Kenntnis der Monomierzusammensetzung und der Copolymerisationsparameter kann jedoch durch Gleichung 3.1 zu jedem Zeitpunkt der Reaktion die Zusammensetzung des gebildeten Polymers beschrieben bzw. vorausgesagt werden [47, 48]. Die Struktur eines gewünschten Copolymers lässt sich aus den Werten r_1 , r_2 vorhersagen, wobei für $r_1=r_2=r_i$ fünf verschiedene Grenzfälle für das Einbauverhalten unterschieden werden [49]:

1. $r_i=0$ Die Wachstumskonstanten für die Homopolymerisationen sind Null. In das aktive Kettenende wird ausschließlich das andere Monomer eingebaut. Streng alternierende Copolymeren werden gebildet.
2. $r_i<1$ Das andere Monomer wird bevorzugt eingebaut. Es erfolgt die Bildung von statistischen Copolymeren.
3. $r_i=1$ Beide Monomere werden mit gleicher Wahrscheinlichkeit eingebaut. Die Monomerkonzentration ändert sich nicht und entspricht der späteren Copolymerzusammensetzung. Es werden ideale Copolymeren gebildet.
4. $r_i>1$ Das gleiche Monomer wird bevorzugt eingebaut. Es erfolgt die Bildung von Blockcopolymeren.
5. $r_i=\infty$ Der Einbau von anderen Monomeren findet nicht statt. Es werden nur Homopolymere gebildet, welche nebeneinander vorliegen.

Die entsprechenden Zusammensetzungen der Copolymeren lassen sich in Abhängigkeit von der Monomierzusammensetzung und den entsprechenden Reaktivitäts-

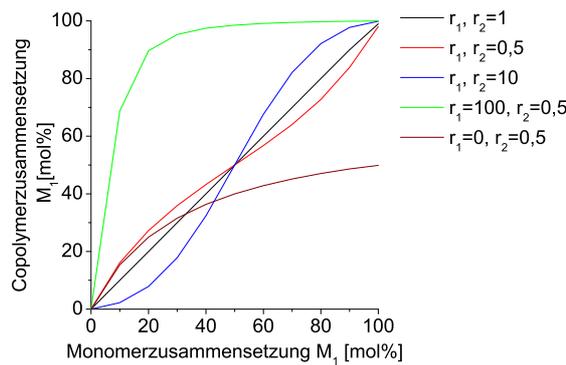


Abb. 5: Abhängigkeit der Copolymerzusammensetzung von der Monomerzusammensetzung für verschiedene Reaktivitätsverhältnisse der Monomere

verhältnissen der zu betrachtenden Monomere in Copolymerisationsdiagrammen darstellen. In Abbildung 5 ist ein Copolymerisationsdiagramm für die bereits besprochenen Grenzfälle der Reaktivitätsverhältnisse zur Veranschaulichung aufgetragen [23, 49].

Für die Bestimmung von Reaktivitätsverhältnissen stehen Methoden von Mayo-Lewis [48], Fineman-Ross [50], Kelen-Tüdös [51] und Tidewell-Mortimer (NLS-curve fitting) [52] zur Verfügung. Die Anwendbarkeit der einzelnen Gleichungen wird durch den Umsatz (p) der Copolymerisation und den damit verändernden Monomer- und Copolymerzusammensetzungen während der Reaktion begrenzt. Pfropfcopolymere werden durch diese Gleichung nicht beschrieben, da Seitenketten durch zusätzliche Reaktionsschritte in das Makromolekül eingebracht werden und nicht in Gleichung 3.1 berücksichtigt werden. Gleiches gilt für Blockcopolymere, bei denen die Polymerblöcke erst nachträglich zusammengefügt werden.

Copolymerisationsparameter nach Fineman/Ross und Kelen/Tüdös

Die Bestimmung von Copolymerisationsparametern nach der Methode von Fineman/Ross erfolgt durch die lineare Darstellung der Copolymerisationsgleichung 3.1. Das molare Monomerverhältnis $a = [M_1]/[M_2]$ und molare Verhältnis an Wiederholungseinheiten im wachsenden Copolymer $b = d[M_1]/d[M_2]$ wird hierfür entsprechend Gleichung 3.2 dargestellt.

$$b = \frac{r_1 \cdot a + 1}{\left(\frac{r_2}{a}\right) + 1} \quad (3.2)$$

Die Umstellung dieser Gleichung liefert Gleichung 3.3, welche in ihrer graphischen Darstellung von $a - (a/b)$ über (a^2/b) die r-Werte, als Ordinatenabschnitt (r_2) und Anstieg der Geraden (r_1), liefert [50].

$$a - \left(\frac{a}{b}\right) = r_1 \left(\frac{a^2}{b}\right) - r_2 \quad (3.3)$$

Durch den Ansatz von Kelen/Tüdös wird die zeitliche Änderung der Monomerkonzentration im Rahmen der Copolymerisation und die Änderung der Messpunktstände in der linearen Auftragung berücksichtigt, so dass diese Methode auch für Umsätze von bis zu 50% anwendbar ist. Die Methode von Fineman/Ross ist dagegen nur für sehr kleine Umsätze gültig [13, 25].

Die Methode von Kelen/Tüdös basiert auf dem Ansatz von Fineman/Ross und wird durch die Konstante α erweitert (Gl. 3.4). Dieser ist für die Verteilung der experimentellen Werte im Intervall (0,1) verantwortlich. Für nahezu identische Reaktivitätsverhältnisse ($r_1 \approx r_2$) ist die Wahl von $\alpha=1$ geeignet, wohingegen für sehr unterschiedliche Reaktivitätsverhältnisse die Wahl von $\alpha=1$ eine sehr unsymmetrische Werteverteilung ergibt. Zur Bestimmung eines optimalen α -Wertes wird daher die Berechnung auf Basis der experimentellen Werte empfohlen (Gl. 3.4). Dabei steht F_{max} für den höchsten und F_{min} für den niedrigsten Wert. Diese Berechnung liefert die optimale Verteilung der Messpunkte im Intervall.

$$\alpha = \sqrt{F_{max} \cdot F_{min}} \text{ mit } \alpha > 0 \quad (3.4)$$

Durch die Einführung von η und ξ entsprechend Gleichung 3.5, wird die Gleichung 3.6 erhalten. Die Variable ξ kann keine positiven Werte annehmen, außer die Werte im Intervall von (0,1).

$$\eta = \frac{a - \left(\frac{a}{b}\right)}{\alpha + \left(\frac{a^2}{b}\right)} = \frac{G}{\alpha + F} \text{ und } \xi = \frac{\left(\frac{a^2}{b}\right)}{\alpha + \left(\frac{a^2}{b}\right)} = \frac{F}{\alpha + F} \quad (3.5)$$

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right) \xi - \frac{r_2}{\alpha} \quad (3.6)$$

Bei der graphischen Auftragung von η -Werten als Funktion von ξ erhält man eine Gerade, welche entsprechend der Extrapolation von $\xi=0$ und $\xi=1$ die Werte $-r_2/\alpha$ und r_1 als Achsenabschnitte ergibt [51].

Beeinflussung von Reaktivitätsverhältnissen

Wie bereits im Rahmen der Homopolymerisation erwähnt wurde, wird die Reaktivität der Monomere maßgeblich von Resonanz- und Polaritätseffekten bestimmt. So nimmt bei der Copolymerisation ebenso mit zunehmender Resonanzstabilisierung der Substituenten am Monomer die Reaktivität dieser Monomere gegenüber angreifenden Radikalen zu, da die entstehenden substituierten Radikale stabiler und somit energetisch begünstigt sind [53, 54]. Daraus ergibt sich, dass bevorzugt Monomere miteinander reagieren, welche als Monomer oder Radikal in ihrer Reaktivität jeweils ähnlich oder gleich sind. So sind Monomere aus Styrol, Butadien oder Acrylnitril äußerst reaktiv, wohingegen ihre Radikale reaktionsträge sind. Entsprechend reagieren die stabilen Radikale dieser Monomere nicht mit den reaktiven Monomeren des Vinylacetats [13].

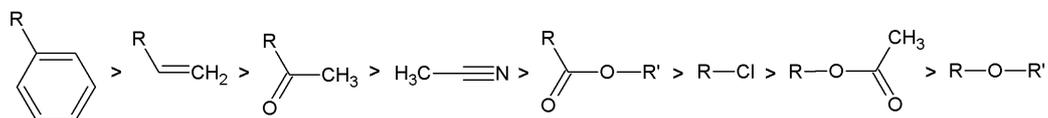


Abb. 6: Reihenfolge der Reaktivitätserhöhung von substituierten Vinylmonomeren gegenüber Radikalen

Die Anwesenheit von elektronenschiebenden oder -ziehenden Substituenten am Monomer hat einen entscheidenden Einfluss auf das Copolymerisationsverhalten von Monomeren. Durch das Wirken dieser Substituenten kann gezielt die Elektronendichte der Vinylgruppe erhöht (+I) oder erniedrigt (-I) werden. Bei großen Unterschieden in der Elektronendichte führt der alternierende Einbau von Monomeren zum Ausgleich der Elektronendichte, wodurch dieser energetisch begünstigt ist. Entsprechend findet bei ähnlichen Elektronendichten statistischer Einbau statt. Typische Beispiele hierfür sind die Herstellung von Charge-Transfer-Komplexen durch Copolymerisation, wie es am Beispiel von *para*-(Chlormethyl)styrol und Acrylnitril gezeigt wird [55]. Diese Polaritätsunterschiede lassen sich auch gezielt nutzen, um sterisch gehinderte Monomere, welche keine Homopolymere bilden können, in Copolymere überführen zu können. Stillben lässt sich so in Verbindung mit Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid erfolgreich Copolymerisieren [56]. Zudem lassen sich für Terpolymersynthesen mit beiden Monomeren Umsätze von $\geq 45\%$ und Stilbenanteile von $\geq 37\%$ herstellen [57].

Bei der Copolymerisation von Monomeren mit mehreren Doppelbindungen ist, wie

bei der Homopolymerisation bereits beschrieben, mit verschiedenen Strukturen der gebildeten Copolymere zu rechnen. Dabei führt die Copolymerisation von Vinylmonomeren mit 1,3-Dienen in der Regel zur Ausbildung von linear ungesättigten Copolymeren, deren unreaktierten Doppelbindungen für Vernetzungsreaktionen zur Verfügung stehen. Der lineare Einbau von Dienen ändert sich mit zunehmender Entfernung der Doppelbindungen im Dien. So bilden 1,5-Dienen bei der Copolymerisation mit Vinylmonomeren bevorzugt cyclische Strukturen aus [24].

Die Reaktivitätsverhältnisse sind neben den Reaktivitäten der Monomere sehr stark von den Reaktionsbedingungen (Katalysator, Lösemittel, Temperatur, Druck und pH-Wert) der Copolymerisation abhängig. So sind Suspensions- oder Emulsionspolymerisationen nicht mit Substanz- oder Lösungspolymerisationen zu vergleichen. Aber auch bereits geringfügige Änderungen der Reaktionsbedingungen können ein deutlich verändertes Einbauverhalten erzeugen.

So sind besonders bei ionischen und koordinativen Polymerisationen die Reaktionsgeschwindigkeiten und Reaktivitätsverhältnisse von der Dielektrizitätskonstante des verwendeten Lösemittels abhängig, da diese den Dissoziationszustand des Gegenions bestimmen [42].

Radikalische Polymerisationen zeigen dagegen einen Lösungsmiteleinfluss bei der Verwendung von polaren Monomeren, wie beispielsweise Acrylonitril, Maleinsäureanhydrid und Acrylamid, in Verbindung mit zunehmend polaren Lösemitteln [58, 59]. Diese werden durch die Veränderung bzw. das Auftreten von speziellen Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrückenbindungen, hervorgerufen. Anhand der Copolymerisation von Styrol und Hydroxymethylmethacrylat (HEMA) in unterschiedlich polaren Lösemitteln wird gezeigt, dass die Wasserstoffbrückenbindungen bei Masse- und Lösungspolymerisation in unpolaren Lösemitteln zwischen HEMA-Molekülen und in polaren Lösemitteln (Dimethylformid) zwischen HEMA- und Lösemittelmolekülen vorliegen. Durch diesen Austausch der Wechselwirkungspartner findet eine deutliche Erniedrigung der Polymerisationsrate und Veränderung der Copolymerisationsparameter statt [60].

Die Löslichkeitseigenschaften der gebildeten Copolymere in den verwendeten Lösemitteln beeinflussen ebenfalls die Reaktivitätsverhältnisse. So dass sich das Einbauverhalten bevorzugt zu Gunsten des Monomers ändert, welches eine höhere Löslichkeit des Copolymers besitzt. Entsprechend ändern sich die r -Werte für Methylmethacrylat (r_1) und *N*-Vinylcarbazol (r_2) beim Übergang von Benzen ($r_1=1,80$, $r_2=0,06$) zu Methanol ($r_1=0,57$, $r_2=0,75$) [61].

Variationen des pH-Wertes können den Charakter von aziden oder alkalischen Mo-

nomeren und somit deren Reaktivitätsverhältnisse verändern. So findet bei der Copolymerisation von Acrylsäure und 2-Hydroxypropylacrylat bei einem pH-Wert von 2.9 ein deutlich stärkerer Einbau von Acrylsäure statt als bei einem pH-Wert von 5.0. Dies führt entsprechend zu einem Anstieg des r -Wertes für Acrylsäure und einem Abfall für 2-Hydroxypropylacrylat, da durch die pH-Wert Änderung ein größerer Anteil an weniger reaktiven Acrylationen vorliegt [62].

Die Einflüsse von Druck und Temperatur sind eher gering auf die Reaktivitätsverhältnisse, aber dennoch nicht zu vernachlässigen. So verursacht eine Druckerhöhung im Reaktionsgefäß einen Anstieg der Polymerisationsraten. Zudem nimmt mit steigendem Druck, genau wie bei der Temperaturerhöhung, die Selektivität der Copolymerisation ab, so dass sich die Reaktivitätsverhältnisse einem idealen Copolymerisationsverhalten annähern. So ändert sich das r_1r_2 Produkt für die Copolymerisation von Methylmethacrylat und Acrylnitril von 0,16 bei 1 atm zu 0.91 bei 1000 atm [12].

3.2 Brechungsindexvariation von Polymeren

Aus der in Abschnitt 3.6.1 angegebenen Definitionen der elektromagnetischen Welle und des Brechungsindex geht hervor, dass die elektromagnetische Welle aufgrund der Wechselwirkung mit Materie eine Änderung in ihrem Ausbreitungsverhalten erfährt. Verantwortlich hierfür sind die Atome und Moleküle, aus denen Materialien aufgebaut sind und den daraus resultierenden Eigenschaften. Die wichtigsten Parameter, wie Polarisierbarkeit (Permittivität), Orientierung funktioneller Gruppen, Dichte (molekulares Volumen), Atomart (Elektronendichte), Molekülgruppen und Molekulargewicht werden im Folgenden Abschnitt besprochen.

3.2.1 Einflussfaktoren auf den Brechungsindex

Polarisierbarkeit

Bei der Polarisierbarkeit von dielektrischen Materialien (Isolatoren) ist zwischen Orientierungs- und Verschiebungspolarisation zu unterscheiden. Für die Wechselwirkung von polymeren Materialien mit elektrischen Feldern sind beide Effekte von Bedeutung. Verschiebungspolarisation wird durch die Wechselwirkung von äußeren elektrischen Feldern mit unpolaren Atomen und Molekülen erzeugt. Dabei beginnen die Elektronen gegen den Atomkern zu oszillieren, wodurch diese aus ihren Gleichgewichtslagen verschoben und somit negative und positive Ladungen voneinander getrennt werden. Die so gebildeten Dipole sind entsprechend des äußeren

Feldes orientiert und ihre Stärke von der Art der Atome (Elektronen- und Protonenzahl, Deformierbarkeit der Elektronenhüllen) und deren Anordnung abhängig. Für kleine Feldstärken ist das induzierte Dipolmoment (p_V) mit der Polarisierbarkeit (α_V) proportional zum angelegten äußeren Feld (E_O).

$$p_V = \alpha_V \cdot E_O \quad (3.7)$$

$$p_O = \alpha_O \cdot E_O \quad (3.8)$$

Unter Orientierungspolarisation (p_O) versteht man die Ausrichtung von permanenten Dipolmomenten (p) in einem äußeren elektrischen Feld (E_O). Die zunächst regellosen Dipole orientieren sich dabei entsprechend der äußeren Feldrichtung. Die Orientierungspolarisation ist für kleine Feldstärken erneut proportional zum angelegten elektrischen Feld (3.8) und wird durch die Polarisierbarkeit (α_O) beschrieben. Mit steigender Temperatur nimmt α_O ab, so dass anstelle die in Gleichung 3.9 dargestellte Temperaturabhängigkeit verwendet wird.

$$\overline{p_O} = \left(\frac{|p^2|}{3 \cdot k_B \cdot T} \right) E_{eff} \quad (3.9)$$

Verantwortlich hierfür ist die thermische Bewegung von Molekülen, welche mit steigender Temperatur zunimmt. Durch zusätzliche Bewegung behindern sich die Moleküle gegenseitig in ihrer Beweglichkeit, so dass die Dipole nicht mehr folgen können. Zudem erzeugt die Orientierung von gebildeten und vorhandenen Dipolen Ketten von entgegengesetzten Ladungen, welche sich gegenseitig kompensieren und an Grenzflächen Oberflächenladungen ausbilden. Diese Ladungen erzeugen im Material ein Gegenfeld (E_{ind}), welches dem äußeren Feld entgegengesetzt (Gl. 3.10) ist.

$$E_{eff} = E_O - E_{ind} \quad (3.10)$$

Nach Ausschalten des elektrischen Feldes gehen Dipole in eine statistische Ordnung (Orientierungspolarisation) oder einen neutralen Zustand (Verschiebungspolarisation) über, so dass die Polarisation verschwindet.

Durch das additive Verhalten der Dipolmomente (p_V ; p_O) ergeben sich aus der Anzahl der Dipolmomente (N) in einem Volumen (V) die Polarisationen (P_V ; P_O). Die Summe dieser bildet die Gesamtpolarisation (P_{Total}) eines Materials, welche entsprechend den Gleichungen 3.7 und 3.8 proportional zur Auslenkung der Elektronen in einem elektrischen Feld ist. Für diesen Bereich der kleinen Frequenzen und Intensitäten elektrischer Wechselfelder führen die Elektronen harmonische

Schwingungen aus. Der Bereich kleiner Frequenzen wird demnach als lineare Optik bezeichnet.

$$P_{Total} = P_V + P_O = [(\alpha_V + \alpha_O) \frac{N}{V} E_{eff}] \quad (3.11)$$

Ein Maß für die feldschwächende Funktion von Stoffen ist die relative Permittivität (ϵ_r), welche mit der Gesamtpolarisierbarkeit (α_{Total}) entsprechend der Clausius-Mossotti Gleichung (Gleichung 3.12) verbunden ist.

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{4 \cdot \pi}{3} \frac{N}{V} \alpha_{Total} \quad (3.12)$$

Entsprechend der Maxwell'schen Relation (Gl. 3.36) gilt für nichtmagnetische Materialien $\mu_r \approx 1$. Damit vereinfacht sich die Relation zu $\epsilon \approx n^2$, so dass in Verbindung mit Gleichung 3.12 die Lorentz-Lorenz Gleichung 3.13 entwickelt werden kann.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4 \cdot \pi}{3} \frac{N}{V} \alpha_{Total} \quad (3.13)$$

Wie bereits in Abschnitt 3.6.1 erwähnt, besteht eine elektromagnetische Welle aus einer zeitlich und räumlich periodischen Änderung der elektrischen Feldstärke. Dieses Feld induziert und polarisiert Dipole, welche ihrerseits ein elektrisches Feld induzieren. Dieses Feld ist dem äußeren Feld entgegengesetzt gerichtet und beeinflusst somit die elektromagnetische Welle in ihrer Ausbreitung. Die Erhöhung der Polarität von Molekülen beeinflusst somit direkt den Brechungsindex eines Materials. Permanente Dipole werden durch die asymmetrische Anordnung von Atomen unterschiedlicher Elektronegativitäten im Molekül hervorgerufen. Durch Elektronegativitätsunterschiede an einer Bindung beteiligter Atome erfolgt eine Verschiebung der Bindungselektronen und somit die Ausbildung von negativen und positiven Partialladungen. Diese Polarität ist auch für Nachbaratome noch spürbar und wird als Induktiver Effekt bezeichnet [20]. Induktive Effekte werden entsprechend ihrer Wirkung nach +I-Effekt (elektronenschiebend) und -I-Effekt (elektronenziehend) unterschieden. Der Einbau von polaren Gruppen in Form von elektronenspendenden (-CH₃, -C₆H₅, -C(CH₃)₃, u.a.) und -ziehenden (-CN, -NH₂, -F, -NO₂, u.a.) Gruppen kann sowohl einzeln, als auch in verschiedensten Kombinationen [18, 63–65] erfolgen.

Nicht-lineare optische Eigenschaften

Die selben Faktoren die zur Herstellung von Polymeren mit gezielt eingestellten Brechungsindizes angewendet werden, finden ebenso bei der Herstellung von Polymeren mit nicht-linearen optischen Eigenschaften (NLO) ihre Anwendung. Ursache hierfür ist die Abhängigkeit der Polarisierbarkeit von der Frequenz des Lichtes. Für elektromagnetische Wellen mit großen Frequenzen, wie beispielsweise Laserlicht, können die Elektronen und Dipole dem äußeren elektrischen Feld nicht mehr beliebig folgen, wodurch die bisher besprochenen linearen Gleichungen nicht mehr zur Beschreibung der Effekte ausreichen. In diesem nicht-linearen Bereich führen die Elektronen anharmonische Schwingungen aus, da hier die Polarisation ausschließlich eine Funktion der Feldstärke ist. Zur Beschreibung dieser Beobachtungen sind Funktionen höherer Ordnung (Gleichung 3.14) notwendig. Die Beschreibung erfolgt mit der elektrischen Feldkonstante ϵ_0 , Tensoren höherer Ordnung der elektrischen Suszeptibilität χ^n und der angelegten Feldstärke. Dabei beschreibt das erste Glied der Reihe mit $\chi^{(1)}$ das lineare Verhalten der Polarisierung. Die nicht-linearen Terme $\chi^{(n)}$ mit $n \geq 2$ werden mit zunehmenden n sehr klein, so dass für spürbare Polarisierungseffekte sehr große Feldstärken notwendig sind [9]. Für die Betrachtung von NLO Effekten reicht daher meist die sekundäre Suszeptibilität ($\chi^{(2)}$) aus. Dieser Term wird für isotrope und zentrosymmetrische Verbindungen null [66]. Zur Erlangung hoher nicht-linearer optischer Effekte (NLO) sind stark polare Verbindungen notwendig, welche hohe $\chi^{(2)}$ und $\chi^{(3)}$ Werte aufweisen [67]. Somit liegt eine enge Verbindung zwischen hochbrechenden und NLO Materialien vor.

$$P_{Total} = \epsilon_0[\chi^{(1)} \cdot E + (\chi^{(2)} \cdot E)E + ((\chi^{(3)} \cdot E)E)E + \dots] \quad (3.14)$$

Verbindungen mit NLO Effekten basieren auf organischen oder metallorganischen Chromophoren mit delokalisierten Elektronen. Diese besitzen elektronenspendende und -ziehende Gruppen, deren Ladungstransfer über $\pi - e^-$ -Systeme ermöglicht wird. Typische NLO-Chromophore sind meist Derivate des Nitroanilin, Nitropyridin, Stilben oder Azobenzen [67–71].

Orientierung funktioneller Gruppen

Die Kombination von elektronenziehenden und -spendenden Gruppen kann in Kombination mit der Ausrichtung dieser entsprechend der Einstrahlrichtung der elektromagnetischen Welle ein stark richtungsabhängiges Eigenschaftsprofil (Anisotropie) verursachen. Aufgrund der Orientierung von Molekülen bzw. Dipolen

liegen in unterschiedlichen Raumrichtungen verschiedene Gitterkonstanten vor, welche für elektromagnetische Wellen unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeiten und somit Brechungsindizes zur Folge haben. Diese sind verantwortlich für die Aufspaltung des Lichts bei gleichen Einfallswinkeln entsprechend seiner Polarisationsrichtung [9].

Dabei verursacht die Kombination von stark polarisierbaren Gruppen, stabähnlichen Strukturen und hoher Orientierung der Struktur eine starke Doppelbrechung. Dies kann bei Molekülen gezielt durch das Einbringen und Variieren von π -konjugierten Strukturen zwischen elektronenziehenden und -spendenden Gruppen gesteuert werden [72]. Die Variation von tertiären Amin-, primären Amin- und Thiocyanatgruppen an, durch integrierte Dreifachbindungen unflexiblen, orientierten Styrolderivaten zeigt eine deutliche Steigerung der Doppelbrechung [73]. Zudem wird durch die Art des Einbaus die Orientierbarkeit funktioneller Gruppen und Kettensegmente im Polymer beeinflusst, wodurch auch der Brechungsindex variiert. Wichtige Faktoren sind dabei die Flexibilität und Linearität des Kettenrückgrats, die Konfiguration der Wiederholungseinheit, sowie die Polarisierbarkeit und Orientierung der Bindungen [74].

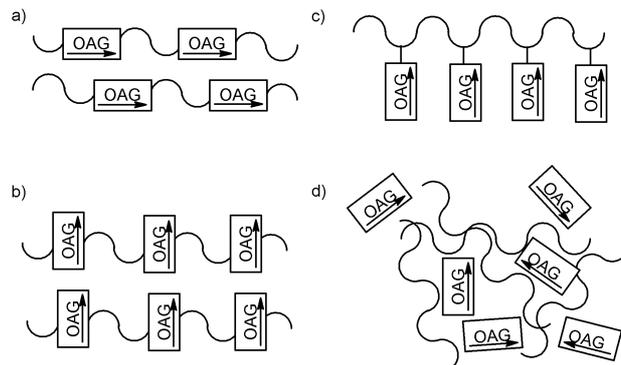


Abb. 7: Anordnung von optisch aktiven Gruppen (OAG): a) linear zum Polymerrückgrat b) senkrechte zum Polymerrückgrat c) als Seitenkette und d) als ungebundene Moleküle (Pfeilrichtung entspricht der Orientierung der Dipolmomente)

Orientierbare funktionelle Gruppen können sowohl im Polymerrückgrat (PR), als auch in Seitenketten (SK) eingebunden werden (Abb. 7) [66,75]. Für PR Segmente ist die Orientierung der Dipolmomente in Relation zur Wachstumsrichtung (linear oder senkrecht) der Kette zu unterscheiden. Bei linearer PR Anordnung liegen die

Molekülsegmente entsprechend ihrer Dipolmomente "Head-to-Tail" orientiert in der Kette vor. Für eine effiziente Polarisierung entsprechend eines angelegten äußeren elektrischen Feldes ist die Orientierung aller Dipolmomente nötig. Beachtet man die zunächst vorliegende Knäuelstruktur der Polymerketten, so erfordert die Ausrichtung der Ketten entsprechend einer linearen Anordnung sehr starke Molekülbewegungen.

Die senkrechte Anordnung der Dipolmomente zur Wachstumsrichtung ermöglicht der Kette eine leichtere Orientierung, da im Vergleich zu linearen PR Anordnungen nur kleinere Molekülsegmente bewegt werden müssen. Senkrechte PR Anordnungen lassen sich daher leichter polarisieren [75].

Bei SK Polymeren liegen die funktionellen Gruppen als Seitenketten vor, welche durch die Anbindung über Einfachbindungen zusätzliche Freiheitsgrade aufweisen [76]. Zur Polarisierung der funktionellen Gruppen ist somit nicht mehr die Orientierung des gesamten Polymers, sondern lediglich der Seitenketten nötig. Durch das Zusammenspiel der Rotationen um die Haupt- und Seitenkette ist die Molekülbewegung insgesamt reduziert, wodurch die Polarisierung zusätzlich erleichtert ist. Beispielsweise kann bei Poly(2-(*N*-carbazolyl)ethylacrylat) in der Seitengruppe an 5 Einfachbindung Rotation stattfinden, um auf die Polarisierung durch elektromagnetische Strahlung zu reagieren ohne die Orientierung der kompletten Polymerkette ändern zu müssen [77].

Die größtmögliche Orientierbarkeit liegt für Polymere vor, welche ungebundene polare Moleküle enthalten. Dies kann beispielweise durch die Dispergierung von Disperse Red 1 (DR1) Molekülen in PMMA realisiert werden [78]. Im Gegensatz dazu liegt die geringste Flexibilität für vernetzte Systeme vor [69].

Dichte

Die Lorentz-Lorenz-Gleichung 3.13 beschreibt den Brechungsindex durch die Konzentration an polarisierbaren Zentren pro Standardvolumen. Wie bereits in Abschnitt 3.2.1 erwähnt, ist die Polarisierbarkeit von der Art und Anordnung der Atome im Molekül abhängig. Für Polymere wird diese Abhängigkeit besonders deutlich durch die Beschreibung der Lorentz-Lorenz Gleichung (Gleichung 3.16) mittels molekularer Brechung (R_M) und molekularer Volumen (V_M). R_M beschreibt die intrinsische Brechkraft von Atomen oder Molekülen bezogen auf das Molekulargewicht und V_M die Probenmenge pro Einheitsvolumen. Beide Parameter sind additiv, so dass auch für komplexe Moleküle der Beitrag einzelner Atome oder Molekülgruppen zum Brechungsindex bekannt ist. Dies ermöglicht bei Kenntnis

dieser Werte die gezielte Planung und Synthese von maßgeschneiderten optischen Materialien. Die Vorhersage von Brechungsindizes mittels Brechungsindexinkrementen wird in Abschnitt 3.5.1 ausführlich erläutert.

$$R = \frac{4 \cdot \pi}{3} N_A \cdot \alpha \quad (3.15)$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{R}{M} \cdot \rho = \frac{R_M}{V_M} \quad (3.16)$$

Aus Gleichung 3.15 ist ersichtlich, dass die Höhe der molekularen Brechung von der Polarisierbarkeit der Atome und Moleküle bestimmt wird. Ebenso wird das molekulare Volumen von der Molekülstruktur bestimmt. Steigt das molekulare Volumen im Verhältnis zur molekularen Brechung stärker an, so liegt eine Erniedrigung des Brechungsindex vor [79]. Dies wird durch den erhöhten Platzbedarf der Wiederholungseinheit und der damit verbundenen geringeren Konzentration an Dipolen pro Volumen hervorgerufen. Eine erfolgreiche Erhöhung des Brechungsindex kann somit nur vorliegen, wenn die Erhöhung der Polarisierbarkeit nicht zu Lasten einer kompakten Molekülstruktur erfolgt.

Art der Atome

Aufgrund der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie in Abhängigkeit der Polarisierbarkeit dieser ergeben sich anhand unterschiedlicher Atomradien, Elektronegativitäten und Polarisierbarkeiten von Atomen grundlegende Regeln zur Beeinflussung des Brechungsindex. Die Änderung von Brechungsindizes ist dabei, aufgrund struktureller Gegebenheiten, meist in Bezug zur Substitution von Wasserstoffatomen in Molekülstrukturen zu sehen. Von besonderer Bedeutung ist hierbei die Gruppe der Halogene, da anhand dieser das Zusammenspiel einzelner Eigenschaften und die Funktionsweise der Brechungsindexbeeinflussung am besten zu verdeutlichen ist. In der Gruppe der Halogene besitzt Fluor den kleinsten Atomradius und die höchste Elektronegativität. Durch die Bindung von Fluor mit anderen Atomen im Molekül liegen große Elektronegativitätsunterschiede vor, was die Anziehung der an der Bindung beteiligten Elektronenpaaren an das elektronegativere Atom zur Folge hat. Es liegen für Bindungen mit Fluor somit stark polare Bindungen vor, welche einen wichtigen Beitrag zur Orientierungspolarisation liefern. Fluor besitzt zusätzlich den kleinsten Atomradius mit der niedrigsten Anzahl an Elektronenschalen. Die Elektronenschalen werden durch die geringe Entfernung vom Atomkern sehr stark von diesem angezogen, weshalb

sich Atomkern und Elektronen durch äußere elektrische Felder nur sehr schwer gegeneinander verschieben lassen. Es liegt somit eine schlechte Verschiebungspolarisation vor, da mehr Kraft aufgebracht werden muss um Dipole zu induzieren.

Dieses Verhalten wird anhand theoretischer Berechnungen von Brechungsindizes verschiedener Fluorverbindungen gezeigt [79], deren theoretische Grundlagen in Kapitel 3.5 beschrieben sind. Als Resultat verursacht der Einbau von Fluoratomen anstelle von Wasserstoffatomen eine starke Erniedrigung des Brechungsindex [64, 80], hervorgerufen durch die niedrige Polarisierbarkeit von Fluoratomen.

Im Gegensatz dazu liegt für Halogene ab der zweiten Periode eine zunehmende, den Brechungsindex steigernde, Wirkung vor [81]. Dies erfolgt im Rahmen der zunehmenden Anzahl an Elektronenschalen und sinkenden Elektronegativität der Atome. Somit liegt eine leichtere Verschiebung der Elektronenhülle gegenüber dem Atomkern vor, wodurch die Polarisierbarkeit der Atome zunimmt.

Weitere interessante und typische Elemente in organischen Verbindungen sind Schwefel, Phosphor und Stickstoff, welche ebenfalls Brechungsindex steigernde Wirkung aufweisen. So lässt sich durch die Steigerung des Schwefelgehalts in Seitengruppen von Polyacrylaten der Brechungsindex dieser deutlich erhöhen [18, 19].

Ein deutliches Beispiel für den steigernden Einfluss von Phosphor und Stickstoff zeigt die Herstellung von Polyphosphazenen. In Verbindung mit einfachen Phenylsubstituenten lassen sich so bereits Brechungsindizes von $n > 1,618$ erzielen [81, 82]. Die Wirkung von Stickstoffatomen wird anhand von verschiedenen organischen Füllstoffen in PMMA gezeigt. Diese spalten durch Photoreaktionen N_2 ab, wodurch die Brechungsindizes der verschiedenen Verbindungen erniedrigt werden [83]. Sauerstoff zeigt in Abhängigkeit der Bindungsstruktur sowohl steigernde, als auch senkende Einflüsse [79]. So liegt als *para*-Nitrostyrol in Verbindung mit Stickstoff eine Brechungsindex steigernde Wirkung vor [54].

Der Austausch von Wasserstoff durch Deuterium hat kaum einen Brechungsindex senkenden Effekt, was anhand der schrittweisen Herstellung von deuterierten Polyfluormethacrylat durch Copolymerisation gezeigt wurde. Jedoch liegen für C-D Bindungen anstelle von C-H Bindungen deutlich niedrigere optische Verluste im IR-Bereich des Spektrums ($\lambda = 1.0-1.6 \mu\text{m}$) vor [84]. Alle Beobachtungen gelten sowohl für die Substitution in nieder- als auch hochmolekularen Verbindungen.

Molekülgruppen

Die Stärke der Effekte einzelner Atome ist abhängig von der lokalen Wechselwirkung mit Nachbaratomen [79]. Neben einzelnen Atomen sind daher auch die

Einflüsse ganzer Molekülgruppen auf den Brechungsindex zu betrachten. So kann Stickstoff als Amin bereits in drei verschiedenen Formen (primären, sekundären und tertiären Amin) in Molekülen integriert sein. Um den Einfluss der Bindungspartner zu verstehen ist hierfür die Betrachtung der molaren Brechung (R_M) und des molaren Volumen (V_M) für die verschiedenen Verbindungen hilfreich, welche im Abschnitt 3.5 ausführlich erklärt werden. Exemplarisch sind für die erwähnten primären, sekundären und tertiären Amine die verschiedenen R_M Werte nach Lorentz-Lorenz aufgetragen: $4,355 \cdot 10^{-6} \text{m}^3/\text{mol}$; $3,585 \cdot 10^{-6} \text{m}^3/\text{mol}$ und $2,803 \cdot 10^{-6} \text{m}^3/\text{mol}$ [76].

Zusätzliche Bedeutung erlangen hierbei besonders konjugierte und aromatische Molekülstrukturen. Mit steigender Anzahl an delokalisierten π -Elektronen in der Struktur nimmt die Permittivität für das Material zu [85], welche über die Maxwell'sche Relation (Gl. 3.36) mit dem Brechungsindex verbunden ist. So wurde für Thiophen ein Brechungsindex von $n=1,53$ und für vollständig konjugierte und aromatische Polythiophenkettens von 1,64 bestimmt. Dieser konnte durch nachträgliches Erwärmen der dünnen Polymerschichten noch auf 1,77 gesteigert werden [86]. Ebenso ist bekannt, dass Aromaten besonders polar sind, wenn Donor- und Akzeptorgruppen zueinander in *para*-Stellung angeordnet sind. Hierbei kann durch die delokalisierten Elektronen das freie Elektronenpaar der Donorgruppe zur Akzeptorgruppe wandern [87].

Ebenso ist die Anordnung von funktionellen Gruppen in Seitenketten oder im Polymerrückgrat von großer Bedeutung, da beispielsweise durch die Addition von Alkylgruppen in Seitenketten das molare Volumen ansteigt. Dies wurde anhand von verschiedenen substituierten Methacrylatmonomeren gezeigt. So besitzt Methylmethacrylat ein deutlich kleineres molares Volumen ($V_M=106,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$) als *n*-Nonylmethacrylat ($V_M=240,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$) [88]. Durch das Einbringen von aliphatischen Seitenketten mit alternierend angeordneten $-\text{CF}_2-$ und $-\text{CH}_2-$ Gruppen, kann ebenso gezielt das molare Volumen der Wiederholungseinheit vergrößert werden. Zusätzlich werden Brechungsindex senkende $-\text{CF}_2-$ Gruppen verwendet, was in Kombination zu einer effizienten Erniedrigung der Brechungsindizes von Methacrylatpolymeren führt [64].

Im Gegensatz dazu wurde durch die Integration von kompakten aromatischen Strukturen als Seitengruppen eine deutliche Steigerung des Brechungsindex erzielt. Diese Steigerung wird bereits ohne Konjugation der aromatischen Gruppen in den PMMA Derivaten hervorgerufen [89]. Das Anbinden von großen linearen Seitengruppen an das Polymerrückgrat ist mit einer Vergrößerung des molaren Volumens

der Wiederholungseinheit verbunden. Aufgrund der Integration von konjugierten aromatischen Seitengruppen kann dennoch eine Steigerung des Brechungsindex erzeugt werden [90].

Die Abhängigkeit des Brechungsindex vom Einbau konjugierter und aromatischer Gruppen in das Polymerrückgrat wird anhand von Polyimiden, durch die schrittweise Verlängerung der konjugierten Systeme und der Veränderung der Anbindung, beschrieben [91]. Die zunehmende Verlängerung von konjugierten Systemen zeigt dabei eine nahezu konstante Zunahme der molaren Brechung und des molaren Volumens, wohingegen die Bildung von Polycyclen eine deutlich höhere Steigerung der molaren Brechung gegenüber dem molaren Volumen aufweist. Insgesamt liegen die größten Brechungsindizes und Dispersionswerte für aromatische Verbindungen und die kleinsten für Aliphaten vor [24]. Dies ist einerseits durch die Delokalisation von Elektronen in aromatischen Strukturen zu erklären, welche eine höhere Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung aufweisen, da die Elektronen in konjugierten Systemen leichter über große Distanzen verschoben werden können. Durch diese auch als „nomadische Polarisation“, bezeichnete Verschiebung lassen sich Dielektrizitätskonstanten von bis zu $\epsilon_r=10^6$ erzielen [87]. Andererseits besitzen die konjugierten Systeme aufgrund von Doppelbindungen und den somit fehlenden Seitengruppen ein geringeres molares Volumen, wodurch mehr Moleküle pro Wiederholungseinheit angeordnet werden können.

Molekulargewicht

Für die gezielte Einstellung von Brechungsindizes makromolekularer Verbindungen, sowie auch für die genaue Charakterisierung, ist die Berücksichtigung des Molekulargewichts und der Molekulargewichtsverteilung von Bedeutung. Mit zunehmendem Molekulargewicht (M) steigt der Brechungsindex asymptotisch gegen ein konstantes Brechungsindexniveau an. Simultan nimmt mit steigendem Molekulargewicht die Flexibilität der beweglichen Kettenenden ab [92,93]. Die Einstellung eines konstanten Niveaus ist dabei von der Polymerart abhängig. So liegen für Polyethylenglycol und Polystyrol bereits ab $M_n=20000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, für Polyisopren ab $M_n=10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und für Poly(p-oligophenylen) ab $M_n=1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ konstante Brechungsindizes vor [92–95]. Mit Einbau von Verzweigungen oberhalb des kritischen Molekulargewichts (M_{w-krit}) bleiben die Brechungsindizes konstant [94]. Grundsätzlich kann verallgemeinert angenommen werden, dass die Brechungsindizes für Makromoleküle oberhalb von $M_{w-krit}>10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ konstant vorliegen [93].

3.3 Gezielt eingestellte Brechungsindexsysteme

Für die Herstellung von Polymeren mit gezielt eingestellten optischen Eigenschaften gibt es prinzipiell sechs verschiedene Möglichkeiten der Realisierung. Alle diese Methoden sind mit Hilfe von Kettenwachstums- und Stufenwachstumsreaktionen realisierbar. Im folgenden werden die sechs Methoden ausschließlich im Rahmen der Kettenwachstumsreaktion hinsichtlich ihrer Grenzen diskutiert. Zu nennen sind hierbei:

1. Gezielte Synthesen von Monomeren für Polymerisationsreaktionen,
2. Kombinationen von Monomeren zur Erlangung von Copolymeren mit gewünschten Eigenschaften,
3. Integrieren von funktionellen Gruppen durch polymeranaloge Funktionalisierung von existierenden Polymersystemen,
4. Herstellung von Polymerblends,
5. Einbringen von Molekülen (z.B. Chromophore, u.a.) in Polymermatrizes,
6. Einbringen von Nanopartikeln mit definierten optischen Eigenschaften im Rahmen der Herstellung von Nanokompositsystemen.

3.3.1 Monomerdesign

Über das gezielte Monomerdesign lassen sich Wiederholungseinheiten mit gewünschter Struktur und entsprechenden optischen bzw. elektrischen Eigenschaften darstellen. Dabei ist die spätere Polymerisierbarkeit der Monomere und gegebenenfalls die Wahl des Reaktionsmechanismus bzw. des Verfahrens zu berücksichtigen, da diese den limitierenden Faktor für die Realisierung der entsprechenden Makromoleküle darstellen. Entsprechend der in Abschnitt 3.1.2 besprochenen Zusammenhänge, beeinflusst der Charakter der funktionellen Gruppen am Vinylkohlenstoff die Reaktivität der Monomereinheiten in der radikalischen bzw. ionischen Polymerisation. So sind beispielsweise für α -Methylstyrol- und Styrolmonomere, mit -130°C und Raumtemperatur deutlich unterschiedliche Synthesebedingungen zu wählen um geeignete Makromoleküle zu erhalten [96,97]. Existiert durch Substituenten an den Vinylkohlenstoffen bereits eine niedrige Neigung zur Polymerisation, so wird diese zusätzlich durch sterisch anspruchsvolle oder unflexible Molekülstrukturen weiter erniedrigt. Dies kann bereits durch das Einfügen von Methylsubstituenten in *ortho*-, *meta*- oder *para*-Stellung des Styrolmonomers gezeigt werden. So sinkt mit

steigender Anzahl an Methylgruppen und zunehmender Nähe der Substituenten zum Vinylkohlenstoff, bei gleichen Reaktionsbedingungen, die Ausbeute der Polymerisation: Styrol (43,7%), *meta*-Methylstyrol (22,7%) und 2,5-Dimethylstyrol (1,6%) [98, 99]. Für das Monomerdesign können zahlreiche verschiedene Ansätze zur Erzeugung von hochbrechenden Monomeren verwendet werden. So eignet sich die Integration von bromierten aromatischen Strukturen wie bei Pentabromphenylmethacrylat mit einem Brechungsindex von 1,71 [100], die Substitution von Heteroatomen wie bei Methylthiomethacrylat mit $n=1,582$ [101] oder die Integration von heterocyclischen Aromaten wie bei Naphthylmethacrylat mit $n=1,632$. Trotz alledem führt die Integration von Aromaten und funktionellen Gruppen nicht zwangsläufig zur Steigerung des Brechungsindex. Dies zeigt die zusätzliche Integration einer Phenoxygruppe zu Poly(*N*-vinylcarbazol), wodurch der Brechungsindex von $n=1,68$ auf $n=1,60$ sinkt [102].

Als neuen Weg der Forschung ist die Synthese von organometallischen Monomeren anzusehen, für welche es bisher nur eine geringe Anzahl an Veröffentlichungen, in Form von Patenten, gibt. Hierbei werden bisher Zinn-, Zirconium-, Titan-, Germanium- und Siliziumatom enthaltende Systeme zur Herstellung hochbrechender Verbindungen beschrieben [103, 104].

3.3.2 Copolymerisation

Für die Einstellung optischer Eigenschaften durch Copolymerisation, sind vor allem die Auswahl der Monomerkombination und Copolymerisationsparameter, sowie die Synthesebedingungen von Bedeutung. Da sich die Eigenschaften der Copolymere nur in dem Bereich variieren lassen, der von den jeweiligen Homopolymeren (n_A , n_B) vorgegeben ist, kann über die Zusammensetzung der Copolymere das Eigenschaftsprofil (z.B. Brechungsindex) vorhergesagt werden (Gl. 3.17). Eine Steigerung oder Senkung der Eigenschaften außerhalb dieser Grenzen ist ohne zusätzlich Hilfsmittel (Chromophore, Füllstoffe) wenig aussichtsreich [100]. Die Einstellung der Brechungsindizes erfolgt über die Variation der Molenbrüche (Φ_A , Φ_B).

$$n = \Phi_A \cdot n_A + \Phi_B \cdot n_B \quad (3.17)$$

$$\Phi_A + \Phi_B = 1 \quad (3.18)$$

Daher entscheiden Löslichkeit, Mischbarkeit, Reaktivität und Reaktivitätsverhältnisse der Monomere über Erfolg oder Misserfolg einer Reaktion. Sie bestimmen sowohl die Synthesebedingung (Masse-, Lösungs-, Emulsions- oder Suspensionsp-

olymerisation) und stereospezifische Kontrolle, als auch das Einbauverhalten der Monomere in das Copolymer [25]. So lassen sich Copolymere auch aus Monomeren herstellen, welche keine oder nur schlecht Homopolymere bilden. Das Pentabromphenylmethacrylat (PBMA) bildet nur in Kombination mit anderen Monomeren (z.B. Naphthylmethacrylate) ausreichend hohe Umsätze, wohingegen durch Homopolymerisation kaum Umsätze zu erzielen sind. Ebenso nimmt mit steigenden PBMA Anteilen die Kettenlänge der gebildeten Copolymere ab [100]. Auf diesen Weg können auch optisch weniger interessante Monomere als Spacer für Monomere mit sterisch anspruchsvollen Gruppen dienen, um Copolymere zu realisieren. Die Steuerung der Eigenschaften ist dabei stufenlos über den Einbau der jeweiligen Copolymeranteile realisierbar.

3.3.3 Polymeranaloge Umwandlung und Funktionalisierung

Die polymeranaloge Funktionalisierung nutzt die Möglichkeit der chemischen Veränderung von Kettensegmenten bereits bestehender Polymere, um bei konstanter Molmasse und Molmassenverteilung eine grundlegende Änderung der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Polymere zu erzeugen. Ohne auf neue Monomere und Polymersynthesen zurückzugreifen, lassen sich über polymeranaloge Reaktionen nahezu alle funktionellen Gruppen und Strukturen nachträglich in bestehende Polymersysteme integrieren. Einzige Voraussetzung ist, dass entsprechende Reaktionen ohne Nebenreaktionen ablaufen.

Die Einführung der funktionellen Gruppen erfolgt an den Kettensegmenten entsprechend ihrer niedermolekularen StrukturanaLOGA, wobei die Reaktionsbedingungen entsprechend angepasst werden [13]. Dieser Reaktionsweg umgeht die Synthese neuer Monomere und damit erforderliche Freigaben oder toxikologische Hürden für den Transfer zum großtechnischen Einsatz. Im Bereich der Kautschuke ist dieser Weg des Öfteren beschritten worden. So sind chloriertes Polyethylen (CM) oder epoxidierter Naturkautschuk (ENR) gängige Produkte. Eine besondere Stellung nimmt hydrierter Nitrilkautschuk (HNBR) ein, der durch selektive Hydrierung der Doppelbindung in Nitrilkautschuk (NBR) mit Rhodium Katalysatoren großtechnisch hergestellt wird und im Automobilbereich als Dichtungsmaterial oder Antriebsriemen, sowie in der Erdölförderung unverzichtbar ist [44].

Polymeranaloge Reaktionen sind entsprechend ihres Reaktionsverlaufs in spezifische und unspezifische Reaktionen zu unterscheiden, wobei spezifische Reaktionen nicht wahllos in der Molekülstruktur stattfinden, sondern regio- und chemoselektiv ablaufen. Beispielsweise können Hydrierungsreaktionen unspezifisch, wie im Rah-

men der industriellen Fetthärtung, oder auch spezifisch, wie bei der selektiven Hydrierung von NBR zu HNBR, durchgeführt werden.

So sind durchaus Polymere realisierbar, welche aus entsprechenden Monomeren nicht herstellbar sind [24, 105] oder aus sterischen Gründen nur zu geringen Umsätzen polymerisiert werden [77]. Die Auswahl der verwendeten Reaktionen ist von der Art funktioneller Gruppen und der Realisierbarkeit der Synthesebedingungen abhängig.

Für die Durchführung polymeranaloger Reaktionen müssen aufgrund der hohen Molmassen deutlich veränderte Löslichkeitsgrenzen und Viskositäten berücksichtigt werden, als für niedermolekulare Verbindungen. Bei den Reaktionen kann es in Abhängigkeit des Lösemittels und der Änderung der Hydrophobie und Hydrophilie, durch den schrittweisen Austausch von end- oder kettenständigen Gruppen in den Seitenketten und Variation der Seitenkettenlänge, zum Ausfällen von Polymeren kommen [106]. So werden bei der Synthese von Polymeren mit konjugierten Polymerrückgrat, wie sie für organische Halbleiter verwendet werden, verschiedenste Seitenketten angebracht, um die Löslichkeit der Polymere in den gewünschten Lösemittel oder eine selektive Wechselwirkung zu Nanofüllstoffen zu generieren. Beispielsweise erzeugen ionische Seitengruppen in Verbindung mit konjugierten Polymerrückgraten eine gute Löslichkeiten in Wasser und polaren organischen Lösemitteln [106].

Anhand von Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNIPAAM) wurde gezeigt, wie durch den Austausch von hydrophoben Kettenenden aus Dodecylgruppen, gebunden an Trithiokohlenstoff, mit Endgruppen aus Thiolen die Löslichkeit von "bottle-brush" Polymeren in Wasser deutlich verbessert wird [107]. Gleiches gilt für die Variation funktioneller Gruppen im Polymerrückgrat [10, 77, 108].

Eine Besonderheit der polymeranalogen Reaktion stellt die Aufarbeitung der Syntheseprodukte dar, da verschiedene Haupt- und Nebenreaktionen zu unterschiedlich aufgebauten Produkten führen können, die sich in der Regel nur schwer bzw. unter großem Aufwand trennen lassen. Klassische chromatographische Verfahren zur Aufreinigung der Makromoleküle sind nur im Labormaßstab anwendbar, zumal dabei zusätzlich Löslichkeitsprobleme auftreten können. So existiert bei der Verwendung von binären Lösemittelgemischen nur ein sehr schmaler Bereich an Mischungsverhältnissen, für die Chromatographie durchgeführt werden kann [109]. Dieser schmale Bereich variiert in Abhängigkeit von der Polarität der Polymere und den verwendeten Lösemittelsystemen. Nebenprodukte, Katalysatorsysteme, Salze und funktionalisierte Polymere sollten somit nicht ausschließlich in den gleichen

Lösemitteln löslich sein, sofern sie getrennt vorliegen. Aufgrund dieser Probleme werden bevorzugt Reaktionen durchgeführt, die zu einheitlichen Produkten führen, eine einfache Aufarbeitung erfordern und hohe Ausbeuten liefern.

Hierzu eignen sich beispielsweise Substitutionsreaktionen, die nach einem ionischen oder radikalischen Mechanismus ablaufen. Halogenmoleküle lassen sich leicht homolytisch spalten und führen, im Sinne des hier behandelten Schwerpunktes der Brechungsindexvariation von Thermoplasten, eine radikalische Substitution von H-Atomen bei Polyolefinen durch [110], welche für Chlor, Brom und Iod zu einer Erhöhung des Brechungsindex führen [81]. Der Anteil an Halogensubstituenten ist dabei proportional zur Änderung des Brechungsindex [54]. Allerdings ist solch eine Reaktion wenig selektiv und variiert bezüglich ihrer Anteile. Wesentliche Faktoren bei der Durchführung polymeranaloger Umwandlungen sind die Häufigkeit und die Zugänglichkeit der Reaktionszentren, sowie die Abwesenheit von Parallel- oder Folgereaktionen.

Makromoleküle liegen bei hohen Verdünnungen im Lösungsmittel als expandiertes Knäuel vor, wodurch die verschiedenen Bereiche im Polymer unterschiedlich gut für reaktive Spezies zugänglich sind. Somit ist je nach Konzentration der Lösung mit sterischer Hinderung zu rechnen. Die Verschlechterung der Zugänglichkeit steigt ebenso mit zunehmender Verzweigung von Polymerketten und abnehmender Kettenflexibilität an, so dass bei polymeranalogen Reaktionen nur in Ausnahmefällen (z.B. Hydrierung in homogener Katalyse) vollständige Umsetzung erreicht wird.

Nebenreaktionen

Neben den geplanten Reaktionen können auch unerwünschte Nebenreaktionen ablaufen. Zu diesen unerwünschten Reaktionen gehören Kettenabbaureaktionen, bei welchen die Molmassen und damit die physikalischen Eigenschaften der erzeugten Polymere stark verändert werden oder Vernetzungsreaktionen, die häufig bei radikalischen Reaktionsmechanismen beobachtet werden [111].

Zur Durchführung von Funktionalisierungsreaktionen werden häufig aggressive Bedingungen, wie stark saure oder basische Reaktionsmedien, hohe Temperatur oder stark elektrophile und nukleophile Reagenzien, benötigt, durch welche das Polymerückgrat oder funktionelle Gruppen geschädigt werden können. Die wirkenden Mechanismen sind dabei abhängig von der Struktur der Segmente und können durch erhöhte Temperaturen beschleunigt sein.

Bei Polymerisationsreaktionen wird das Gleichgewicht zwischen Kettenauf- und

abbau von Polymeren durch die Ceilingtemperatur (T_c) beschrieben. Unter Anwesenheit von aktiven Kettenenden findet oberhalb T_c ein Kettenabbau statt. Dieser wird am Beispiel von α -Methylstyrol deutlich. Für dieses Polymer liegt T_c bereits bei 61°C [112], wohingegen für Styrol [113] und Methylmethacrylat [114] T_c bei 310°C bzw. 220°C liegt [24]. Polymere sind bei Temperaturen oberhalb T_c zunächst stabil und nutzbar, da sie keine aktiven Kettenenden mehr aufweisen. Werden diese jedoch bei der polymeranalogen Funktionalisierung durch thermische, chemische, photolytische oder andere Kettenspaltungen an Endgruppen oder in der Polymerkette gebildet, so kann unerwünschte Depolymerisation ($T > T_c$) ablaufen.

Zudem besitzen Polymere aufgrund ihrer funktionellen Gruppen ein komplexes thermisches Verhalten, so dass bei Temperaturen unterhalb T_c zumeist noch zusätzliche degenerative Prozesse ablaufen können [12]. Polyvinylverbindungen besitzen eine besonders starke Tendenz zur Depolymerisation, sofern durch die eingebauten Substituenten Protonenwanderungen unterdrückt werden. An Schwachstellen in der Kette können durch Wasserstoffabstraktion aktive Kettenenden gebildet werden, welche die Depolymerisation der Kette starten. Entsprechend depolymerisiert PMMA zu 92% (Abb. 8) und Polytetrafluorethylen zu 100% in das Monomer, wohingegen Polymethacrylat (PMA) nahezu vollständig zersetzt wird [12,24].

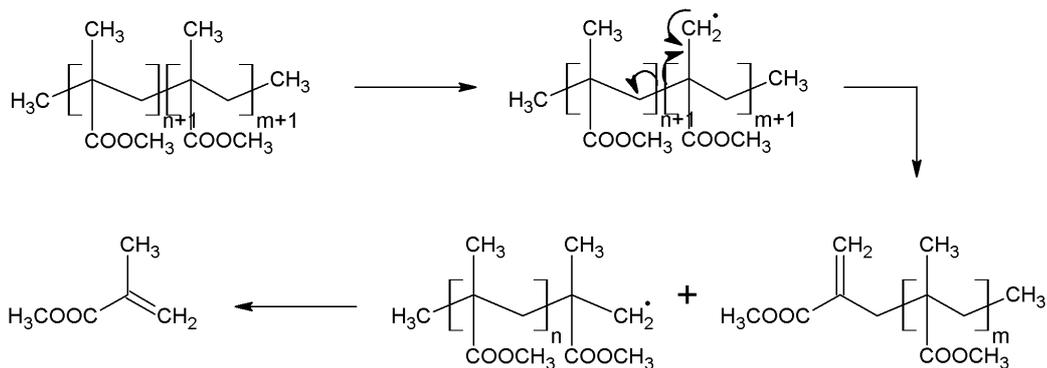


Abb. 8: Depolymerisation von Polymethylmethacrylat aufgrund von Protonenabstraktion

Am Beispiel von Polyoxymethylen (POM) wurde gezeigt, dass sowohl azide, als auch alkalische Mechanismen zur Initiierung von Kettenabbau beitragen. Dabei erfolgt Protonierung bzw. Deprotonierung der endständigen OH Gruppen, welche zur Abspaltung von Formaldehyd führt und die Depolymerisation startet (Abb. 9) [12].

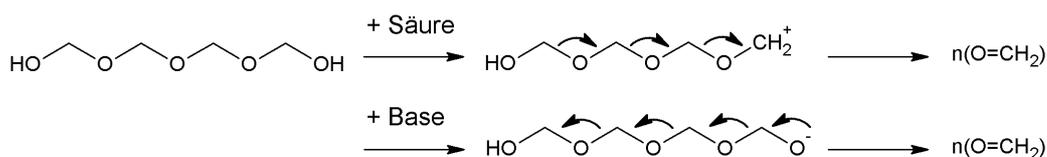


Abb. 9: Depolymerisation von Polyoxymethylen durch azide und alkalische Bedingungen

Für die Umsetzung von PMMA-Derivaten unter sauren Bedingungen (z.B. HCl) sind Kettenabbau und die Bildung von Spaltprodukten zu beobachten. Chlorionen können beispielsweise von Methylgruppen der Hauptkette Wasserstoff abstrahieren und somit Kettenspaltung initiieren. Ebenso kann die Protonierung der Estergruppe erfolgen, welche unter Abspaltung von Methanol und Methylchlorid die Bildung von Anhydridstrukturen (Abb. 10) hervorruft. Bei der elektrophilen Bromierung von Polystyrol wurde ebenfalls ein Kettenabbau beobachtet [115].

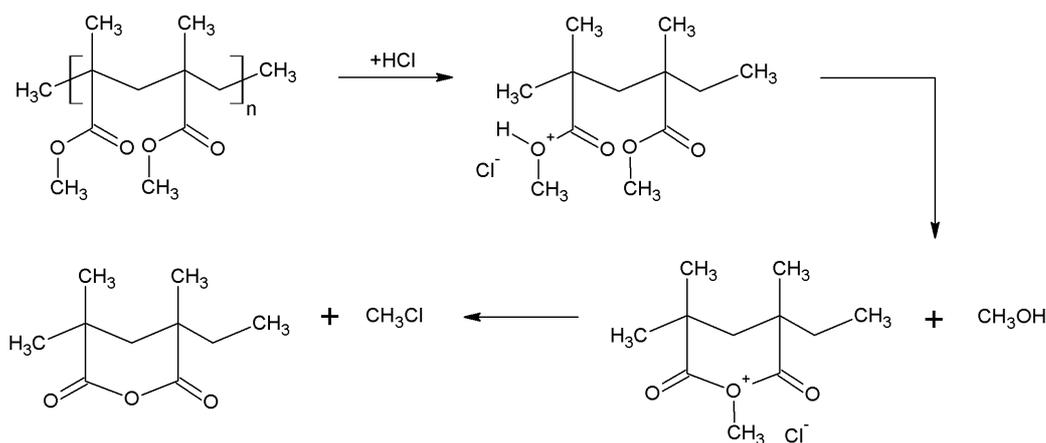


Abb. 10: Schematische Bildung von Anhydridstrukturen in Polymethylmethacrylat durch saure Reaktionsbedingungen

Ebenso unerwünscht wie die Kettenabbaureaktionen sind radikalische Mechanismen die zu Verzweigungen oder Vernetzungen von Makromolekülen führen. So wird bei der nachträglichen Epoxidierung von Polydienen mit Perbenzoesäure über eine partielle "Vergelung" berichtet [111], wodurch die Makrostruktur für die Anwendung unbrauchbar wird. Verzweigungen oder Vernetzungen können neben radikalischen Mechanismen auch durch Kondensations- oder Additionsreaktionen ablaufen, welche beispielsweise durch endständige funktionelle Gruppen unter der Bil-

dung von Ethern, Estern, Carbamaten oder anderen Gruppen reagieren [116,117]. Somit ist die Reaktivität vorhandener funktioneller Gruppen entsprechend der Reaktionsbedingungen zu beachten.

Es ist zu beachten, dass im Rahmen von Monomerdesign, Copolymerisation und polymeranaloger Funktionalisierung für Kettenwachstumsreaktionen ausschließlich die gezielte Funktionalisierung von funktionellen Gruppen erfolgen sollte. Eine strukturelle Veränderung des Polymerrückgrats kann unter Verwendung von Vinylmonomeren nicht stattfinden.

Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung

Selektive Methoden zum Einbau von brechungsindexerhöhenden Atomen oder Gruppen bestehen in der Anwendung katalytisch unterstützter Substitutionen bzw. Kupplungsreaktionen von halogenierten Molekülen oder Makromolekülen. Es wurde gezeigt, dass diese Synthesestrategien für die Herstellung von Polymeren mit hohen bzw. niedrigen Brechungsindizes eine effiziente Basis darstellen. Bromierte Moleküle besitzen aufgrund der brechungsindexsteigernden Eigenschaft von Bromsubstituenten bereits einen hohen Brechungsindex, welche zur optisch aktiven Funktionalisierung genutzt werden kann. Für die Umsetzung von Bromsubstituenten eignen sich generell sowohl nukleophile Substitutionen, Grignard Reaktionen, Michaelis-Arbusov Reaktionen, Wurtz Synthesen, Reformatzki Reaktion, als auch Übergangsmetallkomplex vermittelte Kreuzkupplungsreaktionen wie die Heck-Reaktion, Suzuki-Miyaura-Reaktion, Negishi-Reaktion und weitere [118]. Besonders attraktiv ist in diesem Zusammenhang die Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungsreaktion, die im praktischen Teil dieser Arbeit auf Polymere angewendet und im Folgenden ausführlich diskutiert wird.

Bei der Suzuki-Miyaura (SM) Kreuzkupplungsreaktion handelt es sich um eine Palladium katalysierte Kupplungsreaktion zwischen Aryl- oder Vinylboronverbindungen und Aryl- oder Vinylhalogeniden oder -triflaten [119].

Als Bororganyle eignen sich Boronsäuren, Boronsäureester und 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) - Derivate. Der Reaktionsmechanismus wird im Folgenden für die von Pd-Katalysatoren unterstützte Reaktion erklärt (Abb. 11). Die Reaktion verläuft über vier Reaktionsschritte und beinhaltet [118,120]:

1. Bildung eines elektronendefizienten Pd(0)-Komplex und dessen Komplexbildung,
2. oxidative Addition von Halogenid- oder Triflatverbindungen am Metall,

3. Transmetallierung von Halogenen durch Borverbindungen,
4. reduktive Eliminierung verbunden mit der Abdissoziation des Produkts vom Metall.

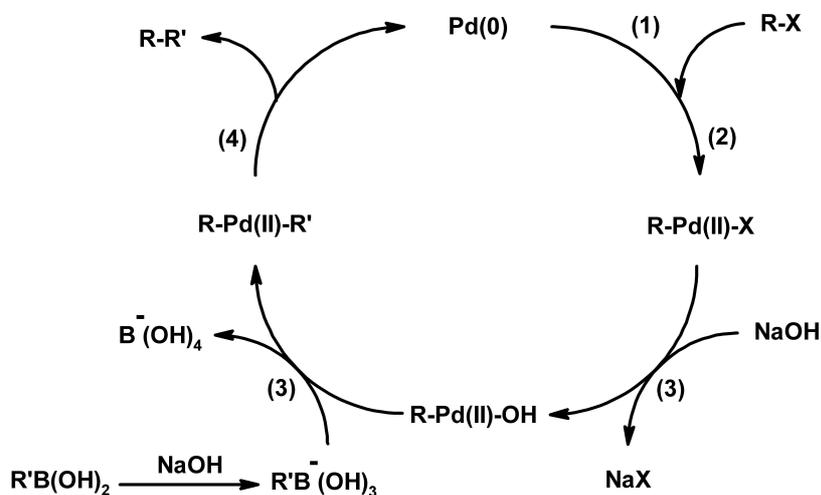


Abb. 11: Schematische Darstellung des Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungsmechanismus

Im ersten Schritt erfolgt die Bildung des elektronendefizienten $\text{Pd}(0)$ -Komplex, die den Initiierungsschritt für die SM Kreuzkupplung darstellt. Dieser bildet umgekehrt einen π -Komplex mit den Aryl- oder Alkylhalogeniden.

Während der im zweiten Schritt erfolgenden oxidativen Addition, wird der Palladiumkomplex zwischen die C-Br-Bindung eingeschoben, wodurch die Oxidationszahl des Pd von 0 auf +2 erhöht wird. Dabei bildet sich zunächst ein *cis*-Komplex der schnell zu einem *trans*-Isomer isomerisiert. Dieser Schritt der Reaktion zur Bildung der Organopalladium-Halogenidverbindung gilt im Allgemeinen als geschwindigkeitsbestimmend, dies kann aber in Abhängigkeit der Fluchtgruppe variieren. So sind für Ar-I Verbindungen die Transmetallierung und für Ar-Br Verbindungen die oxidative Addition der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt [121].

Die Transmetallierung am Pd ist der dritte Schritt, der entsprechend einer Ligandenaustauschreaktion abläuft. Hierbei wird der Halogenrest am Pd gegen den Aryl- bzw. Alkylrest der Boronverbindung ausgetauscht, so dass das Palladium über σ -Bindungen, zwischen den zu verbindenden Molekülgruppen, gebunden ist. Organoboranverbindungen sind jedoch größtenteils gegenüber Organopalladium(II)halogeniden inert, so dass die Zugabe von Basen zur Durchführung der Transmetal-

lierung notwendig ist. Die Art der verwendeten Base und des Katalysatorkomplexes hat dabei einen starken Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. So ist die Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung für einen pH-Wert von 9,5 - 11,0 deutlich beschleunigt gegenüber einen pH-Wert von 7,0 - 8,5. Dabei werden durch starke Basen nicht grundsätzlich bessere Ergebnisse erzielt, da durch erhöhte Kopplungsraten ebenso Nebenreaktionen begünstigt werden können [120].

Zur Steigerung der Effizienz der Transmetallierung können bei der Verwendung von Boronsäuren zusätzlich Hydroxide und bei Boronsäureestern Alkoholate zugegeben werden. Durch diese Verbindungen findet ein zusätzlicher Ligandenaustausch statt, indem das Halogenatom am Pd gegen eine Hydroxy- oder Alkoxygruppe substituiert wird. Die Pd-O Bindung ist wegen des größeren Elektronegativitätsunterschiedes gegenüber der Pd-Br Bindung deutlich polarer, wodurch die Transmetallierung schneller abläuft. Ebenso werden durch die Hydroxy- und Alkoxygruppen negativ geladene und stärker nukleophile -at Komplexe des Bor gebildet, welche die Reaktion zusätzlich erleichtern [118]. Als besonders effizienter Reaktionsbeschleuniger gilt TIOH. Die Verwendung von TIOH ermöglicht neben hohen Reaktionsgeschwindigkeiten auch die Durchführung bei Raumtemperatur [122].

Während der reduktiven Eliminierung, Reaktionsschritt vier, tritt das Palladium aus der Bindung aus und es werden die beiden organischen Reste verbunden. Die Oxidationszahl des Palladiums erniedrigt sich dabei von +2 auf 0, wobei es über einen π -Komplex gebunden bleibt. Schließlich dissoziiert das gebundene Produkt vom Palladium ab, wodurch das Palladium für einen erneuten Katalysezyklus zur Verfügung steht.

Zur Durchführung dieser Reaktionen sind verschiedene Pd-Katalysatorsysteme, wie gebundenes Palladium (Pd/C) [123], Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) [120] oder Tri(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$) [124], eingesetzt worden. Durch unzählige neue Ligandensysteme wird die Zahl an Pd-Katalysatorsystemen stetig erweitert. Unter diesen sind einige Systeme, welche zum Teil ausschließlich für spezielle Reaktionen oder Reaktionsbedingungen notwendig sind. So dient [1,1'-Bis(diphenylphosphan)ferrocen]dichlorpalladium ($\text{PdCl}_2(\text{dppf})$) speziell zur Kupplung von Alkylboranverbindungen [125]. Mit Palladium(II)acetat ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$) kann die Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung ohne die Anwesenheit von Liganden durchgeführt werden. Dies vermeidet die Bildung von Nebenprodukten, welche beispielsweise mit Phosphor-Liganden entstehen können. In der Literatur werden Nebenreaktionen beschrieben, die zur Bildung von Phosphoniumsalzen und dem Aryl-Aryl Austausch zwischen Substrat und Phosphan führen [124]. Ergänzt

wird diese Vielzahl an Katalysatorsystemen durch die Übertragung des Katalysatorsystems auf andere Metalle wie Platin, Nickel und Kupfer [126, 127].

Entscheidend für die Reaktionsgeschwindigkeit der Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung sind sowohl die Reaktivitäten der Abgangsgruppen, als auch die relativen Geschwindigkeiten während der reduktiven Eliminierung. Die Reaktivitäten der Abgangsgruppen sinken entsprechend der Reihenfolge $I > OTf > Br \gg Cl$. So lassen sich durchaus Moleküle mit verschiedenen Abgangsgruppen chemoselektiv nacheinander substituieren. Ebenso sinkt die relative Geschwindigkeit der reduktiven Eliminierung entsprechend $Aryl-Aryl > Alkyl-Aryl > Alkyl-Alkyl$ mit (n -Propyl- n -Propyl $>$ Ethyl-Ethyl $>$ Methyl-Methyl). Weiterhin wird die Geschwindigkeit der reduktiven Eliminierung durch die Art der Phosphanliganden am Metallzentrum bestimmt. Je leichter die Liganden dissoziieren können, umso schneller erfolgt die reduktive Eliminierung [120].

Das Auftreten von Nebenreaktionen kann durch die Auswahl der verwendeten Organoboronverbindung beeinflusst werden. So zeichnen sich Produkte aus Boronsäuren und Boronsäureestern durch die höchste Produktreinheit aus. Die Bildung von Nebenreaktionen steigt dabei in der Reihenfolge: $B(OR)_2 \ll B(Sia)_2 < B(\text{cyclohexyl})_2 < 9\text{-BBN}$. Verantwortlich hierfür ist vor allem die Protonendeborierung mit Alkohol oder Wasser [120].

Die Suzuki Kreuzkupplung lässt sich bei der Verwendung von Arylboronsäuren von Wasser beeinflussen und toleriert eine große Anzahl an funktionellen Gruppen. Dabei ist sie für eine Vielzahl an *ortho*-, *meta*- und *para*-substituierten Aromaten und Heteroaromaten ausführlich untersucht wurden.

Chemoselektive Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung

Eine hilfreiche Methode um reine Produkte zu erzielen besteht in der chemoselektiven Reaktionsführung, die sich durch die Verwendung von verschiedenen Abgangsgruppen, als auch über bifunktionelle Moleküle realisieren lässt.

Bei der chemoselektiven Reaktionsführung unter Verwendung von verschiedenen Abgangsgruppen werden die Reaktionsbedingungen entsprechend der Reaktivität der Abgangsgruppen angepasst. So sind Arylmethylester unter den Standardbedingungen der Pd katalysierten Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung inert und benötigen zur Umsetzung unter entsprechenden Reaktionsbedingungen Nickelkatalysatoren [128]. Die Umsetzung von Arylchloriden benötigt aufgrund der niedrigen Reaktivität der Abgangsgruppe ebenso besondere Reaktionsbedingungen. So lassen sich Arylchloride beispielsweise hervorragend unter Verwendung von $Pd_2(dba)_3/P(t-$

Bu) als Katalysatorsystem umsetzen. Aryltriflate zeigen hingegen eine sehr niedrige Reaktivität für dieses Katalysatorsystem, so dass eine hohe Selektivität vorliegt [129].

Die Umsetzung von bifunktionellen Molekülen mit Halogen- und Bororganylgruppen setzt für eine chemoselektive Reaktionsführung die Verwendung von Schutzgruppen für Boronsäure-, Boronsäureester- und 9-BBN-Gruppen voraus, da andernfalls unerwünschte Nebenreaktionen wie die Polymerisation durch Suzuki-Miyaura Polykondensation stattfinden kann [130].

Die Verwendung von Schutzgruppen muss drei wesentliche Anforderungen erfüllen:

1. Einfaches Einbringen der Schutzgruppe ins Molekül,
2. Hohe Stabilität der Schutzgruppe während der Reaktion und Aufarbeitung,
3. Einfaches Entschützen der Bororganyle und Entfernen der Entschützungsprodukte nach der Synthese.

Die Reaktivität von Boronsäuren wird durch ihren Lewisäurecharakter hervorgerufen. Durch Verwendung von Schutzgruppen mit einem Lewisäurecharakter senkenden Einfluss kann die Stabilität der Schutzgruppe gesteigert werden.

Als Schutzgruppe für Boronsäuren eignen sich Aminogruppen, welche das einzelne Elektronenpaar des Stickstoffs an das freie p-Orbital des Boratoms abgeben [131]. Um die Stabilität der Gruppen weiter zu steigern, können Diamine zur Bildung von zyklischen Diaminoboranen verwendet werden. Ein häufig verwendetes Schutzgruppenreagenz ist 1,8-Diaminonaphthalin (DAN) (Abb. 12, a)). Diese Schutzgruppe ist für wässrige und stark basische Bedingungen, sowie für die Aufarbeitung mittels Säulenchromatographie (Kieselgel) stabil. Die Demaskierung lässt sich leicht durch Waschen mit Säure durchführen. Die Umsetzung von Diboronsäuren mit DAN in einer Kondensationsreaktion führt zur nicht selektiven Bildung von mono- und digeschützten Diboronsäuren [132]. *N*-Methyliminodiessigsäure (MIDA) dient Boronsäuren ebenfalls als Schutzgruppe (Abb. 12, b)). Diese Gruppe ist unter wasserfreien Bedingungen stabil und lässt sich leicht durch Hydrolyse unter milden basischen Bedingungen wieder abspalten. Durch die N-B Bindung in der MIDA Gruppe liegt eine hohe Stabilität gegenüber starken Säuren und oxidierende Jonesbedingungen ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CrO}_3$) vor [133].

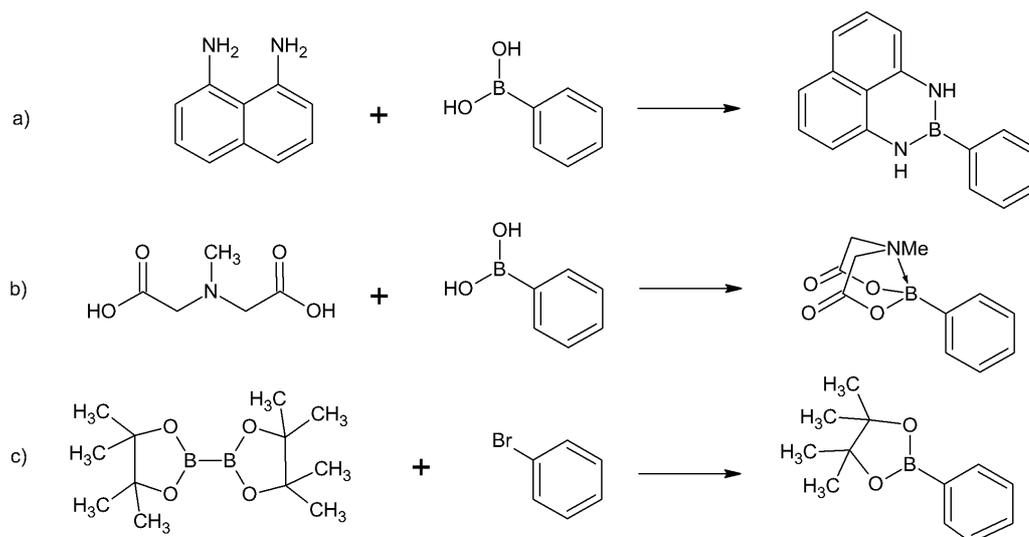


Abb. 12: Schematische Darstellung der Bildung von a) DAN und b) MIDA geschützten Boronsäuren, sowie der Bildung von c) Pinakolestern der Boronsäure

Organotrifluorborane gehören zu einer besonderen Art von Schutzgruppen, bei der auf die Entfernung der Schutzgruppe zur weiteren Synthese verzichtet werden kann. Bei Organotrifluorboranen ist dies möglich, da diese sich nicht unter wasserfreien Suzuki-Bedingungen umsetzen lassen. So werden diese an bifunktionellen Molekülen toleriert und nicht angegriffen, solange wasserfreie Bedingungen vorliegen. Die Umsetzung von Organotrifluorboranen erfolgt ohne Probleme unter wässrigen oder protischen Reaktionsbedingungen. Diese Bedingungen sind notwendig um die erforderlichen Zwischenprodukte zur Unterstützung der Transmetallierung zu bilden [128].

Eine weitere hilfreiche Technik zur Herstellung von selektiv geschützten Boronsäuren ist die direkte Bildung von geschützten Borgruppen aus Halogensubstituenten. Bei der Verwendung von Halogenboronsäurederivaten kann somit zunächst die Boronsäure durch DAN oder andere Gruppen geschützt werden, bevor eine Miyaura-Borylierung von Halogeniden durchgeführt wird. Dabei handelt es sich um eine Pd-katalysierte Umsetzung mit Bis(pinakol)diboron unter der Ausbildung von entsprechenden Pinakolestern der Boronsäure (Abb. 12, c)), welche sich direkt als Edukte für die Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung verwenden lassen [132].

Weitere Schutzgruppen für Boronsäuren basieren auf aromatischen 1,2-Diaminen oder *peri*-Diaminen, Anthranilsäuren, aromatischen oder aliphatischen 1,2-Diolen

und Polyhydroxyverbindungen [134].

Polymeranaloge Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung

Die Literatur zur Durchführung von polymeranalogen Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungen ist sehr begrenzt. Sie kommt zudem aus den verschiedensten Anwendungsbereichen der jeweiligen Polymere. Ein Teil an Publikationen behandelt dabei die Herstellung von Polymeren mit elektrischen [135] und opto-elektronischen [136] Eigenschaften. Die Herstellung von Polymeren mit optischen Eigenschaften erfolgt dagegen im wesentlichen durch Suzuki-Miyaura Polykondensation [137] und nicht durch polymeranaloge Umsetzung.

Die Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung wurde bereits an verschiedenen Polymertypen mit unterschiedlich starker sterischer Hinderung durchgeführt. So werden Umsätze von >98% für die Pd(PPh₃)₄/CsCO₃ katalysierte Umsetzung von *para* funktionalisierten Arylboronsäuren mit syndiotaktischen Polystyrol berichtet [115]. Die Reaktion verläuft innerhalb von 5h vollständig ohne die Bildung von Nebenprodukten, Kettenspaltungen oder Vernetzungsreaktionen. Dies unterstreicht zudem die Toleranz der Reaktion gegenüber einer Vielzahl an funktionellen Gruppen. Mit dem selben Katalysatorsystem aber verschiedenen Basen wurde die Umsetzung von verschiedenen Aryl-, Biaryl- und Thiophenboronsäuren mit Poly(3-brom-4-hexylthiophen) durchgeführt. Dabei wurden ebenfalls Umsätze von >99% beschrieben [136].

Ebenso wird die polymeranaloge Umsetzung von Schutzgruppen an Poly(oxy-1,4-phenylsulfonyl-1,4-phenyl) beschrieben. Die verwendete Pinakolborangruppe reagiert, wie bei niedermolekularen Molekülen, mit Pd(PPh₃)₄/K₂CO₃ mit hohen Umsätzen [138]. Hierbei sind keine zusätzlichen Ergänzungen der Reaktionsbedingungen notwendig.

Die polymeranaloge Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungsreaktion kann darüber hinaus auch gezielt zur Durchführung von Vernetzungsreaktionen verwendet werden. Gezeigt wurde dies anhand von Pd(dppf)Cl₂ katalysierten Reaktionen sowohl von Poly(3-phenyl-2,5-thiophen) und Poly[α -thiophendiyl(*para*-brombenzyliden)] mit 4,4'-Biphenyldiboronsäure. Hierbei wurden Vernetzungsgrade von bis zu 30% realisiert [135].

Zusätzlich kann die Polymeranaloge Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung neben der Reaktion am unvernetzten Polymerrückgrat auch an leicht vernetzten Systemen durchgeführt werden. Dies wird anhand der polymeranalogen Reaktion an 1% vernetzten Polystyrolkugeln beschrieben [139]. Es sind hierbei deutlich größere Reak-

tionszeiten ($>24\text{h}$) und Synthesen mit großem Überschuss ($\geq 10\%$) notwendig, um ausreichend hohe Umsätze zu erzielen.

3.3.4 Polymerblends

Eine weitere Strategie zur Änderung von Eigenschaften polymerer Systeme, welche auch das optische Verhalten einschließt, ist die Blendtechnologie. Beim Verschneiden von zwei oder mehr Polymeren werden in der Regel mehrphasige und seltener einphasige Polymersysteme erhalten. Bei mehrphasigen Systemen setzen sich die physikalischen Eigenschaften des Blends aus der Kombination der Eigenschaften der Ausgangskomponenten zusammen [140]. Für einphasige Systeme liegt jedoch ein neues Eigenschaftsbild vor, das sich aus den gleichen Wechselwirkungen der thermodynamisch mischbaren Stoffpaarung ergibt. Mehrphasige Polymerblends sind aufgrund der intensiven Lichtstreuung großer Domänen opak bzw. trübe, auch wenn transparente Ausgangsmaterialien vorliegen. Prominente Beispiele einphasiger Blends sind die Kombinationen Polystyrol/Polyvinylmethylether und Polystyrol/Polyphenylether, aufgrund ihrer starken intermolekularen Wechselwirkung. Transparente Blendsysteme mit kombinierten optischen Eigenschaften werden erhalten, wenn die Brechungsindizes der Ausgangskomponenten sehr ähnlich sind oder aufgrund von günstigen Polymer-Polymer Wechselwirkungsparametern [30] die Grenzflächenspannung sehr gering ist, so dass selbst bei phasengetrennten Systemen die resultierenden Domänen unter 100 nm liegen.

Eine weitere, bis heute wenig beachtete Möglichkeit, besteht im Verschneiden von transparenten Polymermatrizes mit polymeren Nanopartikeln deren Durchmesser kleiner als 100 nm ist. Die polymeren Nanopartikel sollten eine geringe Grenzflächenspannung zur Polymermatrix aufweisen, um eine Partikelagglomeration zu vermeiden, die zu Streuzentren führt. Entsprechende Blends sind auf Basis von Polyurethanmatrizes und OH-funktionalisierten Polymerpartikeln hergestellt worden [141].

3.3.5 Nanokomposite

Eine bewährte Methode um physikalische Eigenschaften von Polymeren zu steuern stellt die Herstellung von Nanokompositen durch Einlagerung von Nanopartikeln in eine polymere Matrix dar. Durch die Verwendung nanoskaliger Füllstoffe kann eine signifikante Verbesserung der physikalischen und chemischen Eigenschaften erhalten werden, welche durch makroskalige Füllstoffe nicht erreichbar ist. Hervor-

gerufen wird diese Wirkung durch das deutlich größere Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis der Füllstoffe bzw. eine sehr große Matrix-Partikel Grenzfläche, die auf eine Vergrößerung der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung zurückgeht [142]. Der größte Anteil der Untersuchungen zu Nanokompositen bezieht sich auf die Veränderung der mechanischen, elektrischen oder thermischen Eigenschaften, welcher durch einen wachsenden Anteil an Arbeiten zu den optischen Eigenschaften ergänzt wird [143].

Eine Schlüsselbedingung für eine erfolgreiche Eigenschaftsänderung durch den Beitrag der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung ist eine gute Partikeldispersion und -distribution in der Matrix. Die Dispersion beschreibt die Abnahme der Partikelgröße beim mechanischen Mischen und beinhaltet den Grad der Agglomeration von Partikeln sowie die Partikelgrößenverteilung. Besonders für Nanokomposite, die für optische Anwendungen genutzt werden, ist es notwendig, dass die Partikelgrößen unter einer bestimmten Grenze (≤ 100 nm) liegen. Diese Partikelgröße sollte nach Möglichkeit bereits bei der Synthese eingestellt werden. Zusätzlich sollte die Tendenz zur Agglomeration durch oberflächenaktive Maßnahmen, beispielweise durch Funktionalisierung der Partikel, begrenzt sein [144].

Weiterhin wird durch eine gute räumliche Distribution eine Homogenität der Partikelverteilung über die Probe erreicht, ohne die konstante Werkstoffeigenschaften in kleinen Volumenelementen nicht erreichbar sind [145]. Ohne ausreichend gute Dispersion und Distribution liegen Fehlstellen vor (siehe Abs. 3.6.2), durch die Kompositeigenschaften negativ beeinflusst werden. Für eine möglichst gute Dispergierbarkeit sind Polymer-Füllstoff Wechselwirkungen verantwortlich und effiziente Mischtechniken erforderlich. Zusätzlich sind für die Herstellung optischer Nanokomposite die in Abschnitt 3.6.2 beschriebenen optischen Effekte zu berücksichtigen, welche eine Anpassung hinsichtlich der Brechungsindizes und der Partikelgröße voraussetzen. Als Polymermatrix für polymere Nanokomposite kommen grundsätzlich alle verfügbaren und herstellbaren Polymere in Frage. Entscheidende Auswahlkriterien für die spätere Anwendung sind das erwartete Eigenschaftsprofil und die synthetische Herstellbarkeit der Nanokomposite. So sind für die Variation optischer Eigenschaften vorwiegend transparente Thermoplasten wie Polymethylmethacrylate und Polycarbonate verwendet worden [146].

Zur Herstellung optisch relevanter Nanokomposite eignen sich als Nanopartikel Stoffe mit niedrigen als auch hohem Brechungsindex, die gut in der Polymermatrix verteilt, die optischen Eigenschaften maßgeblich beeinflussen [147, 148]. Diese, in der Regel anorganischen Füllstoffpartikel können sowohl amorph, semikristal-

lin, kristallin, als auch in verschiedenen Kombinationen vorliegen [142]. Zusätzlich können diese weitere optische Eigenschaften wie “Up-Conversion“ oder “Quanten-Confinement“ Effekte zeigen [6, 149].

Ebenso kann in Verfolgung dieser Ziele die Herstellung von Nanokompositen durch Einmischen von Molekülen in Polymere erfolgen. Hierbei werden organische Chromophore mit großen delokalisierten Elektronensystemen oder polaren Gruppen in der Polymermatrix verteilt [150]. Mit steigender Anzahl an delokalisierten Elektronen nimmt die Permittivität der Moleküle zu, so dass der Brechungsindex ansteigt. Für große Änderungen des Brechungsindex sind jedoch große Füllstoffanteile erforderlich, welche zur Versprödung und reduzierten mechanischen Eigenschaften der Proben führen können [85]. Aufgrund ihrer Molekülgröße liegen Chromophore, trotz großer Brechungsindexunterschiede zwischen Matrix und Chromophor, entsprechend Gleichung 3.41 unterhalb der kritischen Grenze für Streueffekte. Wichtig hierfür ist die Vermeidung von Entmischungseffekten durch die Chromophore. Zudem besitzt die Polarisation der Chromophore, aufgrund ihrer ungebundenen Verteilung in der Polymermatrix, eine sehr geringe Relaxationszeit, so dass diese einem äußeren elektromagnetischen Feld sehr schnell folgen können [67].

Herstellung von Nanokompositen

Für die Herstellung von Nanokompositen stehen mehrere Synthesestrategien zur Verfügung, welche auf drei grundlegende Techniken reduziert werden: Schmelzverarbeitung/“Compounding“, Gießverfahren und in-situ Prozesse [151]. Hierbei erfolgt die Einarbeitung der Füllstoffe in eine flüssige Polymermatrix, die anschließend in Abhängigkeit von der Synthesestrategie aushärtet.

Schmelzverarbeitung/“Compounding“

Die Schmelzverarbeitung und das “Compounding“ beruhen auf gut erprobten Techniken der Verarbeitung von Polymeren. Hierbei kommen Walzwerke, Innenmischer und Extruder als Mischaggregate zum Einsatz. Zur Verarbeitung werden Elastomere oberhalb der Glasübergangstemperatur erwärmt bzw. Thermoplasten aufgeschmolzen um Füllstoffe einzuarbeiten. Die Nanopartikeleinarbeitung in die Matrix kann nicht unbegrenzt erfolgen, da mit steigenden Volumenfraktionen an Füllstoff die Viskositäten der Mischungen exponentiell ansteigen. Zudem wirken während des mechanischen Mischens Scherkräfte auf das Polymer ein, welche zu Kettenbruch und Kettenabbau in der Polymermatrix führen. Dieser kann durch das Ein-

bringen von Füllstoffen zusätzlich verstärkt oder auch gesenkt werden [152]. Ob Verstärkung oder Reduzierung des Kettenabbaus erfolgt, ist von der Oberflächenaktivität der Partikel und der erhöhten Kontaktfläche zum Polymer abhängig.

Gießverfahren

Bei Gießverfahren werden Komposite durch Dispergieren von Partikeln bzw. Lösen der Polymere im gleichen Lösemittel bzw. -gemischen hergestellt. Die Stoffverbunde werden anschließend in die gewünschten Formen überführt und unter Verdampfen des Lösemittels ausgehärtet. Dieses Verfahren erlaubt die Verarbeitung von Partikeln ohne vorhergehende Trocknung, wodurch Agglomeration vermieden werden kann [145]. Durch die getrennt ablaufenden Polymer- und Partikelsynthesen sind auch komplexe Polymerarchitekturen wie Dendrimere [153] für diese Methode zugänglich. Zudem erlaubt dieses Verfahren die Herstellung von dünnen Schichten via Spin-Coating.

Für das Spin-Coating (Rotationsbeschichtung) wird eine Partikelsuspension in gelöstem Polymer hergestellt. Die Suspension wird auf ein Substrat aufgetragen, welches auf einem Drehteller befestigt ist. Anschließend wird dieser in Rotation versetzt, so dass in Abhängigkeit der Beschleunigung, der Rotationsgeschwindigkeit, der Zeit, der Viskosität, der Oberflächenspannung und der Verdampfungsgeschwindigkeit des Lösemittels die Ausbildung von dünnen Nanokompositschichten erfolgt.

In-situ Prozesse

Eine weitere Gruppe von Prozessen wird in in-situ Synthese von Polymeren und Partikeln unterteilt. Für in-situ Polymerisation werden Partikel in reinen Monomer oder Monomer-Lösemittelgemischen dispergiert und diese anschließend polymerisiert. Die verwendeten Synthesebedingungen und Polymerisationstechniken werden dabei von der Auswahl der Monomersysteme bestimmt. Hervorzuheben sind "grafting-from" und "grafting-onto" Techniken, da diese eine direkte Anbindung der Polymere an die dispergierten Partikel ermöglichen [154].

Der "grafting-from" Mechanismus bezeichnet das Wachstum von Polymerketten ausgehend von der Partikeloberfläche. Für die Initiierung der Polymerisation sind funktionelle Gruppen an der Partikeloberfläche notwendig, welche im Fall der radikalischen Polymerisation Vinylgruppen oder einfach ungesättigten Kohlenstoffverbindungen sind. Hierfür werden selbstorganisierende Monolagen mit entsprechen-

der Anker- und Initiatorfunktion an der Partikeloberfläche angebracht, welche als Initiator für Polymerisationsprozesse geeignet sind [154]. So werden für Goldpartikel Thiole, für Glasoberflächen Silane und für Cadmiumselenid Amine bevorzugt verwendet [155].

Der "grafting-onto" Mechanismus bezeichnet die Anbindung von vorpolymerisierten Polymerketten an Partikeloberflächen. Hierfür sind ebenfalls funktionelle Gruppen notwendig, um eine Anbindung der Polymerketten auf der Oberfläche zu ermöglichen. Als Ankergruppen dienen die selben funktionellen Gruppen wie für den "grafting-from" Mechanismus [154].

Beide Methoden ermöglichen die direkte Anbindung von Füllstoffpartikeln an die Polymermatrix, was eine deutliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zur Folge hat. Entsprechend weisen Komposite aus Polystyrol-g-SiO₂ Partikel in Polypropylen höhere Zugfestigkeiten auf, als die Komposite aus reinen SiO₂ Partikeln in Polypropylen [142]. Diese Methode setzt ebenfalls eine hohe Stabilität der Partikeldispersion voraus, so dass in Folge der Polymerisation homogene Kompositeigenschaften vorliegen.

Die in-situ Synthese von anorganischen Partikeln innerhalb von Polymersystemen ist eine ebenso interessante wie auch erprobte Technik zur Herstellung von Kompositsystemen. Für die Erzeugung von Füllstoffen werden beispielsweise Sol-Gel Techniken [156], Chemical Vapor Deposition (CVD) [157], elektrochemische Ablagerungstechniken [158] und Magnetronspütern [159] verwendet. Auf Synthesen die für die vorliegende Arbeit relevant sind, wird im Folgenden eingegangen.

3.4 Synthese von Nanopartikeln

Für die Herstellung von Partikeln im Nanometerbereich eignen sich verschiedene chemische als auch physikalische Prozesse. Sie werden in der Literatur in "Top-Down" und "Bottom-up" Techniken unterschieden [2].

Bei "Top-down" Prozessen erfolgt die Herstellung von Nanopartikeln aus makroskaligen Feststoffen vorwiegend durch mechanisches Mahlen und Scherbeanspruchung. Weit verbreitet ist das kolloidale Mahlen von anorganischen Kristallen, wie beispielsweise von Mischoxiden [160] und -fluoriden [161]. Weiterhin werden über Laserablation Partikel in verschiedenen Lösemitteln dispergiert [162]. Die Partikel-
lausbeute dieses Verfahrens ist jedoch gering [163].

Nanopartikel die durch "Top-down" Techniken hergestellt wurden, zeichnen sich meist durch große Variationen in Form, Größe und Größenverteilung, sowie ver-

schiedene Defekte aus, wodurch sie für optische Anwendungen weniger geeignet sind.

Bei der “Bottom-up“ Technik erfolgt die Herstellung von Nanopartikeln je nach Verfahren schrittweise aus Atomen, Molekülen oder Clustern durch chemische und physikalische Prozesse, die in der Regel durch Übersättigung einen Keimbildungsprozess starten und in einem Wachstumsschritt (Reifung) zur gewünschten Größe betrieben werden [2]. Die Herstellung von Nanopartikeln lässt sich dabei sowohl über thermodynamische als auch kinetische Prozesse steuern, wobei die kinetische Steuerung der Nanopartikelherstellung über die Begrenzung an Reagenzien zur Synthese und zur Stabilisierung erfolgt [164].

Chemische Reaktionen erzeugen aus geeigneten Vorstufen Nanopartikel, welche durch Stabilisatoren und Koreagenzien eine organisierte Anordnung erfahren, so dass diese als kolloidale Lösungen vorliegen [164, 165]. Mit dem Interesse an Nanopartikeln haben sich verschiedene Synthesestrategien etabliert, wodurch Metalloxide, nicht-oxidische und metallische Nanopartikel herstellbar sind. Zu nennen sind vor allem Sol-Gel Verfahren [166], Reverse Mizellen Techniken [167], Gasphasensynthesen [168], Reduktionen von Metallsalzen oder -verbindungen [169] und Fällungstechniken von Metallsalzen aus Lösungen [170]. Für die Herstellung von optischen Partikelsystemen sind besonders die Reverse Mizellen Technik und die Fällung von Metallsalzen von Interesse, da diese eine gute Kontrolle des Partikelwachstums und deren Größenverteilung durch Verwendung von Stabilisatoren ermöglichen. Zusätzlich ist das Sol-Gel Verfahren für die Herstellung von optischen Nanokompositen von Bedeutung, da es eine in-situ Synthese der Nanopartikel ermöglicht.

Bei der Synthese von Nanopartikeln durch Fällung aus Lösung erfolgen die Schritte der Keimbildung und des Keimwachstums nahezu gleichzeitig. Der Start der Reaktion stellt die Übersättigung einer Lösung dar, mit der die Kontrolle des Keimbildungsprozesses und der Keimmorphologie erfolgt. So nimmt mit steigender Übersättigung die Keimbildungsrate zu, wodurch schneller und mehr Keime gebildet werden [163]. Für niedrige Übersättigungen ergeben sich daher kleine und gleichmäßig geformte Partikel, deren Form von der Kristallstruktur und Oberflächenenergie bestimmt wird [171].

Der anschließende Prozess des Wachstums erfolgt diffusions- oder reaktionskontrolliert, wodurch Konzentrationsverhältnisse, Temperatur, Druck und pH-Wert einen entscheidenden Einfluss auf die Wachstumsgeschwindigkeit haben [163].

Entsprechend erfordert die Ausbildung von monodispersen Partikelgrößenvertei-

lungen die Bildung von allen Keimen zum gleichen Zeitpunkt, ein konstantes Wachstum ohne sekundäre Keimbildung und die Unterbindung von Agglomeration der gebildeten Partikel.

Wachstumskontrolle

Ein wichtiger Aspekt bei "Bottom-up" Synthesen ist die Kontrolle des Partikelwachstums während der Synthese und die anschließende Stabilität der hergestellten kolloidalen Lösungen gegenüber Aggregation und Agglomeration der Partikel. Von besonderer Bedeutung sind die von Tensiden unterstützten Synthesestrategien (surfactant mediated synthesis), welche in der vorliegenden Arbeit angewendet wurden. Durch die tensioaktiven Substanzen werden die Grenzflächenspannungen zwischen den Partikeln und dem Lösemittel erniedrigt. Diese Moleküle besitzen eine amphiphile Struktur mit einer lyophilen (Lösungsmittel anziehenden) und lyophoben (Lösungsmittel abstoßenden) Gruppe. Hinsichtlich ihrer Ladung wird zwischen kationischen, anionischen, zwitterionischen und nichtionischen Tensiden unterschieden [171].

Tenside dienen als Stabilisatoren während der Nanopartikelsynthese und verhindern die Aggregation der gebildeten Partikel. Des Weiteren dienen sie als Hilfsmittel zur Kontrolle der Partikelgröße und -geometrie während des Wachstumsprozesses. So lassen sich beispielsweise bei der Synthese von $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ in destilliertem Wasser, Ethanol oder Essigsäure Nanopartikel herstellen, wohingegen durch die Verwendung von Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) stäbchenförmige Nanoprodukte erhalten werden [172]. Durch die Verwendung von Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) wurde dagegen die Partikelgröße reduziert [172]. Eine weitere Aufgabe der Tenside ist es, die Partikel gegenüber Angriffen von Sauerstoff oder anderen Reagenzien zu schützen und die Agglomeration von Partikeln während der Trocknungsprozesse zu unterbinden [173].

Tenside bzw. Stabilisatoren haben somit während der Synthese einen wesentlichen Anteil zur Herstellung von monodispersen Partikeln durch kontrolliertes Partikelwachstum und unterbundener Agglomeration. Hervorgerufen wird dies durch die Ausbildung von Monolagen um die Partikel, indem Tensidmoleküle kovalent, dativ oder ionisch gebunden werden. Kovalente Bindungen für die Liganden liegen beispielsweise durch die Verwendung von Silylorganoseleniden in Verbindung mit Cadmiumsalzen zwischen dem Metall- und Selenidatom vor [174]. Die Ausbildung von ionischen Bindungen liegt dagegen durch die Verwendung von Fettsäuren oder Thiolen mit der Bildung von Carboxylaten an LaF_3 [175] oder Thiolaten an PbS

Partikeln [176] vor.

Die Bindung dieser Moleküle an die Partikeloberflächen erfolgt analog zur Bindung von Liganden an Metallzentren in der Komplexchemie [164]. Sie liegen während der Partikelsynthese in der Reaktionslösung homogen gelöst vor und adsorbieren reversibel an die wachsenden Nanopartikel. Die organischen Hüllen sind dadurch flexibel, passen sich dynamisch an die Partikel an und stabilisieren die Partikel während des Wachstums in der Lösung, wie es für die Bildung von Cobalt Nanopartikeln unter Verwendung von Ölsäure berichtet wird [177]. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Partikel wird dabei von der Bindungsstärke und der sterischen Hinderung der Tensidmoleküle, sowie vom Verhältnis Tensid zu Precursor bestimmt. So liegen mit zunehmend kürzeren Kettenlängen, kleinerer sterischer Hinderung und weniger starker Bindung ein schnelleres Partikelwachstum vor, so dass größere Partikel entstehen [177]. Ebenso werden durch höhere Tensid-Reagenz-Verhältnisse kleinere Keim- und Partikelgrößen erzielt, wie es an PbSe Partikeln gezeigt wurde [178]. Die Verwendung von nur einem Stabilisator während der Partikelsynthese kann sich als ungünstig erweisen, da durch zu stabile und starke Ligandensysteme Keimbildungsprozesse unterbunden werden können, wie es für Kombinationen von Thiolen und Cadmium beschrieben wird [179].

Neben der Verwendung einzelner Stabilisatoren ist die Bildung von Reagenzienpaaren ebenfalls eine effiziente und vielfach angewandte Technik. Hierbei werden Kombinationen aus stark und schwach bindenden Molekülen eingesetzt, wobei stark bindende Carbonsäuren das Wachstum unterbinden und leicht bindende Alkylphosphane das Wachstum begünstigen, wie es für die Synthese von PbSe und Co Nanopartikel gezeigt wurde [177]. Zusätzlich kann durch kontinuierliche Zugabe von Reagenzien zur Reaktionslösung die Partikelgröße während des Wachstums kontrolliert werden [164]. Als Stabilisatoren sind neben verschiedenen Tensiden wie Oleylamin bei $\text{NaYF}_4:\text{Er},\text{Yb}$ [144], Ölsäure bei Fe_3O_4 [180] oder Phosphanen bei Au Partikeln [181], auch Polymere wie Chitosan bei $\text{LaF}_3:\text{Eu}$ Partikeln [182] und Blockcopolymere aus Poly(ethylenoxid-co- ϵ -caprolacton-co-ethylenimin) bei CdSe/CdS/ZnS Quantenpunkten (“Quantum dots“) [183] erprobt.

3.4.1 Optisch aktive Nanopartikel

Die Herstellung nanoskaliger optischer Polymerkomposite erfordert den Einbau von Nanopartikeln aus optisch aktiven Kristallen in transparente Polymermatrizes [184]. Für die Realisierung stehen dafür besonders drei Gruppen von Materialsystemen zur Verfügung.

Als Erstes sind hierfür konventionelle Lasermaterialien, wie die mit Seltenen Erden dotierten $Y_3Al_5O_{12}$, YVO_4 oder $YAlO_3$, zu nennen, die seit Jahren eingesetzt werden [185]. Diese aktiven Medien von Festkörperlasern bestehen aus einem Wirtsmaterial mit Ionendotierung. Die Dotierungen erzeugen dabei die gewünschten Energieniveaus zur Anregung und sind das eigentliche aktive Medium. Das Wirtsmaterial gibt im Wesentlichen den Brechungsindex der Materialien vor und reglementiert so mögliche Materialkombinationen.

Die zweite und dritte Gruppe bestehen aus den vielversprechendsten Materialien, die in den letzten zwei Jahrzehnten für optisch aktive Bauteile entwickelt wurden, den Quantenpunkten und den Nanopartikeln mit "Up-conversion" Eigenschaften, aus welchen bereits "Quantum dot Laser" und "Up-conversion pumped Laser" realisiert werden konnten [7].

Halbleitermaterialien zur Herstellung von Quantenpunkten werden vorwiegend aus binären Kombinationen der Gruppen II-VI (CdSe, CdTe [186], HgTe [187]), III-V (GaAs [6], InAs, InP [188]) und IV-VI (PbS, PbSe [6]) nasschemisch hergestellt. Bei diesen Materialien liegt eine Partikelgrößenabhängigkeit der Bandlücke im Nanometerbereich vor, welche mit abnehmender Partikelgröße zu einer Wellenlängenverschiebung zu blauen Licht führt [6] und als „Quanten Confinement“ Effekt bezeichnet wird.

"Up-Conversion" Partikel

Die Nanopartikel mit "Up-conversion" Eigenschaften werden im Folgenden näher betrachtet, da diese im präparativen Teil der Arbeit hergestellt wurden.

"Up-conversion" beschreibt die Absorption von zwei oder mehr Photonen niedriger Energie und deren Umwandlung in ein oder mehr Photonen höherer Energie. Diese Eigenschaft wird durch drei verschiedene Mechanismen erreicht, welche Absorption des angeregten Zustands (excited state absorption - ESA), Energietransfer-Up-conversion (energy transfer up-conversion - ETU) und Photonen Stoßentladung (photon avalanche - PA) sind [189]. Dabei muss die Summe der absorbierten Photonenenergien größer oder gleich der emittierten Photonenenergie sein [190]. Die schematische Darstellung der "Up-Conversion" Prozesse ist in Abbildung 13, durch die prinzipiellen Übergänge zwischen dem Grundzustand (G) und den angeregten Zuständen (E), dargestellt. Dabei stellen die gepunkteten Linien (rot) die Photonenanregungen, die gestrichelten Linien die Energieübergänge und die durchgängigen Linien (blau) die Emissionsprozesse dar.

Für die Herstellung von "Up-conversion" Eigenschaften stehen zwei Materialklassen

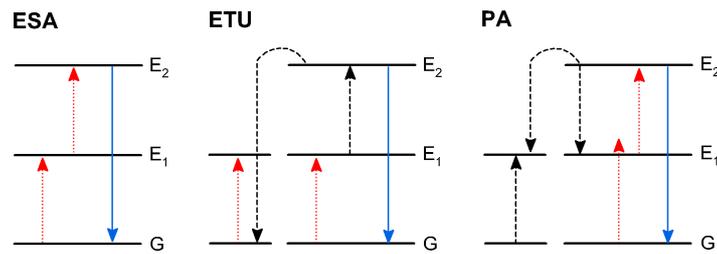


Abb. 13: Schematische Darstellung der möglichen “Up-Conversion“ Prozesse für Lanthanoid dotierte Kristalle: ESA, ETU und PA

zur Verfügung: 1) Metallionen (zumeist Lanthanoidionen und Übergangsmetallionen) in anorganischen Wirtsmaterialien, sowie 2) organische Chromophore mit ausgedehnten konjugierten π -Systemen.

Für die anorganischen Wirtsmaterialien stehen eine Vielzahl an Partikelsystemen mit “Up-conversion“ Eigenschaften für den NIR, VIS und UV Spektralbereich zur Verfügung. Die Absorptions- und Emissionswellenlänge der dotierten Materialien wird dabei von der Anzahl an Elektronen in der 4f Schale der Dotierungsmittel bestimmt. Dabei werden bei den Dotierungen zwischen Licht absorbierenden (Sensitizer) und emittierenden (Activators) Ionen unterschieden [15].

Ideale Wirtsmaterialien für die Herstellung von effizienten “Up-conversion“ Eigenschaften benötigen die Herstellbarkeit mit kleinen Partikelgrößen, einheitlicher Form und enger Größenverteilung.

Für Lanthanoide werden bevorzugt Wirtsmaterialien mit niedrigen Phononenenergien eingesetzt, um die nichtstrahlenden Verluste zu minimieren und die Strahlungsemission zu maximieren [189]. Bei diesen Materialien liegen weniger Relaxationsprozesse zwischen eng benachbarten Energieniveaus vor, wofür Fluoride, Chloride, Iodide und Bromide typisch sind. Oxide, Silicate, Borate und Phosphate sind hingegen Materialien mit hohen Phononenenergien [191].

Für einen guten Einbau der Dotanten in die Wirtsmaterialien ist eine gute Übereinstimmung der Gitterparameter notwendig. Daher werden für die Herstellung von Partikeln, welche “Up-conversion“ zeigen, bevorzugt binäre (RF_3) und komplexe (ARF_3 , A=Alkalimetalle) Seltenerdfluoride mit Seltenerdionen als Dotierung verwendet [15].

Eines der effizientesten und am ausführlichsten untersuchten Materialien für die Umwandlung von Licht aus dem NIR in den VIS Bereich ist $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$,

welches im grünen als auch roten Wellenlängenbereich emittiert. Für die Verwendung von $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ erfolgt die Emission im blauen Wellenlängenbereich [191]. Bei den binären Nanopartikeln galt CaF_2 lange Zeit als eines der effizientesten “Up-conversion“ Nanomaterialien, welches mittlerweile von $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ und $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ dotierten YF_3 Partikeln abgelöst wurde. Diese besitzen “Up-conversion“ Eigenschaften, deren Intensität eine Größenordnung höher ist, als bei CaF_2 [192].

Ein äußerst selten als Dotierungsmittel und Wirtskristall verwendetes Element ist Scandium, obwohl $\text{Na}_x\text{ScF}_{3+x}$ Kristalle ebenfalls gute “Up-conversion“ Eigenschaften aufweisen [193]. Wissenschaftliche Arbeiten zu diesem System sind nicht älter als drei Jahre.

Dotierte LiYF_4 Makrokristalle wurden bereits ausführlich in Lasersystemen erprobt, welche im Czochralski Verfahren hergestellt wurden. Die Synthese von entsprechenden Nanokristallen konnte bisher nur durch Hydrothermalsynthese realisiert werden [194].

LaF₃-Partikelsysteme

Eine besondere Rolle in dieser Arbeit nehmen die auf LaF_3 basierenden Nanopartikel mit “Up-conversion“ Eigenschaften ein. Zahlreiche Synthesestrategien wurden bereits zur Herstellung dieser dotierten oder undotierten Partikel erfolgreich entwickelt [189, 195].

In den ersten Arbeiten zur Synthese von LaF_3 Nanopartikeln wurden diese Partikel als Füllstoffmaterial zur Verbesserung der Verschleißigenschaften und der Reibungsreduzierung entwickelt. Hierfür wurde eine Tensid vermittelte Fällungstechnik von $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ und NaF unter Anwesenheit von Pyridin di-*n*-hexaoctyldithiophosphat (PyDDP) als Oberflächenmodifizierungsreagenz verwendet [196].

Für die Tensid vermittelte Fällungstechnik eignen sich je nach Art des Precursor-systems und der gewünschten Größe und Größenverteilung der Partikel unterschiedliche Liganden zur Kontrolle des Partikelwachstums. Ebenso werden für diese Synthesen nur relativ niedrige Temperaturen benötigt. So wird die Verwendung von Ammonium di-*n*-octadecyldithiophosphat (ADDP) als Ligandensystem für die Synthese aus $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ und NaF bei 75°C beschrieben, wodurch Partikelgrößen von rund 5 nm - 10 nm mit einer engen Partikelgrößenverteilung erhalten werden können [197]. Gleiches konnte unter Verwendung von $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ und NH_4F erzielt werden [198].

Neben reinen Nanopartikeln lassen sich durch Zugabe von geringen Mengen an Sal-

zen der Seltenerdmetalle gezielt Dotierungen in die Nanopartikel einbauen. Häufig verwendete Ionen sind Yb^{3+} , Er^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} und Ho^{3+} .

Ein viel gebrauchter Ligand zur Kontrolle des Partikelwachstums ist Ölsäure. Unter Verwendung dieses Liganden wird die Synthese von 7 nm großen und mit Er^{3+} und Yb^{3+} dotierten Nanopartikeln beschrieben. Die Synthese der Partikel erfolgte dabei unter Verwendung von LaCl_3 und NaF [175].

Zusätzlich wurden auch Polymere wie Polyvinylpyrrolidon und Polyethylenimin als stabilisierende Tenside und die Mikrowellensynthesetechnik erfolgreich angewendet, um Nanopartikel mit einer Größe von 11 nm herzustellen [199].

Die Synthese von LaF_3 Partikeln benötigt im Allgemeinen keine Katalysatoren. So wird die Herstellung von LaF_3 Partikeln durch die Hydrothermalsynthese berichtet, welche lediglich hohe Reaktionstemperaturen und die Einstellung des pH-Wertes zur Kontrolle der Partikelgröße im Autoklaven erfordert. Unter Verwendung von La_2O_3 und NH_4F entstehen so Nanopartikel mit einer engen oder breiten Größenverteilung von ≈ 10 nm bei 120°C bzw. ≈ 100 nm bei 180°C [200].

Ebenso wurden Partikel durch Thermolyse aus organometallischen Precursoren hergestellt. So wird die Herstellung von LaF_3 aus $(\text{La}(\text{CF}_3\text{COO}))_3$ berichtet, welcher sowohl als Quelle für Seltenerdionen als auch für Fluoridionen dient. Zur Kontrolle des Partikelwachstums wurde während der Synthese ein Gemisch aus Ölsäure, Oleylamin und 1-Octadecen als Stabilisatoren verwendet. Durch die Einstellung der Stabilisatorenverhältnisse untereinander und der Reaktionstemperatur konnte die Fluorierung während des Wachstumsprozesses der Partikel gesteuert werden, wodurch ebenso Oxyfluorid Mischkristalle hergestellt werden konnten [201].

Zahlreiche Lanthanoid dotierte Nanopartikel konnten zudem über Hochtemperatursynthesen hergestellt werden, wodurch die Partikel ohne organische Gruppen an der Oberfläche vorliegen. Diese Partikel sind in Lösemitteln nicht dispergierbar [197] und somit zur Einarbeitung in Nanokompositsysteme ungeeignet.

3.4.2 Funktionalisierung von Partikeln

Die Partikelseparation und -stabilisierung aufgrund von Tensiden basiert auf der sterischen Abschirmung der Nanopartikel gegeneinander. Hierbei sind die lyophilen Endgruppen der Tenside von der Partikeloberfläche weg ins Lösungsmittel orientiert, so dass sie mit diesem wechselwirken. Im Fall von Ölsäure führen die unpolaren aliphatischen Endgruppen zu einer guten Dispergierbarkeit in unpolaren Lösemitteln, da geringere Anziehungskräfte zwischen den polaren Partikeln vorliegen und somit ihre Annäherung gemindert wird. Die Tensidschichten von Nanoparti-

keln stellen für die Annäherung zwischen Partikeln eine verbotene Zone dar, deren gegenseitige Durchmischung thermodynamisch nicht begünstigt ist und zu einer Erniedrigung der Entropie des gesamten Systems führt. Die daraufhin erfolgende Abstoßung verhindert die Agglomeration der Partikel. Eine wesentliche Voraussetzung hierfür ist die Ausbildung einer ausreichend dicken Tensidschicht, welche als Barriere vorliegt [171].

Eine der Hauptaufgaben der Funktionalisierung von Partikeln ist die Stabilisierung von Partikeldispersionen in Lösungsmittelsystemen und die Vermeidung von Aggregation während der Lagerung als getrocknete Pulver. Zusätzlich kann die gezielte Funktionalisierung von Partikeloberflächen durch Tenside auch für die Verbesserung der Füllstoff-Matrix Wechselwirkung in Kompositen und zur Generierung neuer physikalischer, chemischer und mechanischer Eigenschaften gezielt eingesetzt werden.

Für diese wird, wie bei der Partikelsynthese, eine Anpassung der Polarität zur Erhöhung der Wechselwirkung zwischen Matrix und Partikel, der Unterbindung von Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und die Steuerung weiterer intrinsischer Partikeleigenschaften angestrebt.

Zahlreiche Nanopartikelsynthesen konnten hinsichtlich der verwendeten Ligandensysteme für diese Aufgaben angepasst werden, wie auch durch die Funktionalisierung von Fe_3O_4 mit *n*-Octyltriethoxysilan zur Einmischung in Polymethylmethacrylat, Silikonkautschuk oder Naturkautschuk gezeigt werden konnte [163]. Jedoch erfordern die Synthesebedingungen oftmals die Verwendung bestimmter Stabilisatoren zur Realisierung von Form und Größe der gewünschten Partikel, so dass ein post-synthetischer Austausch der Liganden an der Partikeloberfläche notwendig ist. Dies ist auch notwendig für die Forderung nach Partikelsystemen mit konstanten Partikelgrößen und unterschiedlichen organischen Hüllen.

Die Literatur zur Funktionalisierung von anorganischen Füllstoffen ist umfangreich und bietet für jede Art von Partikelsystem zahlreiche Möglichkeiten der Umsetzung. Jedoch nicht alle dieser Methoden sind für Nanopartikelsysteme anwendbar. So können Trockenprozesse bei erhöhten Temperaturen ($T > 100^\circ\text{C}$) trotz der Funktionalisierung von Metalloxid- und Metallpartikeln zur Agglomeration dieser führen [145], wie es durch Kondensationsreaktionen bei Ricinolsäure möglich ist [180].

Möglichkeiten zur Funktionalisierung beziehungsweise Modifizierung von Partikeln sind die Anbindung von Molekülen an die Partikeloberfläche durch chemische Reaktionen, Chemisorbtion von Molekülen unter Ausbildung von Monolay-

ern, die Herstellung von Kern-Schale Partikeln, Ligandenaustauschreaktionen und “Grafting-from/-onto“ Techniken. Im Folgenden wird auf die, im präparativen Teil verwendete, Ligandenaustauschreaktion näher eingegangen.

Ligandenaustauschreaktion

Die Ligandenaustauschreaktion ist eine einfache, schnelle und vielseitige Präparationstechnik zur Herstellung unterschiedlich funktionalisierter Nanopartikel, welche beispielsweise für Carbonsäuren, Thiole, Phosphane und Amine anwendbar ist. Dabei sind die Carbonsäuren für den präparativen Teil der Arbeit von besonderer Bedeutung, so dass diese im Folgenden näher betrachtet werden.

Der Mechanismus des Ligandenaustauschs kann für Carbonsäuren in zwei Stufen unterteilt werden. Mit der Zugabe von Liganden zu einer Partikeldispersion wird zunächst ein Adsorptions-Desorptionsgleichgewicht für die Liganden an den Partikeloberflächen ausgebildet. Die freien Liganden werden durch die gebundenen Ligandenhüllen eingefangen, indem diese verschlaufen. Anschließend binden die ankommenden Carbonsäuren unter Protonenaustausch mit den noch gebundenen Carboxylatmolekülen an der Partikeloberfläche an. Ohne die Bereitstellung von Protonen findet kein Ligandenaustausch statt. Ladungsdifferenzen an der Partikeloberfläche werden so durch die Carboxylationen ausgeglichen [202].

Neben dem Mechanismus für Carbonsäuren wurde ein ähnlicher Protonenaustausch für Alkylphosphonate bei CdSe Partikel beschrieben [185].

Beim Ligandenaustausch werden die Liganden an die Partikel angebunden, welche eine gleiche oder höhere Affinität zur Partikeloberfläche besitzen, als die bereits verwendeten Liganden. Ausgangspunkt können somit schwach bindende Carbonsäuren sein, welche durch Phosphane, Thiole oder Amine bzw. stärker bindende Carbonsäuren ausgetauscht werden [203].

Durch die Verwendung von Liganden im Überschuß und Energiezufuhr durch Wärme oder Ultraschall kann das Reaktionsgleichgewicht zusätzlich zu Gunsten des neuen Ligandensystems verschoben werden.

Die Reaktionszeit für den Ligandenaustausch ist, analog zum Stabilisator vermittelten Partikelwachstum, abhängig von der Art (Thiol, Carbonsäure, Phosphan und andere), der Struktur (Alkyl- oder Arylsubstituenten), der Kettenlänge und der Anzahl an funktionellen Gruppen der Liganden. Dabei nimmt die Reaktionszeit mit der Kettenlänge und dem sterischen Anspruch zu [164].

Liganden mit zwei oder drei Säurefunktionen wie Schleimsäure oder Zitronensäure besitzen eine stärkere Bindung an die Partikeloberfläche als Ölsäure, welche nur

eine Säurefunktion aufweist [180].

Die Größe der Partikel hat auf die chemische Reaktivität der Partikel kaum einen Einfluß, da die Reaktionskonstanten nahezu konstant sind. Ebenfalls sind diese für Hin- und Rückreaktionen des Ligandenaustauschs identisch.

Einen starken Einfluß auf die chemische Reaktivität hat jedoch die Kristallinität der Partikel. Durch verschiedene Bindungsstellen wie Ecken, Kanten, Ebenen, sowie Fehlstellen an der Oberfläche liegen Bereiche unterschiedlicher Energie vor. Diese besitzen unterschiedliche thermodynamische Gleichgewichte für die Anbindung von Liganden und eine entsprechend abhängige Kinetik für den Ligandenaustausch [204].

Ebenfalls kann der Ligandenaustausch mit einer geringfügigen Größenabnahme der Partikel verbunden sein. Dabei wird angenommen, das während des Ligandenaustauschs einzelne Atome gebunden an den entfernten Liganden abgetragen werden, was für Bleioleate [205], Cadmiumoleate [202] und Eisenatome [180] beobachtet wurde.

3.5 Vorhersage von optischen Polymereigenschaften

Methoden zur Vorhersage von Moleküleigenschaften, basierend auf der Molekülstruktur, werden unter den Begriffen Quantitative-Struktur-Wirkungs-Beziehung (QSAR - Quantitative-Structure-Activity-Relationship) und Quantitative-Struktur-Eigenschafts-Beziehung (QSPR - Quantitative-Structure-Property-Relationship) zusammengefasst und zählen heutzutage zu den Standardmethoden der theoretischen und computergestützten Chemie [206].

Das Vorgehen bei der Aufstellung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen jeglicher Art ist grundsätzlich ähnlich. Ein Datensatz bekannter Moleküle wird hinsichtlich seiner Eigenschaften und Strukturen ausgewertet, in einen numerischen Code umgewandelt und durch verschiedenste Korrelationsmodelle auf unbekannte Moleküle übertragen.

Für schnelle und verlässliche Vorhersagen von Materialeigenschaften sind heute vor allem die Strukturinkrementmethode, sowie die Graphentheorie zu nennen [207].

3.5.1 Vorhersage von Brechungsindizes durch Strukturinkrementmethode

Bei der Strukturinkrementmethode werden Eigenschaftskorrelationen anhand von Beiträgen funktioneller Gruppen oder Strukturbausteine durchgeführt. Hierfür wird zunächst für eine Serie von Molekülderivaten, welche sich in einem Atom oder einer funktionellen Gruppe unterscheiden, die Änderung der Moleküleigenschaften bestimmt [208]. Diese Änderungen sind direkt den entsprechenden Strukturbausteinen zugeordnet und können so auf andere Moleküle übertragen werden. Vorhersagen sind für alle Arten von Strukturinkrementen möglich, sobald im zugrunde liegenden Datensatz entsprechende Werte für die notwendigen funktionellen Gruppen vorhanden und bestimmt worden sind [207].

Als Parameter zur Beschreibung des Brechungsindex in Abhängigkeit von der molekularen Struktur dient die molekulare Brechung (R). Diese durch Gladstone und Dale eingeführte Größe (Gl. 3.19) hat ihren Ursprung in der Wellentheorie des Lichts und beschreibt die spezifische Brechung $(n-1)/\rho$ bezogen auf das Molekulargewicht (M) eines Moleküls [209]. Die spezifische Brechung ist gemessen für eine Standardwellenlänge nahezu unabhängig von der Temperatur und verhält sich bezogen auf das Molekulargewicht additiv.

$$(n-1)\frac{M}{\rho} = (n-1)V = R_{GD} = \sum_i R_{GD,i} \quad (3.19)$$

Molare Brechung ist die grundlegende Eigenschaft zur Beschreibung von Brechungsindizes durch die Strukturinkrementmethode. Neben der Bestimmung von Gladstone und Dale existieren weitere Definitionen von Lorentz und Lorenz - R_{LL} (Gl. 3.20) [210, 211], Vogel - R_V (Gl. 3.21) [212, 213] und Looyenga - R_L (Gl. 3.22) [214].

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{\rho} = \frac{n^2-1}{n^2+2}V = R_{LL} = \sum_i R_{LL,i} \quad (3.20)$$

$$n \cdot M = R_V = \sum_i R_{V,i} \quad (3.21)$$

$$R_L = (n^{\frac{2}{3}} - 1)\frac{M}{\rho} = (n^{\frac{2}{3}} - 1)V \quad (3.22)$$

Die Beschreibung nach Gladstone-Dale und Lorentz-Lorenz sind die am häufigsten verwendeten. Strukturinkremente liefern eine gute Vorhersage für nicht konjugierte Makromoleküle. Standardabweichungen der Vorhersagen von experimentellen Werten sind für diese Polymere $<1\%$ [215]. Für konjugierte Polymere liegt der

Fehler bei $\approx 22\%$.

Die Ursache hierfür sind die Vernachlässigung von kooperativen und sterischen Effekten zwischen funktionellen Gruppen, sowie in der Vernachlässigung von Elektronenstrukturen und Hybridisierungszuständen. Durch das additive Prinzip werden Effekte aufgrund von delokalisierten π -Elektronen nicht vollständig abgebildet, da π -Elektronen isoliert betrachtet werden und nicht deren Wechselwirkungen mit anderen Gruppen [91].

Sterische Effekte sind besonders im Zusammenhang mit Aromaten zu berücksichtigen, da sich hierfür gesonderte Inkremente für die Bindung von funktionellen Gruppen an aromatischen oder aliphatischen Strukturen ergeben.

Für die Vorhersagen von konjugierten Systemen sind somit nur Werte sinnvoll, deren Bestimmung anhand von konjugierten Systemen erfolgten. Die Wertigkeit und der Einfluss einzelner Strukturinkremente von Molekülen sind eigenschaftsabhängig und lassen sich nicht zwangsläufig in ihrer Stärke und Reihenfolge auf andere Eigenschaften übertragen. Für die Reduzierung statistischer Fehler und einer ausreichend guten Eigenschaftsvorhersage sind große Mengen an experimentellen Daten notwendig, was die Nutzbarkeit dieser Methode deutlich einschränkt. Die Vorhersage von Moleküleigenschaften mittels Strukturinkrementen erfolgt durch Reihenentwicklung aus den Gleichungen 3.19 - 3.22 [208]. In erster Näherung können so Strukturinkremente von niedermolekularen Verbindungen auf Makromoleküle übertragen werden.

3.5.2 Beschreibung von Moleküleigenschaften auf Basis von topologischen Indizes

Die Graphentheorie ist eine mathematische Methode zur Beschreibung von abstrakten Strukturen und deren Eigenschaften untereinander. Die Strukturbeschreibung erfolgt durch numerische molekulare Deskriptoren, welche strukturelle Ähnlichkeiten und Unterschiede in Zahlen ausdrücken. Die Bestimmung der topologischen Deskriptoren erfolgt für Moleküle anhand der wasserstoffunterdrückten Strukturschreibweise (Skelettformel) (Abb.14). Dabei wird die Skelettform durch zwei nicht leere Mengen an Elementen Ecken (V_{TI}) und Kanten (E_{TI}) abstrahiert. Ecken symbolisieren Atome und Kanten Bindungen der Strukturen. Je nach Berechnungsgrundlage von V_{TI} und E_{TI} werden verschiedene Arten von Deskriptoren erhalten. Unter numerischen molekularen Deskriptoren werden dabei physikochemische Parameter, topologische Indizes (TI) [216–218], 3D-Deskriptoren (Matrizen) [219–222] und quantenchemische Indizes [223] zusammengefasst.

Bereits mit dem Beginn der Aufstellung von molekularen Deskriptoren wurden diese auch auf Makromoleküle angewendet. So wurde 1964 ausgehend von Polykondensationsprodukten verschiedener Monomere, deren Molekulargewichtsverteilungen und Gelpunkten die Anzahl von Verzweigungen durch einen Verzweigungsindex B definiert [224].

Die Einführung des Begriffs „topologischer“ Index erfolgte mit der Implementierung der Hückelregel durch die Verwendung von Eigenwerten im Z Index, wobei dieser als topologischer Index bezeichnet wurde [225]. Der Begriff topologischer Index definiert heute eine ganze Klasse an numerischen molekularen Diskriptoren mit über 400 verschiedenen Indizes [226, 227]. Diese werden entsprechend der inhaltlichen Erweiterung in der Strukturabstraktion bereits in vier Generationen untergliedert, wobei die einzelnen Generationen simultan weiterentwickelt werden.

Mit der Einführung von Connectivity Indizes als topologische Diskriptoren erfolgte die Berücksichtigung von verschiedenen Atomenarten und Bindungslängen bei der Molekülbeschreibung [228], was den Beginn der zweiten Generation von TI's markiert. Die dritte Generation wird mit der Einführung von Local Vertex Invariants (LOVI's) angegeben [229]. Die Berücksichtigung sterischer Aspekte von Molekülstrukturen zur Beschreibung der Stereochemie stellt die vierte und aktuelle Generation der TI's dar [230].

In Verbindung mit verschiedenen eigenschaftsbezogenen Korrelationsfunktionen bilden Diskriptoren die Grundlage für moderne QSAR/QSPR Modelle.

3.5.3 Connectivity Indizes zur Strukturabbildung

Die im präparativen Teil der Arbeit verwendete Methode zur Berechnung von Brechungsindizes [76] basiert auf der Beschreibung der molekularen Verzweigung von gesättigten Kohlenwasserstoffen, mit welcher die Einführung des Connectivity Index erfolgte [228]. Der zuerst als Branching Index bezeichnete Connectivity Index (${}^0\chi$, Gleichung 3.23) berücksichtigt die Wechselwirkung der Atome mit ihren nächsten Nachbarn im Molekül und stellt somit die Basis der modernen Korrelation zwischen Moleküleigenschaften und -struktur dar. Hierzu wird der Struktur in der Skelettforn an jeder Ecke ein Wert (δ) zugeordnet (Abb.: 14), welcher der Anzahl an Kanten entspricht die von dieser Ecke ausgehen. δ -Werte stellen den Verzweigungszustand und damit verbunden die Anzahl an Bindungen der Atome dar. Zahlreiche Korrelationsfunktionen auf Basis von (${}^0\chi$) konnten signifikante Übereinstimmungen mit physikalischen [228, 231], chemischen [232, 233] und biologischen [234–236] Eigenschaften der betrachteten Moleküle zeigen.

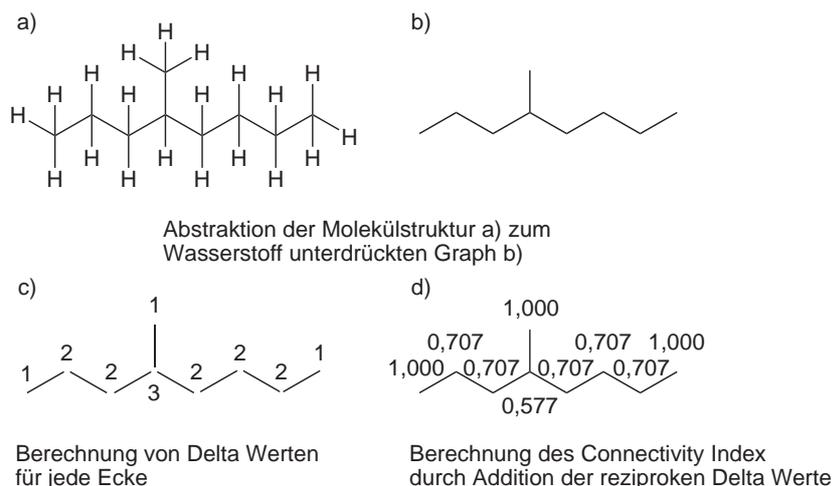


Abb. 14: Schema zur Beschreibung von Molekülstrukturen mittels Connectivity Index (${}^0\chi$)

$${}^0\chi = \sum_{i=1}^n \frac{1}{\sqrt{\delta_i}} \quad (3.23)$$

Die Erweiterung des Connectivity Indices durch die Einführung von ganzzahligen Valenzdelta Werten (δ^v) entsprechend Gleichung 3.26 und die damit verbundene Berücksichtigung von Valenzelektronen innerhalb der Molekülstruktur, ermöglicht die mathematische Abbildung der elektronischen Umgebung der betrachteten Atome [237]. Mit Berechnung von δ^v Werten entsprechend Gleichung 3.24 kann für jedes Atom innerhalb der wasserstoffunterdrückten Strukturschreibweise der Hybridisierungszustand beschrieben und entsprechende Connectivity Indizes aufgestellt (Gl. 3.26) werden [238].

$$\delta^v = \frac{Z^v - h}{Z - Z^v - 1} \quad (3.24)$$

$$\delta^v = \sigma + \pi + n - h \quad (3.25)$$

$${}^0\chi^v = \sum_{i=1}^n \frac{1}{\sqrt{\delta_i^v}} \quad (3.26)$$

Die Gleichung beinhaltet die Anzahl an Wasserstoffatomen (h), Elektronen (Z) und Valenzelektronen (Z^v) eines Atoms und ist sowohl für gesättigte Kohlenwasserstoffe, ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Heteroatome gültig. Dem entsprechend kann durch δ^v sowohl die Anzahl an gebundenen Wasserstoffatomen, als auch die

Anzahl an freien Elektronenpaaren (Gl. 3.25) beschrieben werden [239], so dass diese in QSPR Modellen berücksichtigt werden können. Durch Summation der reziproken Wurzeln aus δ^v -Werten erhält man den Valenz Connectivity Index ${}^0\chi^v$. Neben den atomaren Indizes ${}^0\chi$ und ${}^0\chi^v$, welche jedes Atom in der Struktur beschreiben, können zusätzlich sogenannte Bindungsindizes ${}^1\chi$ und ${}^1\chi^v$ zur numerischen Strukturbeschreibung bestimmt werden. Bindungsindizes beschreiben die benachbarten Atome von Atomen innerhalb der Molekülstruktur und geben somit Auskunft über deren Verknüpfung untereinander [231].

Der Faktor z ($z \geq 1$) des Connectivity Index (${}^z\chi, {}^z\chi^v$) zeigt dabei an, über wieviele Bindungen die atomare Nachbarschaft berücksichtigt wird. Die Betrachtung erfolgt für die Bindungsanzahl (Gl. 3.27 und 3.28) ebenso, wie für den Hybridisierungszustand (Gl. 3.29 und 3.30). Die notwendigen ${}^z\beta$ -, ${}^z\beta^v$ -Werte werden aus den Produkten der δ - und δ^v -Werte über n linear verknüpfte Ecken erhalten. Für $n=1$ entsprechen die χ - und χ^v -Werte den atomaren Connectivity Indizes.

$${}^z\chi = \sum_{i=1}^n \frac{1}{\sqrt{{}^z\beta_i}} \quad (3.27)$$

$${}^z\beta_{ij} = \sum_{i,j \geq 1}^n \delta_i \cdot \delta_j \quad (3.28)$$

$${}^z\chi^v = \sum_{i=1}^n \frac{1}{\sqrt{{}^z\beta_i^v}} \quad (3.29)$$

$${}^z\beta_{ij}^v = \sum_{i,j \geq 1}^n \delta_i^v \cdot \delta_j^v \quad (3.30)$$

$$z = n - 1 \quad (3.31)$$

Dieses Quartett von Connectivity Indizes der nullten und ersten Ordnung beinhaltet umfangreiche Strukturinformationen von Molekülen wie: Anzahl an Wasserstoff- und Nicht-Wasserstoffatomen gebunden an Nicht-Wasserstoffatomen, Elektronenstruktur jedes Atoms mit Hybridisierungszustand, Anzahl an π und σ Elektronen, sowie freien Elektronenpaaren, Anzahl und Art von funktionellen Gruppen. Die durch vier Zahlen dargestellten Informationen ermöglichen damit einfache Struktur-Eigenschaftskorrelationen, ohne aufwendige Berechnungen auf Basis von intermolekularen Kräften und anderen physikalischen Eigenschaften durchführen zu müssen [239].

Allerdings können Connectivity Indizes nicht ohne geringfügige Erweiterung auf

Polymere angewendet werden. Ursache für diese Ergänzung ist die Kettenstruktur sowie die Polydispersität der einzelnen Polymerketten. Beide Eigenschaften resultieren in sehr großen und unterschiedlichen Mengen an Atomen für die jeweilig betrachteten Makromoleküle, so dass eine willkürliche Strukturabstraktion große Fehler verursachen kann.

Physikalische Eigenschaften von Polymeren werden jedoch im Wesentlichen von spezifischen Strukturen und Wechselwirkungen über kurze Strecken bestimmt. Eine geeignete Auswahl der Wiederholungseinheit des Makromoleküls ermöglicht somit die Berechnung von Connectivity Indizes ohne eine zusätzliche Vergrößerung des Fehlers [76]. Hierfür werden die Atome der Wiederholungseinheit des Polymerückgrats entsprechend niedermolekularer Verbindungen in der Skelettform dargestellt und nur für ein Atom des Polymerrückgrats die Bindung zur nächsten Wiederholungseinheit berücksichtigt. Es werden somit nur zwei Atome und zwei Bindungen einer Wiederholungseinheit gezählt und für die Darstellung berücksichtigt (Abb.15).

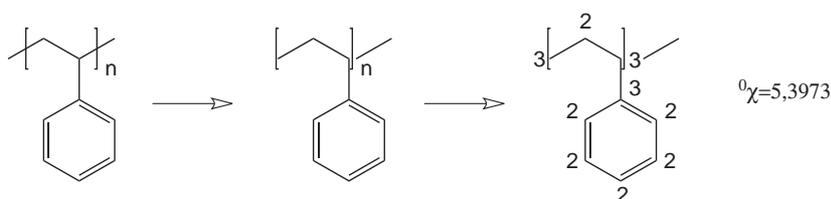


Abb. 15: Schema zur Beschreibung von makromolekularen Molekülstrukturen mittels Connectivity Index (${}^0\chi$) unter geeigneter Darstellung der Wiederholungseinheit

3.5.4 Korrelationsfunktionen auf Basis von Connectivity Indizes

Die einfachste und gebräuchlichste Form der Verwendung von Strukturindizes in Korrelationsfunktionen erfolgt über lineare Regression. Dabei werden Strukturindizes durch Koeffizienten entsprechend vorhandener Strukturmerkmale gewichtet. Diese Koeffizienten bestehen sowohl aus semiempirischen Konstanten, als auch flexiblen Strukturparametern und Korrekturtermen.

Strukturparameter berücksichtigen spezielle Strukturmerkmale, welche unabhängig von funktionellen Gruppen und Atomen sind, aus denen diese bestehen. Sie repräsentieren die lokalen konformatorischen Freiheitsgrade innerhalb der Molekülstruktur. Strukturparameter repräsentieren die Anzahl an verbundenen Ringstruk-

turen, ungesättigten Strukturen und rotatorischen Freiheitsgraden.

Korrekturterme werden nach ihrer Herkunft in atomare und gruppenspezifische Korrekturterme unterschieden und geben die Anzahl von einzelnen Atomen oder funktionellen Gruppen in den Wiederholungseinheiten der Moleküle an. Atomare Korrekturterme sind notwendig, um eine adäquate Berücksichtigung verschiedener Elektronenkonfigurationen von verschiedenen Atomen innerhalb eines Moleküls, unter Verwendung von δ^v -Werten, gewährleisten zu können. Alternativ muss die Anfertigung von δ^v -Werten mit entsprechenden Fitfunktionen für jedes Atom innerhalb einer betrachteten Struktur erfolgen.

Der Einfluss einiger funktioneller Gruppen auf Moleküleigenschaften zeichnet sich durch sehr starke beziehungsweise einzigartige Effekte aus, so dass Korrekturen durch gruppenspezifische Korrekturterme notwendig sind. Einige dieser Effekte können alternativ durch Verwendung von Connectivity Indizes höherer Ordnung ($z \geq 1$) ausgeglichen werden, wodurch gruppenspezifische Korrekturterme überflüssig werden. Durch Verwendung und Kombination dieser strukturabhängigen Koeffizienten lassen sich strukturelle Feinheiten wie beispielsweise *trans-cis* Isomerie und *meta*-, *ortho*- und *para*-Substitution berücksichtigen [76].

Die Aufstellung von Korrelationsfunktionen mittels Connectivity Indizes bedarf der Kenntnis von extensiven und intensiven Eigenschaften von Molekülen [240], da diese maßgeblich über die Form der aufzustellenden Funktion entscheiden. Extensive Größen sind Eigenschaften, welche sich additiv verhalten und somit von der Größe des betrachteten Systems abhängig sind. In Verbindung mit Connectivity Indizes bedeutet dies, dass ihr Wert proportional mit der Anzahl an Nicht-Wasserstoffatomen (N) ansteigt. Somit sind Connectivity Indizes hervorragend zur Korrelation mit extensiven Eigenschaften geeignet.

Intensive Größen sind Eigenschaften, welche unabhängig von der Größe eines betrachteten Systems sind, wobei das System nicht Null ist. Die Korrelation von intensiven Eigenschaften mittels Connectivity Indizes erfolgt zumeist durch Skalierung [241] von extensiven Eigenschaften mit N .

N ist ebenfalls eine Größe der Graphentheorie, da diese an der Skelettforn bestimmt wird. Korrelationsfunktionen für extensive und intensive Eigenschaften werden dementsprechend in Form von Gleichung 3.32 und 3.33 aufgestellt. Die Variablen a und b stellen Regressionskoeffizienten und c eventuell notwendige Konstanten dar [76].

$$\text{Ext.Eigenschaft} \approx \sum (a \cdot \chi) + \text{extensive Koeffizienten} \quad (3.32)$$

$$\text{Int.Eigenschaft} \approx \sum (b \cdot \frac{\chi}{N}) + \text{intensive Koeffizienten} + c \quad (3.33)$$

Moleküleigenschaften die sich extensiv Verhalten sind molares Volumen, Molekülmasse, van der Waals Volumen, molare Wärmekapazität und Bindungsenthalpie. Intensive Eigenschaften sind Dichte, Brechungsindex, Löslichkeitsparameter und Glasübergangstemperatur.

Die Vorhersage von Moleküleigenschaften ist ein hilfreiches und zeitsparendes Mittel für eine zielführende Synthesepaltung. Im Rahmen der Herstellung optischer Polymere werden bei der Verwendung von Brechungsindexinkrementen jedoch sehr schnell die Grenzen der Methode erreicht. Die Verwendung topologischer Deskriptoren ist für verlässliche Vorhersagen daher unumgänglich. Die in Kapitel 4.5 durchgeführte Vorhersage der Brechungsindizes der Polymere wurde auf Basis von Korrelationsfunktionen durchgeführt. Als notwendige topologische Diskriptoren wurden die besprochenen Connectivity Indizes nullter und erster Ordnung verwendet. Die verwendeten Korrelationsfunktionen sind in Abschnitt 4.5.1 aufgeführt.

3.6 Optische Grundlagen für Polymer- und Nanokompositdesign

In diesem Abschnitt werden die Grundlagen der optischen Eigenschaften von Polymeren beschrieben. Dabei werden die für diese Arbeit relevanten theoretischen Eigenschaften, wie Brechungsindex, optische Dispersion und Absorption ausführlicher beschrieben, sowie Effekte, wie Rayleigh- und Miestreuung, erläutert, die für die Materialauswahl und -kombination der Polymere und Nanokomposite relevant waren.

3.6.1 Optische Messgrößen

Optische Eigenschaften dienen der Beschreibung der Wechselwirkung von elektromagnetischen Wellen in Materie während der Ausbreitung. Für die Ausbreitung von Licht im Vakuum wird daher unter Ausschluss der Wechselwirkung mit Materie ein streng geradliniger Verlauf des Lichtstrahls beobachtet. Im Gegensatz dazu wird die elektromagnetische Welle während der Ausbreitung in Materie durch zahlreiche Wechselwirkungen mit dieser beeinflusst. Geradlinige Lichtausbreitung in Materie, wie sie für die Entwicklung von Wellenleitern notwendig ist, liegt nur für homogene Medien ohne richtungsabhängige Eigenschaften vor [9].

Brechungsindex

Aus der Herleitung der Wellengleichungen (Maxwell'sche Gleichungen) ist ersichtlich, dass die elektromagnetische Welle aus einer zeitlich und räumlich periodischen Änderung der elektrischen und magnetischen Feldstärke beschrieben wird [242]. Aus den Wellengleichungen ergibt sich die Ausbreitungsgeschwindigkeit für elektromagnetische Wellen, welche von der relativen Permittivität (ϵ), sowie der magnetischen Permeabilität (μ) bestimmt wird (Gl. 3.34), mit

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_r \cdot \mu_r \cdot \epsilon \cdot \mu}}, \quad (3.34)$$

wobei im Vakuum $\epsilon_r = \mu_r = 1$ sind. Der erstmals von Harriot 1601 beschriebene Brechungsindex (n) ist definiert durch den Quotient aus Lichtgeschwindigkeit im Vakuum (c_0) zu Lichtgeschwindigkeit im Medium (c_{Medium}) (Gl. 3.35). Ebenso wird n durch das Verhältnis der Wellenlänge im Vakuum (λ_0) im Vergleich zum Medium (λ_{Medium}) beschrieben.

$$n = \frac{c_0}{c_{Medium}} = \frac{\lambda_0}{\lambda_{Medium}} \text{ mit } c_0 = 3 \cdot 10^{10} \frac{cm}{s} \quad (3.35)$$

Durch Einsetzen der Gleichung 3.34 in 3.35 ergibt sich die Maxwell'sche Relation (Gl. 3.36). Diese erklärt die Erhöhung von Brechungsindizes durch Polarisierung in elektrischen oder magnetischen Feldern.

$$n = \frac{c_0}{c_{Medium}} = \sqrt{\epsilon_r \cdot \mu_r} \quad (3.36)$$

Für die Herstellung von mehrphasigen Polymermischungen und Kompositsystemen ist neben den Ausbreitungsgeschwindigkeiten des Lichts in den einzelnen Materialien besonders das Verhalten an Grenzflächen von Bedeutung. Dieses wird durch das Snellius'sche Brechungsgesetz beschrieben (Gl. 3.37).

$$\frac{\sin \delta_1}{\sin \delta_2} = \frac{d_1}{d_2} = \frac{n_2}{n_1} \text{ mit} \quad (3.37)$$

δ_1, δ_2 - Winkel des einfallenden (1) und gebrochenen (2) Strahls zum Lot,

d_1, d_2 - Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts im Medium 1 bzw. Medium, 2

n_1, n_2 - Brechungsindizes im Medium 1 bzw. Medium 2

Beim Auftreffen eines Lichtstrahls auf eine ebene Grenzfläche sind sowohl Reflexi-

on, als auch Brechung zu beobachten. Die reflektierten und gebrochenen Strahlenteile liegen dabei in der Einfallsebene, welche durch den einfallenden Strahl und die Normale auf die Grenzfläche aufgespannt wird. Entsprechend (Gl. 3.37) bestimmt das Verhältnis der Brechungsindizes die Änderung des Winkels des einfallenden Strahls (δ) gegenüber des gebrochenen Strahls (δ'). Für Brechung an rauen Grenzflächen liegt diffuse Brechung vor [24].

Optische Dispersion

Die optische Dispersion beschreibt das wellenlängenabhängige Verhalten des Brechungsindex $n(\lambda)$ von Medien und erzeugt bei Brechung die Zerlegung des Lichts entsprechend der Wellenlänge. Abnehmende Brechzahlen mit zunehmender Wellenlänge werden als normale Dispersion und zunehmende Brechzahlen als anomale Dispersion bezeichnet. Bei Polymeren ist vorwiegend normale Dispersion zu beobachten [9]. Als Maß zur Beschreibung der Dispersion dient die Abbe-Zahl (v_e), welche durch die Brechzahlen der Medien für die Fraunhoferlinien (Gl. 3.38) von Helium (n_e) bei $\lambda=546,07$ nm, Wasserstoff ($n_{F'}$) bei $\lambda=479,99$ nm und Wasserstoff ($n_{C'}$) bei $\lambda=643,85$ nm bestimmt werden [24].

$$v_e = \frac{n_e - 1}{n_{F'} - n_{C'}} \quad (3.38)$$

Für zahlreiche Anwendungen ist es von Vorteil die Dispersion für jede Wellenlänge präzise angeben zu können. Diese Möglichkeit der Beschreibung bietet die Sellmeier Gleichung (Gl. 3.39), mit den experimentell ermittelten Sellmeier Koeffizienten B_i und C_i [9].

$$n^2(\lambda) = 1 + \sum_{i \geq 1} \frac{B_i \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - C_i} \quad (3.39)$$

Absorption

Absorption ist die wellenlängen- und materialabhängige Schwächung einer elektromagnetischen Welle beim Durchlaufen eines Mediums der Schichtdicke (d). Hierbei erfolgt in Abhängigkeit der Konzentration (c) an absorbierenden Zentren (Atome, Moleküle) und den vorliegenden Absorptionskoeffizienten (a) die Umwandlung von Schwingungsenergie in andere Energieformen (Fluoreszenz, Wärme) [9]. Für die Intensität des einfallenden (I_0) und transmittierten Lichtstrahls (I_t) wird dieses Ver-

halten durch das Lambert-Beersche Gesetz entsprechend Gl. 3.40 beschrieben [243].

$$I_t(d) = I_0 \cdot e^{-\epsilon \cdot d \cdot c} \quad (3.40)$$

Die Absorption (A) wird auch als dekadische Extinktion oder optische Dichte bezeichnet und ist durch ihr wellenlängenabhängiges Verhalten für die Farbgebung einer Substanz verantwortlich.

3.6.2 Optische Effekte

Die wichtigsten optischen Effekte bei der Herstellung von Polymer- und Kompositsystemen für optische Anwendungen sind Beugungs- bzw. Streueffekte. Diese beeinflussen maßgeblich die Ausbreitung von Licht durch mehrphasige Proben und bestimmen dadurch die Rahmenbedingungen für ein erfolgreiches Kompositdesign. Als mehrphasige Polymersysteme sind sowohl Einstoffsysteme aus teilkristallinen Homopolymeren, wie zum Beispiel Polyamid 66, Polyoxymethylen, Polytetrafluorethylen oder Polypropylen, als auch Mehrphasensysteme, wie sie bei Blockcopolymeren, Polymerblends oder Kompositsystemen auftreten, zu unterscheiden. Zudem erfolgt die Unterteilung optischer Streueffekte in Mehrphasensystemen nach den Strukturgrößen der Phasensysteme. Lichtbeugung an Teilchen wird auch als Lichtstreuung bezeichnet, wenn der Teilchendurchmesser kleiner als die Wellenlänge ist. Gleichfalls wird die Ablenkung von Licht an geordneten Strukturen als Beugung und an ungeordneten, statistisch verteilten Strukturen als Streuung bezeichnet [9].

Mie Theorie

Auf Basis der Maxwell'schen Gleichungen beschreibt die Mie Theorie die Streuung und Beugung von ebenen elektromagnetischen Wellen an sphärischen Körpern mit beliebigen Brechungsindizes, Absorptionskoeffizienten und Partikeldurchmessern ($>2 \cdot 10 \cdot \lambda$) [244]. Partikel mit kleinen Durchmessern ($d \rightarrow 0$ nm) zeigen demnach für die gebeugte Intensität des Lichts die gleiche Strahlungscharakteristik wie Dipole, da sie als Punktstreuer wirken (Abb. 16, links) [9].

Somit sind die Intensitäten des Lichts in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung gleich verteilt. Dieser Bereich, in dem der Partikeldurchmesser sehr klein gegenüber der Wellenlänge ist ($<0,2 \cdot \lambda$), wird durch die Rayleigh-Debye-Theorie beschrieben. Für zunehmende Partikeldurchmesser verschiebt sich die Intensität des gebeugten Lichts in Vorwärtsrichtung und wird als Mie Effekt bezeichnet (Abb. 16, rechts) [9].

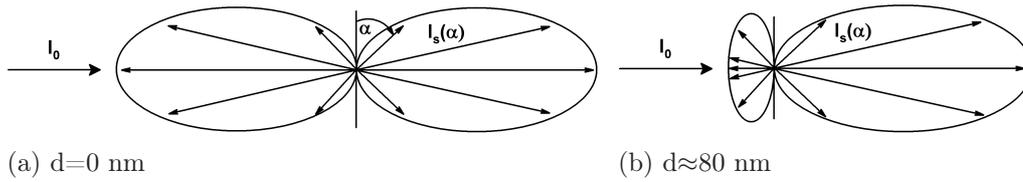


Abb. 16: Schematische Darstellung von berechneten Polardiagrammen zur Beschreibung der Lichtstreuung an sphärischen Partikeln der Durchmesser a) $d=0$ nm und b) $d \approx 80$ nm. Die Polarisationsrichtung des einfallenden Lichts der Intensität I_0 liegt in der Bildebene. Intensitäten des Streulichts I_S in Abhängigkeit des Abstrahlwinkels α .

Rayleigh-Debye-Theorie

Mit der Rayleigh-Debye-Theorie (Gl. 3.41) wird die Ablenkung von elektromagnetischen Wellen in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers (d), der Wellenlänge (λ_0) und der Brechungsindexdifferenz (m) (Gl. 3.42) beim Durchgang von Mehrphasensystemen beschrieben. Im Fall von polymeren Nanokompositen stellen die Variablen n_M und n_P die Brechungsindizes der Polymermatrix und der Füllstoffpartikel dar.

$$\frac{2 \cdot d \cdot n_M \cdot |m - 1|}{\lambda_0} < \frac{1}{10} \quad (3.41)$$

$$m = \frac{n_P}{n_M} \quad (3.42)$$

Elektromagnetische Wellen verursachen durch ihre Wechselwirkung mit Elektronenwolken von Atomen der durchlaufenden Medien für unterschiedliche Materialien verschiedene Ausbreitungsgeschwindigkeiten und somit verschiedene Brechungsindizes. Beugung und Streuung erfolgt beim Durchgang durch die Grenzfläche nach dem Snellius'schen Brechungsgesetz, wobei jeder Punkt der Teilchenoberfläche ein Startpunkt für eine neue Kugelwelle ist. In Abhängigkeit von Partikelgestalt (ω_p) und Brechungsindexunterschied (ω_n) kommt es zu Gangdifferenzen beim Durchgang ebener Wellen durch Partikel. ω_p Werte sind dabei maximal für Kugelwellen der Punkte A und C auf der Winkelhalbierenden (Abb. 17) [24].

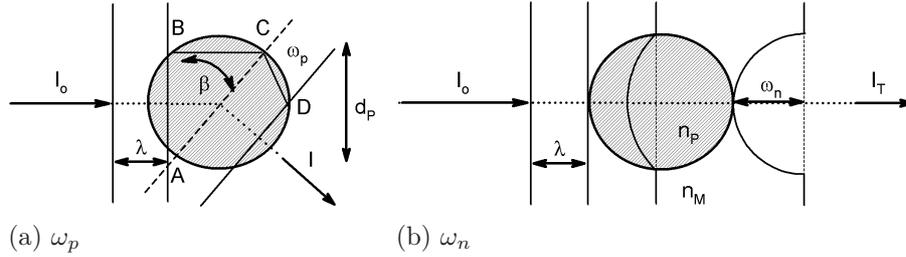


Abb. 17: Schematische Darstellung der Entstehung von Gangunterschieden aufgrund von Partikelgestalt a) und Brechungsindexunterschied b)

Die Grenzwerte für ω_p und ω_n sind durch die Gleichungen 3.43 und 3.44 angegeben.

$$\omega = 2 \cdot d \cdot n_M \cdot \sin \frac{\beta}{2} \text{ mit}$$

$$\omega_p(\beta = 0) = 0$$

$$\omega_p(\beta = \pi) = 2 \cdot d \cdot n_M$$

$$\omega_n(\beta = 0) = d(n_P - n_M)$$

$$\omega_n(\beta = \pi) = 2 \cdot d(n_P - n_M)$$

Ist die Summe der Gangdifferenzen ($\omega_p(\beta = \pi) + \omega_n(\beta = \pi)$) klein gegenüber der Wellenlänge, so liegt ein Punktstreuer vor. Somit ist beim Auftreffen einer ebenen Welle auf einen Partikel die Deformation dieser minimal für vernachlässigbare Brechzahldifferenzen zwischen zwei Phasen und ideal sphärische Partikel [24]. Zudem sind für sehr kleine Partikel ($d \leq 25$ nm) die Brechungsindexdifferenzen vernachlässigbar, wohingegen für große Partikel eine Brechungsindexanpassung notwendig ist, um Streueffekte zu vermeiden. Für Nanopartikel mit einem Durchmesser von 100 nm sind Brechungsindexdifferenzen kleiner 0,02 notwendig, um Rayleigh Streuung zu vermeiden [6].

Die Reduzierung von Streuverlusten kann ebenfalls durch eine Erniedrigung der Partikeldichte im Mehrphasensystem erzeugt werden. Jedoch sind zahlreiche optische Verstärkungsmechanismen proportional zur Partikeldichte, so dass eine Reduzierung der Partikeldichte kein Gleichgewicht zwischen Streuverlust und Verstärkung liefert [184]. Die Existenz der beschriebenen Effekte zeigt die Notwendigkeit der gezielten Anpassung von Brechungsindizes von Polymermatrix und Füllstoffsystem, sowie der Herstellung von maximal kolloidal dispersen Füllstoffen innerhalb der Matrix.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Vorgehensweise

Der aus der Zielsetzung dieser Arbeit abgeleitete Lösungsweg, Polymere mit definiert einstellbaren Brechungsindizes durch gezielte Zusammensetzung von Copolymeren sowie der Funktionalisierung von Monomereinheiten herzustellen, um daraus, durch Zugabe von geeigneten Nanopartikeln, optisch aktive Nanokomposite zu generieren, die niedrige Streu- und Absorptionsverluste aufweisen, umfasst folgende Stufen:

1. Anfertigen von Vergleichsstandards und Ausgangsverbindungen für polymeranaloge Reaktionsführung durch Homo- und Copolymerisation auf Basis von Styrol- und Methylmethacrylatderivaten
2. Herstellung von schwefelhaltigen elektronenreichen Boronsäuren als brechungsindexsteigernde Substituenten für polymeranaloge Reaktionen
3. Polymeranaloge Funktionalisierung mittels Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung unter Verwendung schwefelhaltiger und elektronenreicher Substituenten
4. Optische Charakterisierung der hergestellten Polymersysteme und Vergleich mit theoretisch erwarteten Zielwerten
5. Herstellung von optisch aktiven Nanofüllstoffen auf Basis von Erbium und Ytterbium dotierten LaF₃-Partikeln
6. Ligandenaustauschreaktionen an Nanofüllstoffen zur Verbesserung der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung
7. Herstellung von Nanokompositen
8. Charakterisierung der Morphologie und optischen Eigenschaften der Nanokomposite

Die aus der Bearbeitung dieser Arbeitspunkte erhaltenen Ergebnisse werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt und diskutiert. Die ausführliche Beschreibung der Synthesebedingungen, sowie die Messbedingungen zur Charakterisierung der Systeme sind in Kapitel 6 aufgeführt.

4.2 Radikalische Polymerisation von Styrol- und Methacrylatderivaten

Die Herstellung von Polymeren mit gezielt einstellbaren optischen Eigenschaften erfolgt auf Basis der Monomere Styrol (St) bzw. Methacrylat (MMA). Die Eigenschaften dieser Polymere bilden die Referenz für die, im Anschluss hergestellten, Polymersysteme. Die über Substituenten eingeführten Änderungen des Eigenschaftsprofils sollen auf die inkrementellen Beiträge dieser Gruppen zurückführbar sein und eine breite Brechungsindexvariation ermöglichen.

Bei der Auswahl der verwendeten Monomere wurde eine kommerzielle Verfügbarkeit und der Brechungsindex als wesentliche Auswahlkriterien berücksichtigt. Auf eine gezielte Synthese von neuen Monomeren wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

Zur Darstellung von Polymeren mit monoton veränderbarem Brechungsindex wurde die Kombination von verschiedenen Monomeren durch Copolymerisation bevorzugt. Dabei wurde beachtet, dass mit zunehmender Substitution sich nicht nur die Brechungsindizes der Monomere ändern, sondern auch die realisierbare Spanne im Brechungsindexbereich. Diese Arbeitshypothese gründet auf der Erkenntnis, dass in erster Näherung die optischen Eigenschaften der Copolymere durch inkrementelle Beiträge der Kettensegmente zusammengesetzt werden (Kap. 3.2.1 und 3.5.1). Diese Überlegungen wurden in die Auswahl der Styrol- bzw. Methacrylatderivate einbezogen, welche zur Synthese von Homo- und Copolymeren ausgewählt wurden. Als Ausgangsverbindungen für die gezielte Steigerung von Brechungsindizes wurden die in Abbildung 18 aufgeführten Monomere verwendet.

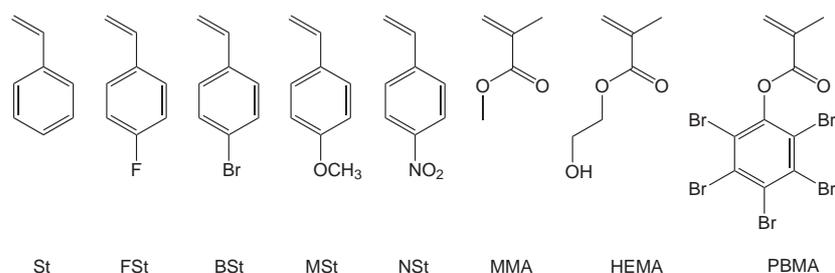


Abb. 18: Ausgewählte Monomere zur gezielten Brechungsindexeinstellung

Die Eigenschaften dieser Monomere sind in Tabelle 1 aufgeführt. Für den Brechungsindex von Pentabromophenylmethacrylat (PBMA) wurde der theoretisch ermittelte Wert für das Homopolymer angegeben [100], da für das Monomer und

Homopolymer keine experimentellen Werte vorliegen. In dieser Gruppe ist eine schrittweise Steigerung der Brechungsindizes zu beobachten, welche auf der Gegenwart von polaren Gruppen und einer Erhöhung der Polarisierbarkeit der Moleküle beruht, so dass eine gezielte Einstellung über einen breiten Brechungsindexbereich ermöglicht wird. Mit Ausnahme von PBMA und *para*-Nitrostyrol (NSt) liegen alle dargestellten Monomere bei RT im flüssigen Zustand vor.

Tab. 1: Eigenschaften der für die Polymerisation ausgewählten Monomere

Monomer	n_D^{20}	T_{Smp} [°C]	T_{Sdp} [°C]	$\rho_{20^\circ C}$ [g/cm ³]
St	1,546	-31	145	0,91
FSt	1,514	-36	145 - 148	1,02
BSt	1,594	3 - 6	219	1,40
MSt	1,562	-	204 - 205	1,00
NSt	1,602	25 - 28	93 - 96	1,16
MMA	1,414	-48	101	0,94
HEMA	1,453	-12	250	1,07
PBMA	1,710	139 - 141	-	-

Aufgrund der Ähnlichkeit der Brechungsindizes von *para*-Methoxystyrol (MSt) mit St, 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) mit MMA und NSt mit *para*-Bromstyrol (BSt) wurde die Polymerisation von MSt, NSt und HEMA nicht intensiv verfolgt. MSt, NSt und HEMA besitzen keine funktionellen Gruppen, die für eine polymeranaloge Umsetzung mittels SM-Kreuzkupplung erforderlich sind. Die polymeranaloge Umsetzung dieser funktionellen Gruppen würde zur Bildung von unerwünschten funktionellen Gruppen (z.B. Estergruppen) führen, anstatt zur Bildung von C-C Bindungen. Um die polymeranaloge SM-Kreuzkupplung für diese Monomere durchführen zu können, wären zudem zusätzliche Reaktionsschritte notwendig.

Bromierte Monomere entsprechen zudem in der Herstellung von hochbrechenden Polymeren dem Stand der Technik, so dass diese zu adäquaten Referenzpolymeren führen. Im Vergleich zu iodierten Derivaten sind mehr bromierte Vinylmonomere verfügbar, so dass zur Eingrenzung der Zahl an Monomeren keine iodierten Derivate des Styrols und Methylmethacrylats eingesetzt wurden.

Die Synthesevorschriften zur Herstellung von Homo- und Copolymeren aus Styrol, *para*-Fluorstyrol (FSt), *para*-Bromstyrol, Methylmethacrylat und Pentabromphenylmethacrylat sind in Kapitel 6 beschrieben.

4.2.1 Homopolymere

Als Referenz zur Charakterisierung der hergestellten Polymerproben und zur Vorhersage von Polymereigenschaften wurden aus den ausgewählten Monomeren (Abb. 18 bzw. Tab. 1) Homopolymere durch radikalische Polymerisation hergestellt. Diese Verbindungen stellen ihrerseits Grenzbereiche der optischen und thermischen Eigenschaftsvariation für die entsprechenden Copolymere dar.

Die Gruppe der flüssigen Monomere wurde durch Massepolymerisation zum Polymer umgesetzt, während PBMA in Lösung (Toluol) polymerisiert wurde. Als Initiator wurde Dibenzoylperoxid verwendet. Zur Vermeidung von Kettenübertragungsreaktionen, die zu Vergelungseffekten führen und die eine Weiterverarbeitung der Produkte zu Nanokompositen behindern würde, sind alle Polymerisationsreaktionen bei Umsätzen $<30\%$ abgebrochen worden. Die molekularen Eigenschaften in Abhängigkeit von den verwendeten Syntheseparametern sind in Tabelle 2 aufgetragen.

Tab. 2: Moleküleigenschaften der hergestellten Homopolymere

Polymer	Temperatur [°C]	Zeit [min]	M_w [g/mol]	PDI	Ausbeute [%]
P(St)	90	120	119180 ± 6790	2,27	20,9
P(FSt)	90	150	99700 ± 5680	2,51	28,8
P(BSt)	90	60	241520 ± 13770	1,88	19,8
P(MMA)	90	60	317600 ± 18100	1,56	19,7
P(PBMA)	90	3000	1080 ± 60	1,24	4,2

Die mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) anhand eines Polystyrolstandards ermittelten Molekulargewichte (M_w) weisen einen systematischen Messfehler von 5,7% auf, welcher die Messunsicherheit während der Kalibrierung mit dem Messstandard angibt. Im Folgenden wird für alle M_w -Werte dieser Fehler angegeben. Aufgrund der Kalibrierung mit P(St) Standards und den abweichenden Molekülstrukturen der Messproben werden durch die GPC keine absoluten Werte erhalten, sondern es erfolgt ein relativer Vergleich der Proben, bezogen auf einen Standard, untereinander. Somit liegt für jede Probe ein zusätzlicher unbekannter Fehler vor, welcher in der Fehlerangabe nicht berücksichtigt wird. Mit zunehmender Abweichung der Molekülstruktur und Polarität vom Kalibrierungsstandard nimmt dieser Fehler zu.

Für P(FSt) liegt trotz höherer Reaktionszeit ein deutlich niedrigeres M_w im Vergleich zu P(St) vor. Dieses Verhalten wird durch den starken -I-Effekt von Fluor in der Phenylengruppe hervorgerufen, wodurch diese Gruppe stark polarisiert und die Elektronendichte vom Vinylkohlenstoff abgezogen wird. Für die Monomere liegt dadurch eine höhere Reaktivität gegenüber angreifenden Radikalen vor, wohingegen der Elektronenzug des F-Atoms bei den gebildeten Radikalen zu einer erhöhten Stabilisierung gegenüber angreifenden Monomeren führt.

Den gleichen Einfluss haben die Br-Atome des P(BSt), wobei diese Substituenten einen deutlich niedrigeren -I-Effekt besitzen, die Radikale der wachsenden Kette dadurch weniger stark stabilisieren und somit zu einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit führen.

Für P(PBMA) konnten im Vergleich zu P(MMA) nur sehr niedrige M_w und Umsätze erzielt werden, da durch sterische Hinderung, aufgrund der Pentabromphenylgruppe, die Addition von Monomeren an das wachsende Kettenende behindert und somit die Reaktionsgeschwindigkeit herabgesetzt wird.

Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, dass die hergestellten Homopolymere $M_w \geq 100000$ g/mol besitzen. Diese liegen somit weit oberhalb des kritischen Molekulargewichts für konstante Brechungsindizes von $M_{w-krit} \approx 10000$ g/mol [93]. Eine Ausnahme bildet P(PBMA), dessen Molekulargewicht deutlich unterhalb des kritischen Molekulargewichts für konstante Brechungsindizes liegt.

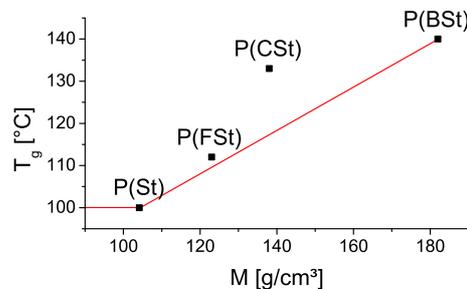
Der Polydispersitätsindex (PDI) wird durch das Verhältnis aus gewichtsmittlerem zu zahlenmittlerem Molekulargewicht ($\overline{M_w}/\overline{M_n}$) beschrieben, und gibt die Breite der Molmassenverteilung an. Aus den PDI Werten kann somit der dominierende Abbruchmechanismus der Polymerisation über die Molmassenverteilung bestimmt werden. Für einen Abbruch durch Rekombination liegen die PDI Werte bei $\approx 1,5$, während durch Disproportionierung diese bei ≥ 2 liegen. Dem entsprechend kann gefolgert werden, dass bei P(St) und P(FSt) bevorzugt Disproportionierung und für P(BSt), P(MMA) und P(PBMA) Rekombination als Abbruchmechanismen auftreten.

Die Charakterisierung der thermischen Eigenschaften der Homopolymere erfolgte durch die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC), bei welcher der Wärmefluss der Probe über die Aufheiztemperatur gemessen wird. Die Glasübergangstemperatur (T_g) der Polymere wird über den charakteristischen Wendepunkt der ersten Ableitung dieser Messkurve ermittelt. Aufgrund der gewählten Aufheizrate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$ liegt bei der Bestimmung der T_g ein Messfehler von $\approx \pm 1,5^\circ\text{C}$ vor. Die ermittelten T_g -Werte für die Homopolymere sind in Tabelle 3 aufgetragen.

Tab. 3: Gemessene T_g -Werte für die hergestellten Homopolymere

Polymer	P(St)	P(FSt)	P(BSt)	P(MMA)	P(PBMA)
T_g [°C]	97	112	140	104	101

Für die verwendeten Monomereinheiten liegen in den gebildeten Polymeren deutliche Unterschiede der T_g vor, welche mit der Art der Substituenten, den Polymerisationsgrad und der Kettensteifigkeit zu erklären sind [245]. So nehmen mit zunehmender Masse und zunehmender Größe der Substituenten die Segmentbeweglichkeit ab und die T_g -Werte zu. Dies ist besonders gut bei der *para*-Substitution der Styrolerivate (Abb. 19) zu erkennen, wobei für Poly(*para*-chlorstyrol) (P(CSt)) ein Literaturwert verwendet wurde [246]. Neben der Masse der Segmente und deren

**Abb. 19:** T_g -Abhängigkeit von der molaren Masse für *para*-substituierte Polystyrole

Dipolmoment trägt die Konzentration frei beweglicher Kettenenden zur Minderung der T_g bei. Laut Flory wird der Zusammenhang zwischen T_g und dem relativen Molekulargewicht der Polymere durch Gleichung 4.1 beschrieben [247]. Je geringer die Molmasse des Homopolymers, umso stärker ist die Abweichung von der maximalen Glasübergangstemperatur einer „unendlich“ langen Molekülkette.

$$T_g = T_g(\infty) - K_g \cdot \overline{M}_{rn}^{-1} \quad (4.1)$$

Dieses Verhalten wird für die Methacrylatderivate beobachtet. Bei gleichem Polymerisationsgrad sollte mit der Substitution eines Pentabromphenylrings eine deutlich höhere T_g , aufgrund der höheren Masse von P(PBMA) gegenüber

P(MMA), zu erwarten sein. Durch den deutlich niedrigeren Polymerisationsgrad (Tab. 2) liegt für P(PBMA) jedoch eine niedrigere T_g vor als für P(MMA). Für die Gruppe der Polystyrollderivate mit ähnlich hohen Polymerisationsgraden trifft dieser Fall nicht zu.

Die T_g -Werte der Homopolymere bilden die Referenz zur späteren Beschreibung der thermischen Copolymereigenschaften durch empirische Ansätze von Gordon-Taylor (Gl. 4.2) bzw. Flory-Fox (Gl. 4.3), welche an entsprechender Stelle näher betrachtet werden.

Die optischen Eigenschaften der hergestellten Polymere werden, als Schwerpunkt dieser Arbeit, in einem separaten Abschnitt (Kap. 4.4) behandelt.

4.2.2 Copolymere

Durch die Copolymerisation verschiedenartiger Monomere werden Produkte erhalten, deren Eigenschaften zwischen denen der entsprechenden Homopolymere liegen. Für eine gezielte Einstellung von Eigenschaften ist neben dem Monomer-Verhältnis bzw. der Zusammensetzung des Reaktionsgemischs auch der Einbau der Monomere zu berücksichtigen, was jedoch vor allem von den Copolymerisationsparametern und den Reaktionsbedingungen abhängt.

Für alle Monomerkombinationen, mit Ausnahme von St-MMA, wurden die Copolymerisationen für 60 min bei 90°C und die Bestimmung der Copolymerisationsparameter durch die in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Ansätze [50, 51] durchgeführt. Die Copolymerisation von P(St-co-MMA) erfolgte bei 60°C und 1440 min.

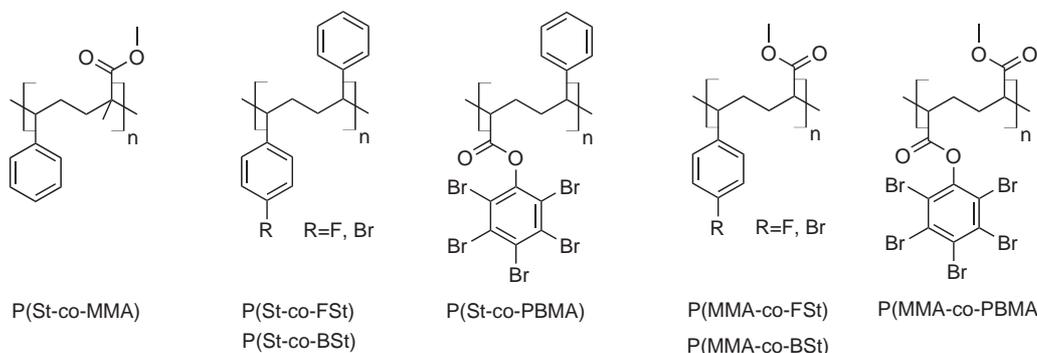


Abb. 20: Hergestellte Copolymere zur gezielten Brechungsindexvariation

Da die Reaktivität der aktiven Zentren der Makroradikale von den Substituenten der jeweiligen Monomere beeinflusst wird, stellt ihre Bestimmung für die Kom-

bination der Monomere eine experimentelle Herausforderung dar. Aufgrund der unterschiedlichen Copolymerisationsparameter konnten, ausgehend von gleichen oder ähnlichen Monomerverhältnissen, nicht alle Copolymere mit dem gleichen Monomerverhältnis dargestellt werden. Entsprechend wurden die in Abbildung 20 angeführten Copolymere mit drei verschiedenen Monomerverhältnissen gleicher Monomerpaarmenge in der Reaktionslösung hergestellt. Die ausgewählten Monomerverhältnisse M_1/M_2 (mol%) waren 20/80, 50/50 und 80/20. Zusätzlich wurden die zuvor hergestellten Homopolymere zur Berechnung der Reaktivitätsverhältnisse verwendet.

Die Moleküleigenschaften der in Masse polymerisierten Copolymere sind in Tabelle 4 aufgetragen. Dabei liegen, mit Ausnahme der Monomerkombination aus St und MMA, für die einzelnen Monomerkombinationen bei konstanten Reaktionszeiten und verschiedenen Molverhältnissen ähnliche Umsätze (<21%) vor. Alle Copolymere waren vollständig im Reaktionsmedium (Toluol) löslich, so dass Vergelungsprozesse auszuschließen sind.

Tab. 4: Reaktionsparameter der mittels Massopolymerisation hergestellten Copolymere bei 60°C für P(St-co-MMA) und 90°C für die übrigen Copolymere

Polymer	Molverhältnis	Zeit [min]	M_w [g/mol]	PDI	Ausbeute [%]
P(St-co-MMA)	20/80	1440	153000 ± 8720	1,45	5,1
	50/50	1440	334000 ± 19040	1,62	22,1
	80/20	1440	250000 ± 14250	1,62	8,6
P(St-co-FSt)	20/80	60	91200 ± 5200	2,31	15,9
	50/50	60	108000 ± 6160	2,86	15,9
	80/20	60	85600 ± 4880	2,24	15,8
P(St-co-BSt)	20/80	60	75700 ± 4320	2,20	10,5
	50/50	60	169000 ± 9630	1,97	20,9
	80/20	60	151000 ± 8610	1,95	19,4
P(MMA-co-FSt)	20/80	60	129000 ± 7350	2,98	12,9
	50/50	60	105000 ± 5990	2,56	19,3
	80/20	60	238000 ± 13570	3,35	17,2
P(MMA-co-BSt)	20/80	60	67800 ± 3860	2,15	12,6
	50/50	60	74200 ± 4230	2,26	11,7
	80/20	60	126000 ± 7180	2,08	15,8

Die Molekulargewichte der Copolymere liegen deutlich über dem für die optischen Eigenschaften kritischen Molekulargewicht von $M_w=10000$ g/mol (Kap. 3.2.1), wo-

durch für diese Polymere konstante Brechungsindizes zu erwarten sind. Weiterhin wurden für die Kombinationen von Styrolderivaten bei einem Molverhältnis von 50/50 höhere M_w beobachtet, als für 20/80 oder 80/20.

Durch den -I-Effekt der Br- und F-Substituenten in para-Stellung wird die Elektronendichte an den Vinylkohlenstoffen der Monomere (BSt, FSt) und Makroradikalen reduziert. Bei den Monomeren führt dies zu einer höheren Reaktivität gegenüber angreifenden Radikalen und bei den Makroradikalen zu einer höheren Stabilisierung dieser. Für die Monomerkombinationen BSt-St und FSt-St besitzt das Styrolmonomer dagegen eine geringere Reaktivität und das Makroradikal eine geringere Resonanzstabilisierung, so dass eine höhere Reaktionswahrscheinlichkeit zwischen den unterschiedlichen Monomeren vorliegt und somit höhere Polymerisationsgrade gebildet werden, als zwischen den gleichen Monomeren.

Für die Kombinationen aus MMA und Styrolderivaten sind dagegen deutlich höhere M_w mit zunehmendem Anteil an MMA zu beobachten, was den bevorzugten Einbau von MMA in das entstehende Copolymer nahe legt. Hervorgerufen wird dieses Verhalten durch die Stabilisierung der Radikale durch den mesomeren Effekt des Phenylrings der Styrolderivate und der höheren Reaktivität der tertiären Kohlenstoffe der Vinylgruppe des MMA gegenüber den sekundären Kohlenstoffen bei St (Kap. 3.1.2).

Die Copolymerisation von PBMA mit Styrol und MMA wurde in Lösung (Toluol) durchgeführt, da PBMA als Feststoff vorliegt und weder in Styrol noch Methylmethacrylat löslich ist. Die Eigenschaften dieser Copolymere sind in Tabelle 5 gesondert aufgetragen.

Die Polymerisation von St bzw. MMA mit PBMA zeigt anhand der notwendigen Reaktionszeiten zur Erzielung möglichst hoher Molekulargewichte einen deutlich langsameren Reaktionsverlauf gegenüber den übrigen Monomerkombinationen. Dabei steigt die Polymerisationsgeschwindigkeit mit sinkendem PBMA Gehalt deutlich an, was eine schlechtere Neigung zur Copolymerisation dieser Monomerenpaare zeigt. MMA bzw. St reagieren schneller mit sich selbst als mit PBMA, da mit steigender Länge der Substituenten am sp^2 hybridisierten Kohlenstoff die Reaktivität der Vinylgruppe sinkt (Kap. 3.1.2). Zudem liegt für PBMA, aufgrund des voluminösen Pentabrombenzols, eine sterische Hinderung vor, die den Angriff durch andere Monomere einschränkt (Abb. 21). Unter Berücksichtigung der Umsätze kann für die Kombination St-PBMA zudem eine höhere Polymerisationsneigung, als für MMA-PBMA beobachtet werden.

Die PBMA enthaltenden Copolymere weisen, dem PBMA Homopolymer ähnli-

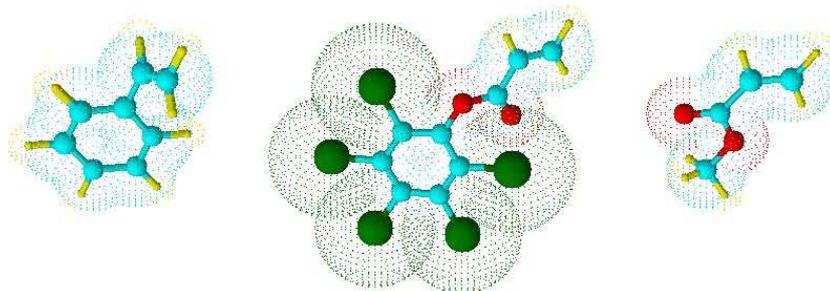


Abb. 21: 3D-Strukturmodelle für Styrol (links), Pentabromphenylmethacrylat (mittig) und Methylmethacrylat (rechts)

che, niedrige Molekulargewichte auf. Trotz ausreichend hoher Umsätze von $\approx 25\%$ liegen diese deutlich unterhalb 10000 g/mol. Eine mögliche Ursache für dieses Ergebnis kann die niedrige Reaktivität von PBMA sein. Ähnlich niedrige Werte (M_w , PDI) für die Copolymerisation mit PBMA wurden in Verbindung mit Naphthylmethacrylat (NM) berichtet [100], wo für ein Molverhältnis von 75/25 (PBMA/NM) bei einem Umsatz von 16% ein M_w von 5800 g/mol und ein PDI von 1,5 erzielt wurden.

Tab. 5: Reaktionsparameter für die mittels Lösungspolymerisation bei 90°C hergestellten Copolymere

Polymer	Molverhältnis	Zeit [min]	M_w [g/mol]	PDI	Ausbeute [%]
P(St-co-PBMA)	20/80	1440	2270 \pm 130	3,94	27,9
	50/50	480	8280 \pm 470	3,05	26,8
	80/20	480	8240 \pm 470	2,09	24,6
P(MMA-co-PBMA)	20/80	3000	1570 \pm 90	1,28	8,32
	50/50	1440	1710 \pm 100	1,41	6,6
	80/20	480	7440 \pm 420	1,96	11,1

Charakterisierung

Aus allen Monomerkombinationen sind über radikalische Polymerisation Copolymere hergestellt und mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie charakterisiert wurden (Abb. 22).

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Copolymere mit einem Molverhältnis von 50/50 zeigen

einen ataktischen Strukturaufbau. Diese Annahme stützt sich auf die Analogie zu Messergebnissen an radikalisch polymerisiertem Polystyrol. Durch die $^1\text{H-NMR}$ Strukturuntersuchung von iso-, syndio- und ataktischem Polystyrol konnte gezeigt werden, dass die *ortho*-Protonen am Phenylring sensitiv gegenüber stereochemischen Unterschieden sind [248]. *Ortho*-Protonen weisen für ein ataktisches Polystyrol eine Aufspaltung in einen iso(*meso-meso*-Triaden)-, hetero(*meso-racemisch*- oder *racemisch-meso*-Triaden)- und syndio(*racemisch-racemisch*-Triaden)-Peak zwischen 6,8 - 6,3 ppm auf. Eine ähnliche Aufspaltung liegt ebenfalls für die *meta*- und *para*-Protonen vor, welche jedoch nicht so empfindlich ist und nur durch fehlende Symmetrie des Peaks zwischen 7,1 - 6,8 ppm zu erkennen ist. Für die Methylen- und Methingruppe liegt die Aufspaltung in der Größenordnung der Linienbreite der Peaks vor, so dass eine Aufspaltung nicht zu erkennen ist.

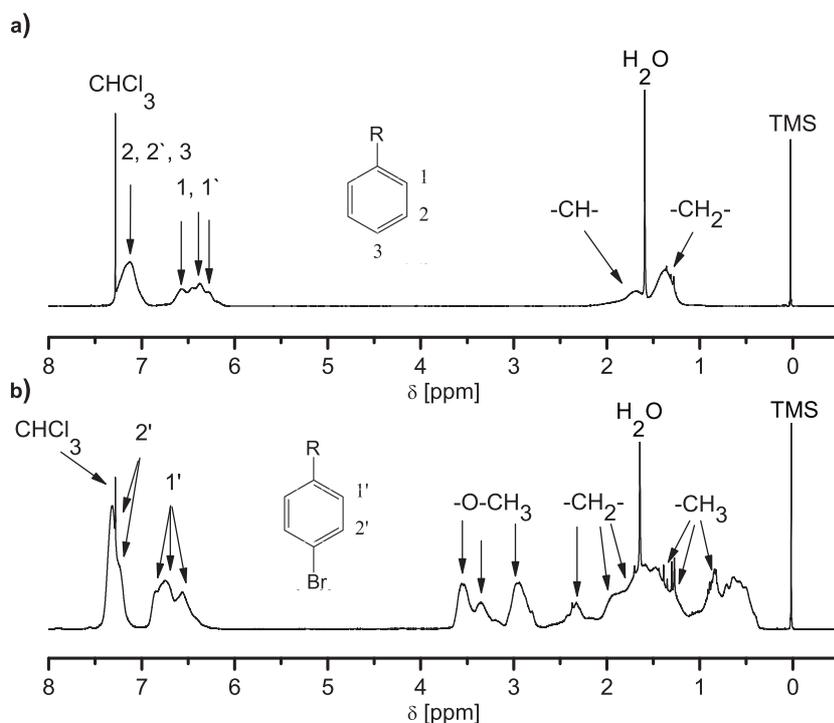


Abb. 22: $^1\text{H-NMR}$ Spektren von a) P(St-co-BSt) und b) P(MMA-co-BSt) mit Monomeranteilen von jeweils 50 mol% in Chloroform- d_1

Für P(MMA) wurde anhand von $^1\text{H-NMR}$ Spektren ebenfalls eine Peakaufspaltung für unterschiedliche Taktizitäten nachgewiesen [13]. Bei diesen Polymeren weisen die Methylen- und Methylgruppen eine nachweisbare Empfindlichkeit auf. Die Me-

thylengruppen zeigen für isotaktische Anordnung (*meso-meso*-Triade) zwei Dubletts bei $\delta \approx 2,4 - 1,6$ ppm und für syndiotaktische (*racemisch-racemisch*-Triaden) ein Singulett bei $\delta \approx 2,0$ ppm. Die Methylgruppe kann dagegen bis zu drei Peaks bei $\delta = 1,4$ ppm für iso-, $\delta = 1,1$ ppm für syndio- und $\delta = 0,9$ ppm für heterotaktische Anordnungen zeigen [13].

Für Copolymere mit Anteilen von MMA in Kombination mit Styrolderivaten wird eine Überlagerung der Methylen-, Methyl- und Methinpeaks von Methylmethacrylat- und Styrolderivaten beobachtet. Diese gegenseitige Überlagerung der Protonensignale und die zusätzlich vorliegende Behinderung der Molekülrelaxation im Polymerknäuel erzeugen eine starke Verbreiterung der Protonensignale. Für die hergestellten Copolymere mit Styrolanteilen (Abb. 22) wurden Peaks mit aufgespalteten *ortho*-Protonensignalen zwischen 6,9 - 6,1 ppm und unsymmetrischer Peakform für *meta*- und *para*-Protonen zwischen 7,4 - 6,9 ppm nachgewiesen. Für Copolymere mit PMMA-Anteilen (Abb. 22 b)) lassen sich für die Methylen- und Methylgruppen zudem Protonensignale von iso-, syndio- und heterotaktischem Kettenwachstum identifizieren. Somit kann für alle hergestellten Copolymere die Bildung von ataktischen Anordnungen belegt werden.

Copolymerisationsparameter

Ergänzend wurde die Frage nach den Reaktionsverhältnissen der verschiedenen Monomerkombinationen behandelt, die für die Beschreibung des Einbauverhaltens in die hergestellten Copolymere innerhalb der Variationsreihe der Monomerverhältnisse unerlässlich ist. Diese kann durch ausreichend hohe und möglichst ähnliche Molekulargewichte, vergleichbare Umsätze und konstante Reaktionsbedingungen (Temperatur, Zeit, Lösemittel) erreicht werden. Während der Copolymerisation kann ein bevorzugtes Einbauverhalten für ein verwendetes Monomer in das entstehende Copolymer vorliegen, wodurch mit zunehmendem Reaktionsverlauf eine Anreicherung eines Monomers im Copolymer stattfinden kann.

Durch die Verwendung von Copolymeren mit möglichst ähnlichen Umsätzen ist das Einbauverhalten der Monomere nur noch von den Reaktivitäten dieser, der Reaktionszeit und der Monomerzusammensetzung in der Startlösung abhängig. Durch die Verwendung gleicher Reaktionsbedingungen und der Kenntnis der Zusammensetzung des Monomerengemisches lässt sich die Abhängigkeit auf die Reaktivität der Monomere begrenzen, so dass eine Berechnung der Reaktivitätsverhältnisse erfolgen kann.

Wie aus Tabelle 4 und 5 ersichtlich, weisen alle hergestellten Copolymere, mit Aus-

nahme von P(St-co-MMA), innerhalb der Monomervariation ähnliche Umsätze auf, so dass für diese die Berechnung der Reaktivitätsverhältnisse durchgeführt wurden. Abweichungen der Umsätze zwischen Homo- und Copolymeren beeinflussen die Berechnung nicht, da für die Homopolymere keine unterschiedlichen Einbauverhalten zwischen den Monomeren zu erwarten sind.

Die ermittelten Monomeranteile an den Wiederholungseinheiten der Copolymere sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Die Bestimmung erfolgte mittels Elementaranalyse (EA) und für Monomerverhältnisse von 50/50 zusätzlich mit $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Die Standardabweichung der Bestimmung der Elemente mittels EA beträgt $\pm 0,3$ Gew.-%. Die Methode hat eine Nachweisgrenze von 200 ppm, so dass Anteile an bromierten Monomersegmenten mit einer Genauigkeit von $\approx \pm 1,5$ % bestimmt wurden.

Tab. 6: Monomeranteile [%] der hergestellten Copolymere im Vergleich mit Literaturwerten (r_1/r_2)

Polymer		Anteil von M_1 im Copolymer [%]		
		EA	$^1\text{H-NMR}$	r_1/r_2
P(St-co-FSt)	20/80	26,4	-	23,4 [54]
	50/50	57,8	55,2	51,4 [54]
	80/20	80,3	-	78,6 [54]
P(St-co-BSt)	20/80	21,6	-	19,1 [53]
	50/50	45,7	51,1	45,9 [53]
	80/20	73,3	-	75,1 [53]
P(St-co-PBMA)	20/80	33,1	-	-
	50/50	44,3	49,6	-
	80/20	63,2	-	-
P(MMA-co-FSt)	20/80	23,5	-	-
	50/50	38,7	48,9	-
	80/20	74,2	-	-
P(MMA-co-BSt)	20/80	16,5	-	16,9 [53]
	50/50	45,7	42,2	40,0 [53]
	80/20	71,7	-	67,1 [53]
P(MMA-co-PBMA)	20/80	27,8	-	-
	50/50	46,6	16,8	-
	80/20	77,4	-	-

Die Charakterisierung mittels EA stellt daher die bevorzugte Methode dar, da aus dem Halogengehalt eine genauere Aussage zum Monomergehalt im hergestellten

Copolymer möglich ist, als über die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Aufgrund der ataktischen Copolymerstruktur und der behinderten Molekülrelaxation war die Bestimmung der Peakintegrale aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Copolymere nicht ohne Peaküberlagerung möglich. Für die Berechnung der erhaltenen Copolymeranteile mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie liegt ein Fehler von $\approx \pm 10\%$ vor.

Aus diesem Grund wurden die Ergebnisse der Elementaranalyse als Berechnungsgrundlage für die Bestimmung der Copolymerisationsparameter verwendet und Ergebnisse aus der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nur stichpunktartig zum Vergleich verwendet. Zudem wurden für die in der Literatur (Tab. 7) vorhandenen, aber für andere Reaktionsbedingungen geltenden Copolymerisationsparameter, die zu erwartenden Monomeranteile im Copolymer berechnet und ebenfalls in Tabelle 6 dargestellt, so dass ein weiterer Vergleich möglich ist.

Tab. 7: Literaturangaben für Copolymerisationsparameter von Styrol bzw. Methylmethacrylat (r_1) und korrespondierenden Monomeren (r_2)

Polymer	Copolymerisationsparameter r_1/r_2 nach Literatur
P(St-co-FSt)	0,84/0,74 [54] (70°C in Masse)
P(St-co-BSt)	0,69±0,02/0,99±0,99 [53] (60°C in Masse)
P(St-co-PBMA)	-
P(MMA-co-FSt)	-
P(MMA-co-BSt)	0,40±0,02/1,10±0,25 [53] (60°C in Masse)
P(MMA-co-PBMA)	-

Der Vergleich von experimentell ermittelten Monomeranteilen (EA und $^1\text{H-NMR}$) mit vorhandenen Literaturwerten zeigt eine gute Übereinstimmung der Werte für beide Bestimmungsmethoden. Dabei liegt für die EA eine maximale Abweichung von 6,4 % bei P(St-co-FSt) und für die $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie von 5,2 % bei P(St-co-BSt) vor. Zwischen den experimentellen Ergebnissen nach EA und $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie liegen dagegen nur für P(MMA-co-FSt) (10,2 %) und P(MMA-co-PBMA) (29,8 %) deutliche Unterschiede vor.

Die ermittelten Copolymerisationsparameter für die hergestellten Copolymere nach den Methoden von Fineman/Ross [50] sowie Kelen/Tüdös [51] sind in Tabelle 8 verglichen, wobei deutlich wird, dass eine signifikante Veränderung der Ergebnisse, unter Berücksichtigung der Variation der Monomerkonzentration, vorliegt. Für r_1/r_2 -Werte nach Kelen/Tüdös werden vorwiegend kleinere Werte, als für die Me-

thode nach Fineman/Ross ermittelt, was auf eine deutliche Veränderung der Monomerkonzentration während der Wachstumsreaktion und einen bevorzugten Einbau eines Monomers hindeutet.

Tab. 8: Copolymerisationsparameter für die hergestellten Copolymere aus Styrol bzw. Methylmethacrylat (r_1) und den korrespondierenden Monomeren (r_2)

Polymer	Copolymerisationsparameter r_1/r_2 nach	
	Fineman/Ross	Kelen/Tüdös
P(St-co-FSt)	$1,06 \pm 0,09 / 0,63 \pm 0,05$	$0,41 \pm 0,02 / 0,59 \pm 0,05$
P(St-co-BSt)	$0,54 \pm 0,04 / 0,78 \pm 0,08$	$0,26 \pm 0,01 / 0,79 \pm 0,07$
P(St-co-PBMA)	$0,11 \pm 0,03 / 0,27 \pm 0,03$	$0,05 \pm 0,01 / 0,28 \pm 0,03$
P(MMA-co-FSt)	$0,32 \pm 0,04 / 0,63 \pm 0,07$	$0,17 \pm 0,01 / 0,68 \pm 0,07$
P(MMA-co-BSt)	$0,70 \pm 0,02 / 1,22 \pm 0,15$	$0,35 \pm 0,01 / 1,17 \pm 0,14$
P(MMA-co-PBMA)	$0,52 \pm 0,06 / 0,49 \pm 0,05$	$0,60 \pm 0,05 / 0,57 \pm 0,04$

Der Vergleich von in der Literatur (Tab. 7) vorhandenen und nach Fineman/Ross berechneten Copolymerisationsparametern (Tab. 8) zeigt für zwei der drei vorhandenen Literaturwerte (P(MMA-co-BSt), P(St-co-BSt)) eine Übereinstimmung im Einbauverhalten der Monomere. Für P(St-co-FSt) liegt anstelle eines bevorzugt alternierenden Einbaus, entsprechend der Literatur, ein bevorzugter Einbau für das Styrolmonomer vor. Mit der Erweiterung der Bestimmungsmethode für r_1/r_2 durch Kelen/Tüdös liegt eine vollständige Übereinstimmung des Einbauverhaltens von Literaturwert und berechneten Wert vor. Obwohl die berechneten Copolymerisationsparameter, mit Ausnahme von P(MMA-co-BSt), kleiner sind als die Literaturwerte, stellen diese verlässliche Werte dar.

Die ermittelten Copolymerisationsparameter stimmen für alle Polymersysteme sehr gut mit dem experimentellen Einbauverhalten überein, so dass für die r_1/r_2 Parameter niedrige Standardabweichungen vorliegen. Diese Fehler sind zudem niedriger als für die vorhandenen Literaturangaben.

Die Auswertung nach Kelen/Tüdös zeigt für die Copolymere P(St-co-FSt), P(St-co-BSt), P(St-co-PBMA), P(MMA-co-FSt) und P(MMA-co-PBMA) den bevorzugten Einbau des jeweils entgegengesetzten Monomers, da r_1 und r_2 kleiner 1 sind. Für diesen Fall ist ein alternierender Monomereinbau in das Copolymer der bevorzugte Kettenaufbau bei der radikalischen Copolymerisation [13]. Im Copolymerisationsdiagramm (Abb. 23) weist die Abhängigkeit der Monomerezusammensetzung im Polymer von jener in der Eduktmischung einen Wendepunkt auf, welcher mit

zunehmender Ähnlichkeit beider Werte (r_1, r_2) im Copolymerisationsdiagramm ($r_1 \cong r_2$) gegen einen Wert von 50 mol% bezüglich der Monomer- und Copolymerzusammensetzung strebt. Der Kurvenverlauf im Copolymerisationsdiagramm wird bezüglich der Winkelhalbierenden dadurch zunehmend punktsymmetrisch, so dass die Monomerzusammensetzung immer mehr das Einbauverhalten im Copolymer widerspiegelt. Wie aus Abbildung 23 ersichtlich, trifft dieses annähernd für P(St-co-FSt) und P(St-co-BSt) zu. Stattdessen liegt für P(St-co-PBMA) bei niedrigen Styrolanteilen von 10 mol% im Monomerengemisch die Bildung von Copolymeren mit ≈ 41 mol% vor. Im Vergleich dazu wird bei P(St-co-FSt) im Copolymer ein Styrolgehalt von ≈ 18 mol% gefunden. Das unterschiedliche Einbauverhalten spiegelt sich auch in den Molekulargewichten und den Reaktionszeiten wieder. So liegt für P(St-co-PBMA) mit niedrigem Styrolgehalt (20 mol%) eine deutlich höhere Reaktionszeit und ein niedrigeres Molekulargewicht vor, als für höhere Styrolanteile (80 mol%). Dieses Ergebnis ist der sterischen Hinderung durch den voluminösen Phenylrest geschuldet.

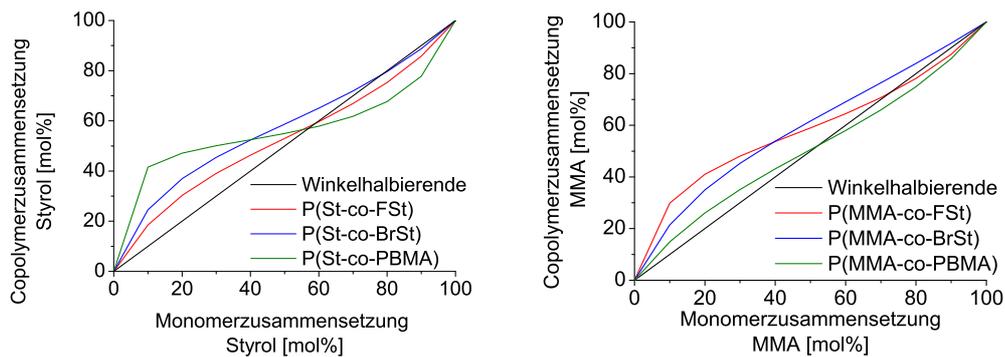


Abb. 23: Copolymerisationsdiagramme für die Monomerkombinationen mit Styrol (links) und Methylmethacrylat (rechts) als Basismonomer

Für das Copolymer P(MMA-co-BSt) liegt jeweils nur ein Copolymerisationsparameter mit einem Wert kleiner 1 vor, wodurch ein bevorzugter Einbau von MMA in das Produkt angezeigt wird. Für diese Monomerkombination liegt im Copolymerisationsdiagramm kein Wendepunkt (Abb. 23, Rechts) vor, da in dem entstehenden Copolymer bevorzugt an das Monomer $[M_1]$ ($r_1 > 1$) und Monomer $[M_2]$ ($r_2 < 1$) das Monomer $[M_1]$ angebaut wird. Somit gilt für diese Monomerzusammensetzungen $[M_1]/[M_2]$, dass der Anteil an eingebauten Monomer $[M_1]$ im Copolymer deutlich größer ist, als $[M_1]$ im Monomerengemisch vorgelegt ist.

Glasübergangstemperaturen

Um Polymere mit definierten Eigenschaften zielgerichtet zu synthetisieren, kann durch die Copolymerisation bestimmter Monomere eine monotone Änderung der Eigenschaften in Abhängigkeit von der Polymerzusammensetzung erreicht werden. Diese Strategie beruht auf der Annahme, dass der inkrementelle Beitrag der Ketensegmente sich additiv zusammensetzt, so dass mit guter Wahrscheinlichkeit eine Vorhersage der Eigenschaften möglich wird. Die thermische Charakterisierung von Copolymeren ist dabei von besonderer Bedeutung, da nicht nur lineare Zusammenhänge der T_g -Werte, wie für das System P(St-co-BSt), bekannt sind, sondern auch nicht-lineare, wie sie beispielsweise für Poly(vinylacetat-co-ethylen), beobachtet werden, was bei diesem Beispiel durch die Bildung von kristallinen Ethylenlamellen verursacht wird [249].

Die Beschreibung der T_g Änderung mit der Copolymerzusammensetzung erfolgt vorwiegend über semiempirische Ansätze, wie die Gordon-Taylor- (Gl. 4.2) oder die Flory-Fox-Beziehung (Gl. 4.3). Mit diesen lassen sich bei Kenntnis der T_g der Homopolymere, der Copolymerzusammensetzung (Massenbruch Θ bzw. Molenbruch Φ) und der Art des Zusammenhangs, wie linear oder nicht-linear, die T_g -Werte von Copolymeren vorhersagen.

$$T_g = \Theta_1 \cdot T_{g,1} + (1 - \Theta_1) \cdot T_{g,2} \quad (4.2)$$

$$\frac{1}{T_g} = \frac{\Theta_1}{T_{g,1}} + \frac{1 - \Theta_1}{T_{g,2}} \quad (4.3)$$

Die Abhängigkeiten der Glasübergangstemperaturen von den Copolymerzusammensetzungen sind in den Abbildungen 24 a) - d) und 25 a) - b) dargestellt. Die T_g -Werte wurden mindestens über eine dreifache Bestimmung ermittelt, wobei ein Messfehler von $\pm 1,5^\circ\text{C}$ auftritt. Für die Copolymere mit *para*-substituierten Styrolderivaten (Abb. 24) ist eine Unterscheidung zwischen St und MMA basierten Copolymeren sinnvoll, da bei diesen zwischen den Monomersegmenten unterschiedliche Nebenvalenzkräfte wirken, welche ihrerseits die T_g -Werte beeinflussen.

Neben den T_g -Werten der Copolymere mit verschiedenen Molverhältnissen sind in den Abbildungen 24 und 25 ebenfalls die über die Flory-Fox- bzw. Gordon-Taylor-Gleichung berechneten Werte dargestellt, welche anhand der Homopolymere erhalten wurden.

Für die Kombinationen von St mit *para*-substituierten Styrolen (Abb. 24 a) und b)) werden nahezu lineare Zusammenhänge der T_g -Werte in Abhängigkeit von der Co-

polymerzusammensetzung festgestellt. Anhand des linearen Zusammenhangs zeigt sich der vorherrschende Einfluss der Molmasse der Substituenten in *para*-Position (Abb. 19), so dass mit zunehmendem Styrolgehalt und abnehmender Molmasse die T_g linear abnehmen. Durch das lineare Verhalten sind keine spezifischen Einflüsse von Nebenvalenzkräften für diese Monomerkombinationen zu beobachten. Die erhaltenen Messpunkte stimmen zudem sehr gut mit den Modellen von Gordon-Taylor bzw. Flory-Fox überein, wobei eine maximale Abweichung von der Flory-Fox-Gleichung von 4°C (Abb. 24 a)) vorliegt.

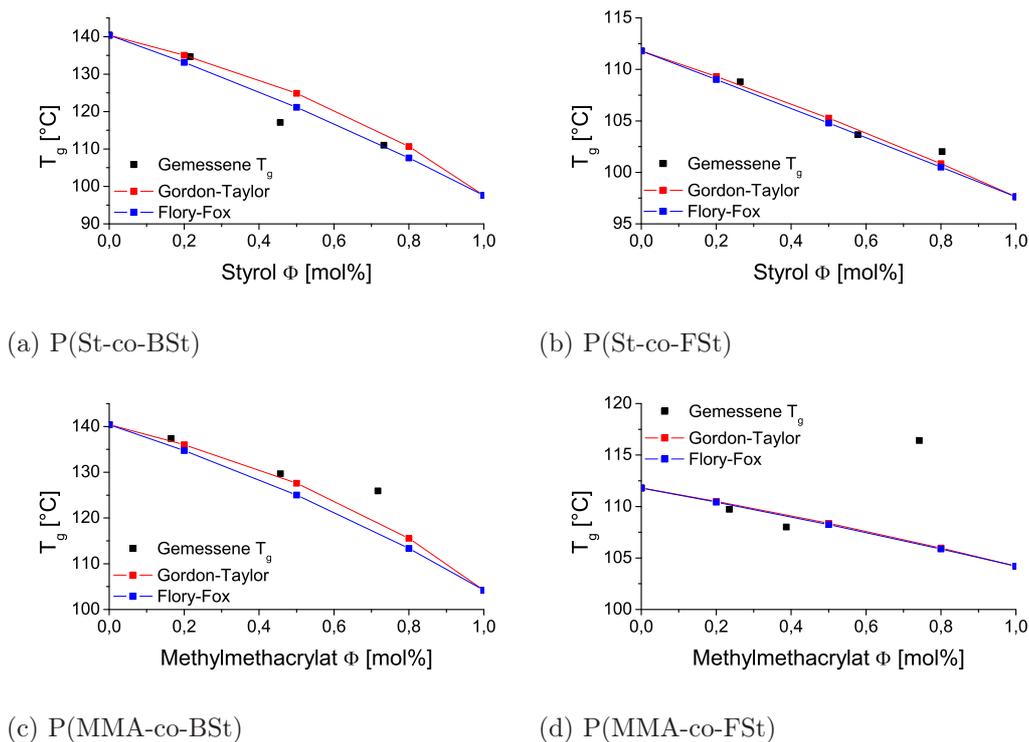


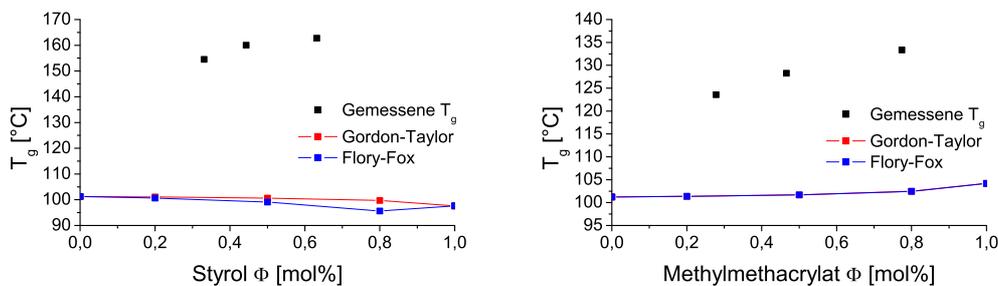
Abb. 24: Glasübergangstemperaturen der hergestellten Copolymere mit *para*-substituierten Styrolderivaten

Das Copolymer P(MMA-co-BSt) (Abb. 24 c)) zeigt eine ansteigende Abweichung vom linearen Verhalten mit zunehmendem MMA Gehalt. Bei diesen Stoffen liegt eine deutliche Zunahme der Nebenvalenzkräfte, aufgrund des Einbaus der Estergruppe im MMA, vor. Die Erhöhung von Dipolmomenten der Monomersegmente hat eine höhere Anziehungskraft zwischen den Polymerketten zur Folge, so dass mehr Energie zur Anregung von kooperativer Segmentbewegung notwendig ist. Mit zunehmenden MMA Einbau liegen somit höhere T_g -Werte vor, als theoretisch.

tisch erwartet. Dies zeigt sich auch an den Abweichungen von den Modellen nach Gordon-Taylor (Gl. 4.2) und Flory-Fox (Gl. 4.3).

Für P(MMA-co-FSt) (Abb. 24 d)) liegt aufgrund der FSt Segmente bereits ein relativ hohes Dipolmoment vor, wodurch der Einbau von MMA keinen signifikanten Effekt zeigt. Auffällig ist hier der Messpunkt bei einem Molverhältnis von 74,2/25,8, welcher deutlich von den übrigen Messpunkten abweicht. Eine Erklärung für diese Abweichung ist das doppelt so große M_w dieser Probe. Aufgrund der Flory-Fox Beziehung (Gl. 4.1) sind durch die Verdopplung des M_w T_g -Steigerungen von $\approx 10^\circ\text{C}$ möglich [245]. Mit Ausnahme dieses Messpunktes liegt eine sehr gute Übereinstimmung mit den Modellen von Gordon-Taylor und Flory-Fox vor.

Insgesamt lassen sich Abweichungen zwischen den theoretischen Modellen und den erhaltenen Messpunkten auch mit der Berechnungsgrundlage der Modelle (Gl. 4.2 und 4.3) erklären, da diese konstante Molekulargewichte der Polymere voraussetzen, was bei den experimentellen Systemen nur bedingt zutrifft.



(a) P(St-co-PBMA)

(b) P(MMA-co-PBMA)

Abb. 25: Glasübergangstemperaturen der hergestellten Copolymere mit Pentabromphenylmethacrylat Segmenten

Eine komplexe Situation stellt sich für die PBMA enthaltenden Copolymere, wie bei P(PBMA), dar. Sowohl für P(St-co-PBMA) als auch P(MMA-co-PBMA) liegen deutlich höhere T_g vor, als für die Homopolymere beobachtet wurden.

Diese sind insofern nicht verwunderlich, da für das P(PBMA) mit einem niedrigen M_w eine niedrigere T_g erzielt wurde, die hier als Referenz dient. Aufgrund der Molekülstruktur von PBMA ist bei höheren M_w eine entsprechend hohe T_g zu erwarten (Kap. 4.2.1), da bereits für 2,4,6-Tribromphenylmethacrylat eine $T_g > 250^\circ\text{C}$ angegeben wird [250]. Vergleichende Aussagen zu T_g -Werten von PBMA enthaltenden Copolymeren sind in der Literatur nach Kenntnis des Verfassers dieser Arbeit jedoch nicht vorhanden.

Alle Copolymere besitzen ein anderthalbfach bis achtfach höheres M_w als das Homopolymer P(PBMA), wodurch diese bereits, entsprechend Gleichung 4.1, einen höheren T_g besitzen.

Anhand der Messwerte ist ersichtlich, dass für P(St-co-PBMA) höhere T_g -Werte vorliegen, als für P(MMA-co-PBMA). Dies kann zum Einen mit der niedrigeren Molmasse für die P(MMA-co-PBMA) Copolymere erklärt werden. Zum Anderen liegen für den Einbau von PBMA und in Abhängigkeit von den vorhandenen Comonomeren Nebenvalenzkräfte vor, welche zwischen den verschiedenen Kettensegmenten wirken. Mit der stärkeren Polarisierbarkeit von St-Segmenten und den damit verbundenen höheren Nebenvalenzkräften zwischen St und PBMA liegt eine größere Steigerung des T_g für P(St-co-PBMA) vor. Ebenso liegt für St ein größeres molares Volumen vor als für MMA, wodurch die Segmentbeweglichkeit erniedrigt und der T_g ebenfalls erhöht wird.

Aus den experimentellen Werten ist zudem ersichtlich, dass die T_g der Copolymere mit zunehmendem PBMA-Gehalt sinken, anstatt zu steigen. Eine eindeutige Aussage zur Ursache ist hierbei schwierig, da mehrere Faktoren gleichzeitig gegeneinander wirken. Als Erstes ist die Molmasse der Copolymere zu nennen, welche mit steigendem PBMA-Gehalt abnimmt, so dass die T_g der Copolymere sinkt. Zweitens nimmt mit steigendem PBMA-Gehalt die durchschnittliche Molmasse der Kettensegmente zu, wodurch die T_g steigt. Drittens steigen mit zunehmenden Einbau von PBMA in die Kette die Nebenvalenzkräfte zwischen den Kettensegmente an, womit eine T_g Erhöhung verbunden ist. Viertens steigt mit dem Einbau von polaren Monomersegmenten die Neigung zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen, wodurch die T_g -Werte steigen. Eine Steigerung der T_g durch Änderung der Taktizität kann dagegen ausgeschlossen werden, da für alle Copolymere mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie ataktische Segmentanordnungen nachgewiesen werden konnten.

Da für die hergestellten Proben keine Inhomogenitäten nachgewiesen wurden und die Messwerte reproduzierbar waren, scheint als stärkster Einflussfaktor die Molmasse in Abhängigkeit von der Copolymerzusammensetzung auf die T_g zu wirken. Je niedriger die Molmasse, umso höher das freie Volumen und umso niedriger die T_g . Zusätzlich kann bei P(MMA-co-PBMA) die steigende Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen für den Anstieg der T_g genannt werden, welche mit zunehmendem MMA Gehalt vorliegen.

Nichtsdestotrotz konnte anhand der T_g gezeigt werden, dass durch die Kenntnis der Eigenschaften und die Bestimmung der Copolymerisationsparameter eine ziel-

genaue Synthese von Copolymeren mit definierten Monomeranteilen erfolgte und die Einstellung definierter Eigenschaften möglich ist.

Im Gegensatz zu den thermischen Eigenschaften ist die Variation der optischen Eigenschaften durch Copolymerisation nur im Rahmen der Brechungsindizes der Homopolymere möglich. Daher ist der einstellbare Brechungsindexbereich abhängig von der Auswahl der Monomere. Für die Einstellung von Brechungsindizes außerhalb dieses Bereichs sind zusätzliche Syntheseansätze notwendig, welche im Kapitel 4.3 besprochen werden. Die bisher besprochenen Copolymere bilden dabei die Basis für weitere Synthesen zur Variation der optischen Eigenschaften. Die Charakterisierung der optischen Eigenschaften aller hergestellten Verbindungen erfolgt in Kapitel 4.4.

4.3 Polymeranaloge Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung

Die Fortführung der Variation der optischen Polymereigenschaften, speziell des Brechungsindex, kann mit den hergestellten Copolymeren durch eine polymeranaloge Umwandlung erreicht werden. Diese erfordert eine Veränderung der Struktur der Kettensegmente. Durch Einführung von funktionellen Gruppen wird die Erhöhung des Brechungsindex durch eine Erhöhung der molaren Brechung oder Erniedrigung des molaren Volumens erzielt. Hierfür ist die Integration von brechungsindexsteigernden oder -senkenden Atomen, Gruppen oder Molekülen notwendig.

Mittels polymeranaloger Umsetzung der Copolymere ist es möglich funktionelle Gruppen oder Moleküle, unter Beibehaltung des Polymerisationsgrades oder der Molmassenverteilung, in das Polymer zu integrieren. So lässt sich anhand des Substitutionsgrades und der entsprechenden optischen Wirksamkeit der integrierten Gruppen, die Änderung der optischen Eigenschaften bestimmen und gegebenenfalls steuern. Diese Strategie kann besonders auf Br substituierte Styrolerivate angewendet werden. Durch Verseifung dieser gelangt man zu phenolischen Kettensegmenten, die wiederum verestert werden können. Aussichtsreicher als diese Strategie wird zur polymeranalogen Umsetzung der halogenierten Styrolcopolymere die Umsetzung der brechungsindexsteigernden Segmente mit Hilfe der Palladium katalysierten Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungsreaktion (SM-Kreuzkupplung) angesehen. Bei dieser Kupplungsreaktion erfolgt eine C-C Bindungsknüpfung durch die Umsetzung von Halogensubstituenten der synthetisierten Styrol- oder Methylmethacrylatcopolymere mit Boronsäurederivaten [123], welche Derivate der Borsäure mit einer Organylgruppe anstelle einer Hydroxygruppe sind.

Die SM-Kreuzkupplung bietet sich für die Herstellung neuer Produkte an, da sie eine direkte C-C Bindungsknüpfung erlaubt und zahlreiche Organoboranverbindungen eingesetzt werden können, welche zudem stabil und gering toxisch sind. Die Reaktionsbedingungen tolerieren ein breites Spektrum an funktionellen Gruppen, erlauben eine chemoselektive Reaktionsführung und die Reaktion ist zudem für eine große Anzahl an verschiedenen Substraten zugänglich. Die vielfältig zur Synthese neuartiger niedermolekularer Verbindungen eingesetzte SM-Kreuzkupplung wurde bisher für polymeranaloge Umwandlungen äußerst selten eingesetzt [115, 136] und stellt demzufolge eine präparative Herausforderung für diese Arbeit dar.

Neben kommerziell erhältlichen Boronsäuren wurden auch selbst synthetisierte Boronsäuren verwendet. Dem entsprechend werden im Folgenden zunächst die Synthesen der Boronsäuren betrachtet und danach die SM-Kreuzkupplung an Br-Styroleinheiten enthaltenden Copolymeren.

4.3.1 Synthese schwefelhaltiger Boronsäuren

Der in Kapitel 3.2.1 beschriebene Einfluss der „Art der Atome“ und der „Molekülgruppen“ auf den Brechungsindex, bietet eine Vielzahl an atomaren und strukturellen Möglichkeiten zur effizienten Gestaltung von Molekülen mit brechungsindexsteigernder Wirkung. Neben dem Einfluss von Halogenatomen auf die optischen Eigenschaften von Molekülen, sind Schwefelatome- und -verbindungen für ihre effektive Wirkung zur Steigerung von Brechungsindizes bekannt [18]. Besonders in aromatischen Verbindungen und solchen mit konjugierten Doppelbindungen sind durch die freien Elektronen des Schwefels deutliche Steigerungen des Brechungsindex zu erwarten [81]. So nimmt mit der Anzahl an delokalisierten Elektronen die Permittivität der Moleküle und der Brechungsindex des Materials zu [85].

Aus diesem Grund wurde in der vorliegenden Arbeit ein Schwerpunkt auf die Synthese neuer schwefelhaltiger Boronsäuren gelegt. Die Herstellung schwefelhaltiger Substituenten erfolgte, mit den in der Fachliteratur bisher wenig beachteten Thiophen-, Dibenzothiophen- und Thianthrenggruppen, um eine entsprechende Konjugation aromatischer Strukturen mit einem hohen Schwefelgehalt zu erzielen. Die Synthese von brechungsindexsteigernden Boronsäuren erfolgte auf Basis von 3,5-Dibromphenylboronsäure, welche in einer 3-Stufenreaktion umgesetzt wurde. In der ersten Stufe wurde die vorliegende Boronsäure mit einer Schutzgruppe versehen, um eine selektive Umsetzung der Bromsubstituenten durchführen zu können. Anschließend erfolgte die Integration der Schwefelsubstituenten mittels SM-

Kreuzkupplung an den *meta*-Positionen der Phenylboronsäure. In der dritten Stufe wurde die Schutzgruppe abgespalten, so dass die 3,5-funktionalisierte Boronsäure für die polymeranaloge Umsetzung zur Verfügung stand.

Bildung geschützter Boronsäuren

Die selektive Umsetzung von bifunktionellen Boronsäuren setzt die Verwendung der Schutzgruppentechnik voraus. Hierdurch werden unerwünschte Nebenreaktionen verhindert und reine Produkte erhalten. Zahlreiche Moleküle eignen sich für diese Reaktionsführung, die sich ausschließlich in ihrer Einführung in die Moleküle, Stabilität gegenüber Reaktionsbedingungen und der Entschützung nach der Synthese unterscheiden (Kap. 3.3.3). Als geeignete Schutzgruppe für die geplanten Synthesen wurde 1,8-Diaminonaphthalin (DAN) ausgewählt. Diese Schutzgruppentechnik setzt das Borzentrum gegenüber Pd-katalysierte Kreuzkupplungen inaktiv [251]. Hervorgerufen wird dies, indem die Lewisazidität des Borzentrums, durch die π -Elektronenabgabe der mit der DAN Schutzgruppe eingeführten Stickstoffatome, herabgesetzt wird [128, 131]. Die Schutzgruppe ist unter wässrigen und stark basischen Bedingungen stabil und zudem für die Aufarbeitung mittels Säulenchromatographie (Kieselgel) geeignet. Die Demaskierung lässt sich durch Protonierung des sekundären Amins mit leichten Säuren in hohen Umsätzen durchführen [251, 252].

Die Synthese der geschützten Boronsäuren erfolgte in einer Kondensationsreaktion von 3,5-Dibromphenylboronsäure mit 1,8-Diaminonaphthalin (Abb. 26).

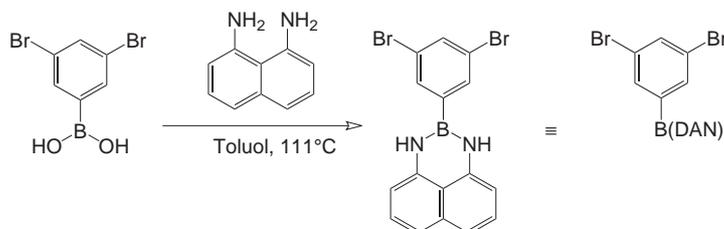


Abb. 26: Einführung von 1,8-Diaminonaphthalin als Schutzgruppe für die schrittweise Funktionalisierung der Boronsäure mittels Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung

Hierzu wurde eine azeotrope Destillation des Reaktionsgemischs in Toluol durchgeführt und das erhaltene Produkt anschließend mittels Säulenchromatographie vom überschüssigen Diamin gereinigt. Das Produkt besaß eine neongrüne Farbe

und wurde mit einer Ausbeute von 99 % erhalten.

Durch die Integration der DAN-Schutzgruppe verschwinden im IR Spektrum die charakteristischen $\nu(\text{O-H})$ Signalbanden im Bereich zwischen 3700 cm^{-1} - 3000 cm^{-1} , sowie die $\nu(\text{B-O})$ Bande bei 1332 cm^{-1} für die Boronsäuregruppe. Statt diesen tritt bei 3432 cm^{-1} eine starke $\nu(\text{N-H})$ Bande auf, welche durch die zusätzlich auftretenden $\delta(\text{C-N-H})$ und $\delta(\text{N-H})$ Banden die erfolgreiche Einführung der DAN Schutzgruppe belegen (Abb. 27). Weiterhin liegt bei 1400 cm^{-1} die Signalbande $\nu(\text{B-N})$ der neu gebildeten B-N Bindung vor.

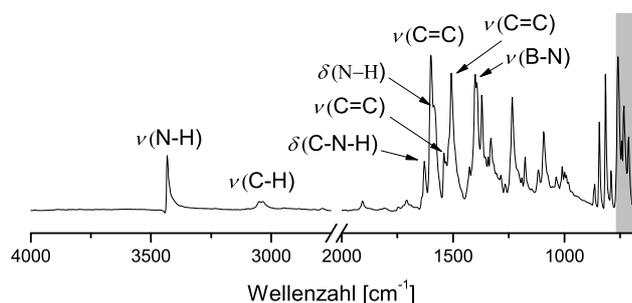


Abb. 27: FT-IR Spektrum für die DAN geschützte 3,5-Dibromphenylboronsäure

Anhand des $^1\text{H-NMR}$ Spektrums (Abb. 28) wurde eine vollständige Signalzuordnung entsprechend der Molekülstruktur durchgeführt.

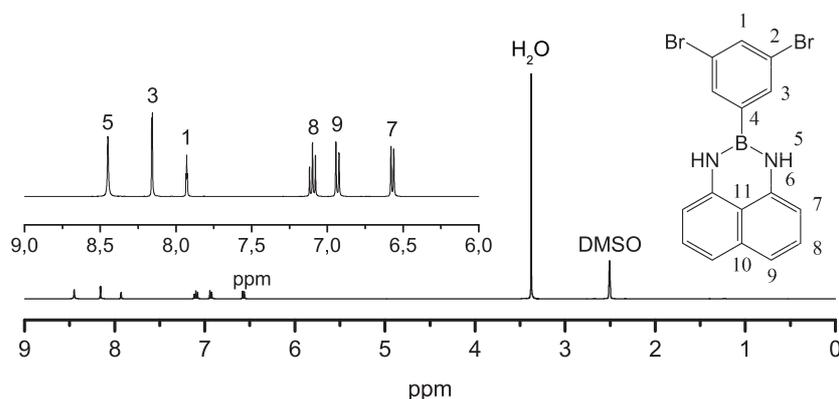


Abb. 28: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von DAN geschützter 3,5-Dibromphenylboronsäure in Dimethylsulfoxid- d_6

Dabei wird durch das Signal 3 bei 8,45 ppm die Bildung des sekundärenamins und damit die Anbindung der Schutzgruppe an das Borzentrum eindeutig belegt. Die Signale 4 - 6 zwischen 7,5 ppm und 6,5 ppm stammen von den Protonen der neu angeordneten Naphthalin-Gruppe. Anhand des FT-IR und des $^1\text{H-NMR}$ Spektrens kann der Einbau der Schutzgruppe und der Erfolg der Reaktion bestätigt werden.

Umsetzung geschützter Boronsäuren

Zur Herstellung von schwefelhaltigen Boronsäuren lagen die Thiophen-, Dibenzothiophen- und Thianthrenguppen als Boronsäuren vor. Die damit mögliche Umsetzung in einer Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungsreaktion an der DAN geschützten 3,5-Dibromphenylboronsäure (DBPAB) wurde mittels $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{P}(t\text{-Bu})_3$ Katalysatorsystem durchgeführt. Dieses System wurde aufgrund seiner hohen Effektivität unter milden Reaktionsbedingungen und niedrigen Katalysatormengen ausgewählt. So lassen sich selbst Arylchloride effizient mit Arylboronsäuren kuppeln. Für die Umsetzung von elektronenreichen- und -armen Arylbromiden und Arylboronsäuren, sowie sterisch gehinderten Arylboronsäuren lassen sich für diesen Katalysator gute Umsätze zwischen 92 % und 99 % erzielen [129].

Alle zur Herstellung der schwefelhaltigen Boronsäuren durchgeführten Reaktionen sind in Abbildung 29 dargestellt. Die Umsetzung von 3-Thiophenboronsäure, 4-Dibenzothiophenboronsäure und 1-Thianthrenboronsäure mit DAN geschützter 3,5-Dibromphenylboronsäure erfolgte unter Rückfluss in einem basischen Reaktionsgemisch. Dabei wurden zunächst die DAN geschützten 3,5-substituierten Phenylboronsäuren mit Thiophen-(DTPAB), Dibenzothiophen-(DDTPAB) und Thianthrenguppen (DThPAB) erhalten. Die Reaktionszeit variierte zwischen 1h - 5h, wobei keine Unterschiede zwischen den Boronsäurederivaten zu erkennen waren. Die ausführliche Beschreibung der Synthesen ist in Kapitel 6.4 enthalten.

Die Überprüfung der vollständigen Umsetzung erfolgte mittels Dünnschichtchromatographie (DC). Über diese wurden zudem die Retentionsfaktoren (R_f -Werte) für die Produkte ermittelt, welche die charakteristische Trennleistung einer Verbindung in Abhängigkeit vom Lösemittelgemisch angeben. Die Bestimmung erfolgte für das Lösemittelgemisch Toluol/Cyclohexan im Volumenverhältnis 1:1. Zunächst wurde für die DAN geschützte Ausgangsverbindung DBPAB ein R_f -Wert von 0,43 ermittelt. Für die Bildung von DTPAB, DDTPAB und DThPAB konnten im Reaktionsverlauf die R_f -Werte für mono- als auch bifunktionell umgesetzte Produkte (Tab. 9) ermittelt werden.

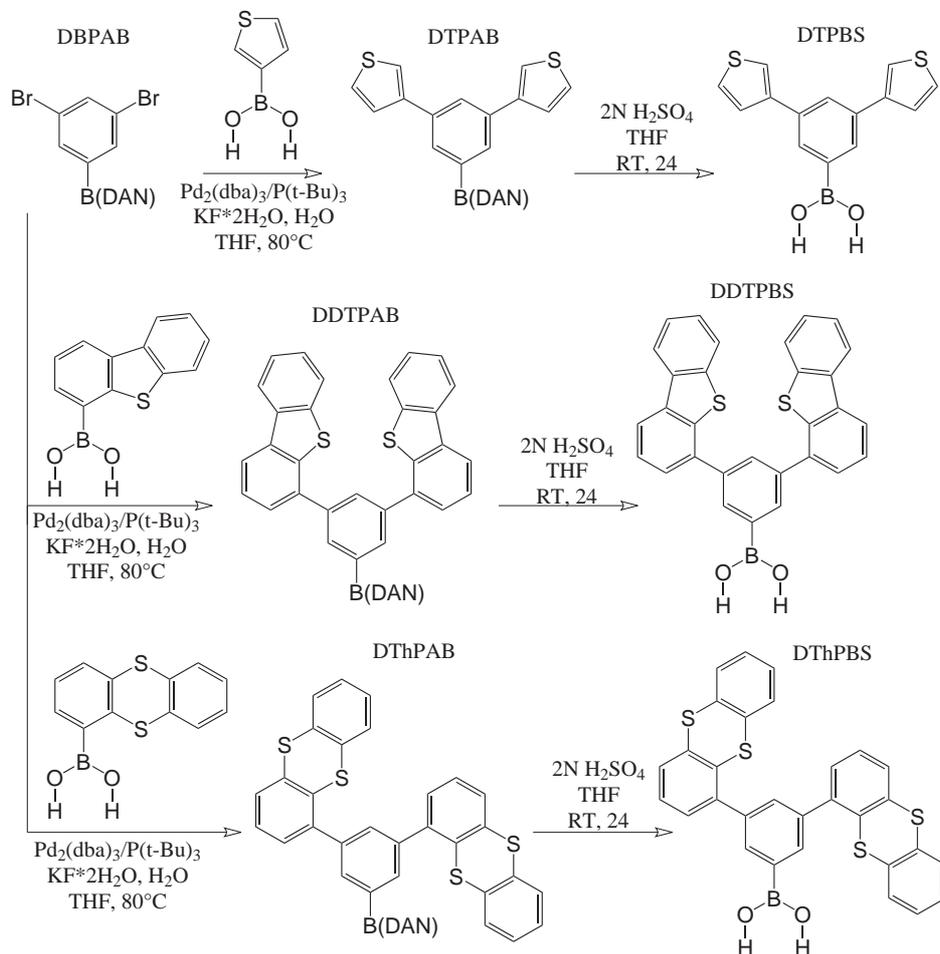


Abb. 29: Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung von DAN geschützter 3,5-Dibromphenylboronsäure mit 3-Thienylboronsäure, 4-Dibenzothiophenylboronsäure und 1-Thianthrenboronsäure (DTPAB, DDTPAB und DThPAB) mit anschließender Darstellung korrespondierender Boronsäuren durch Abspaltung der DAN Schutzgruppe (DTPBS, DDTPBS und DThPBS)

Tab. 9: R_f -Werte der mono- und bifunktionalisierten DAN geschützten Boronsäuren für das Lösemittelgemisch Toluol/Cyclohexan im Volumenverhältnis 1:1

DAN geschützte Boronsäure	R_f -Wert	
	mono	bi
DBPAB	-	0,43
DTPAB	0,31	0,23
DDTPAB	0,36	0,28
DThPAB	0,34	0,29

Zur Aufreinigung mittels Säulenchromatographie wurden die in Tabelle 10 angegebenen Löslichkeiten bestimmt. Alle hergestellten Produkte waren für die Aufreinigung mittels Säulenchromatographie stabil, so dass sich die Produkte DTPAB, DDTPAB und DThPAB mit einer Ausbeute von 91 %, 96 % und 95 % als beigebraune Feststoffe isolieren ließen. Diese Werte korrespondieren mit den für diese Reaktionsbedingungen in der Literatur berichteten hohen Umsätzen von 92 % bis 99 % [129].

Tab. 10: Löslichkeitsverhalten der hergestellten DAN geschützten und entschützten schwefelhaltigen Boronsäuren

Lösemittel	Löslichkeitsverhalten von					
	DTPAB	DDTPAB	DThPAB	DTPBS	DDTPBS	DThPBS
Aceton	k.Ü.	x	o	k.Ü.	k.Ü.	o
Chloroform	v	o	v	x	v	v
Cyclohexan	x	x	x	x	k.Ü.	k.Ü.
Diethylether	v	v	v	v	v	v
Dioxan	k.Ü.	v	k.Ü.	k.Ü.	v	k.Ü.
DMSO	v	v	v	v	v	v
Ethanol	v	x	x	o	o	o
Ethylacetat	v	v	v	o	v	o
THF	v	v	v	v	v	v
Toluol	v	v	v	x	x	x
Wasser	x	x	x	k.Ü.	k.Ü.	k.Ü.

v - löslich, x - nicht löslich, o - teilweise löslich, k.Ü. - keine Überprüfung

Auf eine thermische Charakterisierung der DAN geschützten und entschützten Verbindungen wurde verzichtet. Zur Überprüfung der Eignung dieser Moleküle als funktionelle Segmente zur Steigerung des Brechungsindex erfolgte die Charakterisierung mittels UV-Vis-Spektroskopie, da die Polymere, die als Basiskomponente zur Herstellung von Signalverstärkern verwendet werden sollen, ein möglichst geringes Absorptionsverhalten aufweisen müssen. Die Diskussion dieser Ergebnisse erfolgt für die DAN geschützten und entschützten Boronsäuren in Kapitel 4.4.

Der Nachweis der Reaktionsprodukte mittels FT-IR Spektroskopie ist für die Umsetzung geschützter Boronsäuren (Abb. 30) nur eingeschränkt geeignet. Die für die Umsetzung signifikanten Signalbanden $C_{arom}-Br$ (1073 cm^{-1} - 1028 cm^{-1}) und $C-S-C$ (730 cm^{-1} - 570 cm^{-1}) liegen im Fingerprintbereich ($<1500\text{ cm}^{-1}$). Diese Signalbanden sind schwach und werden zum Teil durch die aromatischen Signale überlagert, so dass sich eine eindeutige Identifikation schwierig darstellt. Dabei bleibt die Lage der Substitutionsbanden der aromatischen Strukturen meist erhalten.

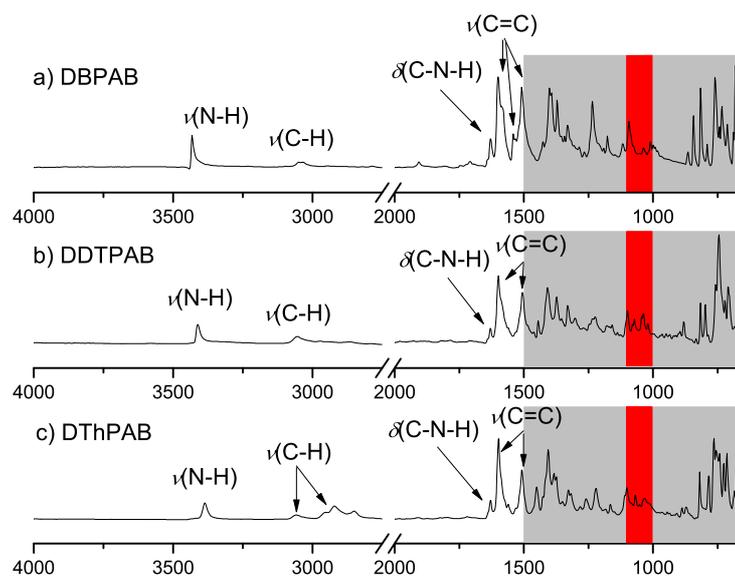


Abb. 30: Vergleichende Darstellung der FT-IR Spektren von DAN geschützter a) 3,5-Dibromphenylboronsäure, b) 3,5-Di(dibenzothiophen-4-yl)phenylboronsäure und c) 3,5-Di(thianthren-1-yl)phenylboronsäure

In den FT-IR Spektren der DAN geschützten und 3,5-substituierten Boronsäuren (Abb. 30) sind die Fingerprint-Bereiche grau und die Bereiche einer möglichen C_{arom} -Br Bande rot markiert. Für das Spektrum Abb. 30 a) kann keine eindeutige Zuordnung der C_{arom} -Br Bande erfolgen, da für die Spektren Abb. 30 b), c) und 33 a) Überlagerungen mit Signalbanden der neu eingeführten Substituenten vorliegen.

Dagegen ist die Bildung der B-N Bindung durch die Anbindung der DAN Schutzgruppe gut zu identifizieren, welche eine starke Bande zwischen 1465 cm^{-1} - 1330 cm^{-1} erzeugt und für alle Produkte vorliegt (Abb. 27). Nach der polymeranalogen Umwandlung sind in den FT-IR-Spektren zudem deutliche Anstiege der Bandenintensitäten und neue Substitutionsmuster für die aromatischen Signale zu beobachten, welche durch die zusätzlich eingeführten aromatischen Strukturen hervorgerufen werden. Ebenso liegen im Bereich zwischen 3500 cm^{-1} - 2800 cm^{-1} zusätzliche Banden für $\nu(\text{C-H})$ Valenzschwingungen vor, welche ebenso durch zusätzliche aromatische Strukturen verursacht werden.

Der Strukturnachweis der hergestellten Produkte erfolgte mittels ^1H -, HSQC- und ^{13}C -NMR Spektroskopie in Dimethylsulfoxid- d_6 . Anhand der ^1H -NMR Spektren (Abb. 31) für die mit Thiophen, Dibenzothiophen und Thianthren substituierten DAN-geschützten Boronsäuren wurden alle Signale entsprechend den Molekülstrukturen zugeordnet. Charakteristisch sind die Signale 7 - 9 zwischen 7,2 ppm - 6,5 ppm der aromatischen Protonen, sowie das Signal 5 des sekundären Amins für die DAN-Schutzgruppe. Aufgrund von nahezu identischen Protonen in den Molekülstrukturen der Substituenten liegen für DDTPAB und DThPAB stark überlagerte Struktursignale vor. Zur besseren Strukturaufklärung wurden für diese Moleküle zusätzlich die ^{13}C - und HSQC-NMR Spektroskopie angewendet. Mit Hilfe von HSQC-NMR Spektroskopie konnte eine Trennung der überlagerten Signale erfolgen. Für die ^{13}C -NMR Spektren erfolgte die Strukturzuordnung der Kohlenstoffkerne in den Methingruppen (Abb. 32). Aufgrund der Molekülstrukturen liegen erwartungsgemäß nur Signale für aromatische Kohlenstoffe im Bereich zwischen 170 ppm - 90 ppm vor, was anhand der Spektren bestätigt wird. Dabei fällt sofort die wiederkehrend gleiche Lage der Signale 7 - 9 auf, welche die Kohlenstoffe der Methingruppen in den DAN-Schutzgruppen darstellen. Zusätzlich zu den dargestellten Spektren sind alle ^1H - und ^{13}C -NMR Signale in Kapitel 6 aufgeführt.

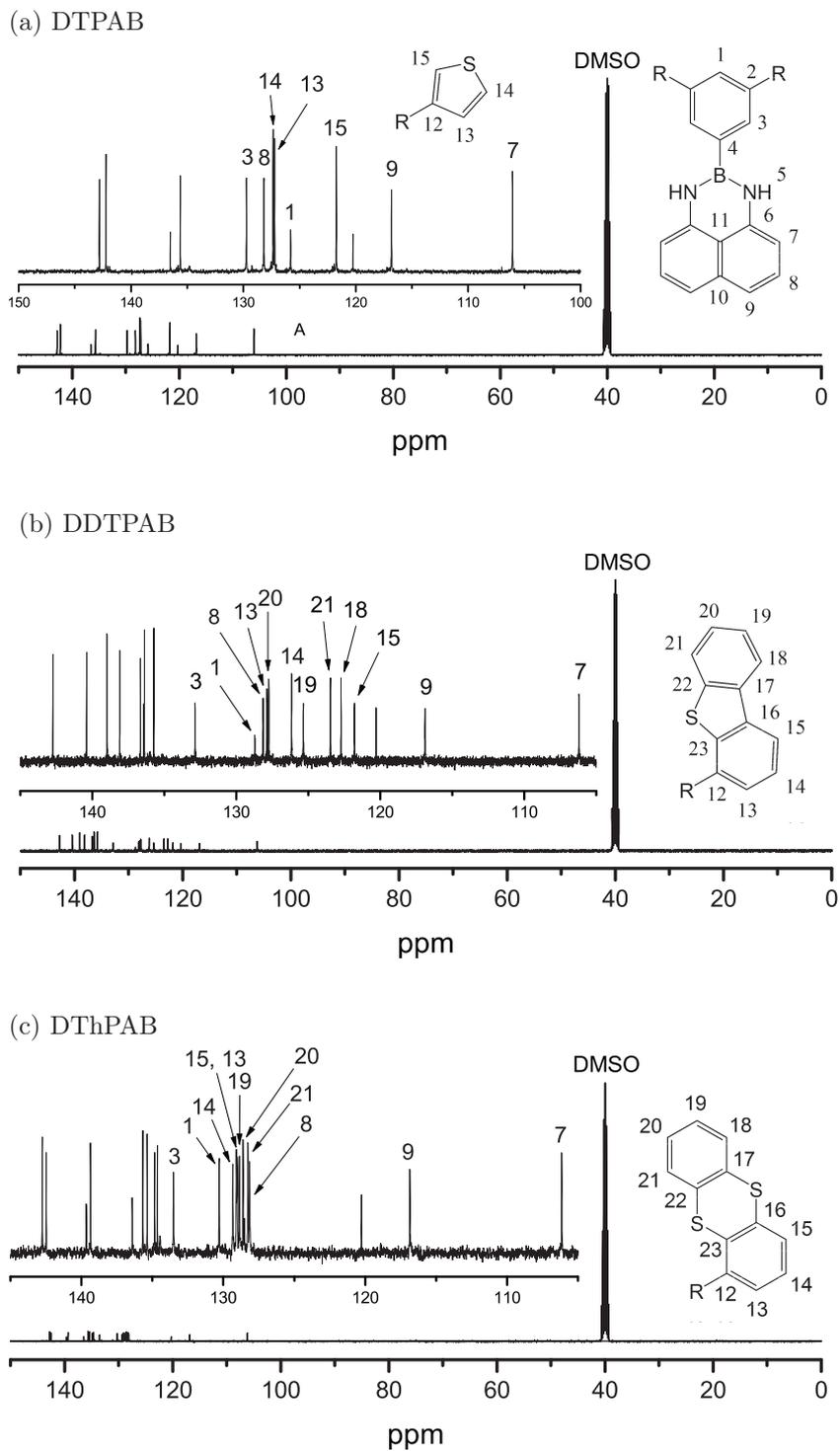


Abb. 32: ^{13}C -NMR Spektren der DAN geschützten Boronsäuren mit a) Thiophen-, b) Dibenzothiophen- und c) Thianthrens substituenten in Dimethylsulfoxid- d_6

4.3.2 Entschützen substituierter Boronsäuren

Die dargestellten Boronsäuren wurden unter sauren Bedingungen aus den DAN-geschützten Molekülen freigesetzt. Hierfür wurde eine 2 molare H_2SO_4 Lösung in THF verwendet [131]. Zum Entschützen kann ebenfalls eine 5 molare HCl Lösung in THF genutzt werden [132,251]. Für die Verwendung keiner dieser Ansätze konnte ein Vorteil oder eine höhere Ausbeute erzielt werden. Im Folgenden wurde die Protonierung der DAN Schutzgruppe mit einer 2 molaren H_2SO_4 Lösung in THF durchgeführt.

Durch die Protonierung von DTPAB, DDTPAB und DThPAB für 24h wurden die entsprechend entschützten Boronsäuren dargestellt (Abb. 29), welche ebenfalls für die Aufbereitung mittels Säulenchromatographie stabil waren. So wurden als weiß-beige Produkte DTPBS, DDTPBS und DThPBS mit einer Ausbeute von 83 %, 85 % und 85 % erhalten.

Die erhaltenen Boronsäuren besitzen durch die Verwendung verschiedener funktioneller Gruppen deutliche Unterschiede in ihren molekularen Eigenschaften. So liegt aufgrund der Größe der Substituenten eine Zunahme des molekularen Volumens (V_m) der Moleküle vor, welches in der Reihe DTPBS ($V_m=206,6\pm 5,0 \text{ cm}^3$) < DDTPBS ($V_m=338,5\pm 5,0 \text{ cm}^3$) < DThPBS ($V_m=358,4\pm 5,0 \text{ cm}^3$) ansteigt. Ebenso wird mit dem Einbau der funktionellen Gruppen der Gehalt an Schwefelatomen variiert. Aufgrund von unterschiedlichen molaren Massen der Moleküle nimmt der prozentuale Anteil der Schwefelatome an der Molekülmasse in der Reihe DDTPBS (13,18 Ma%) < DTPBS (22,41 Ma%) < DThPBS (23,30 Ma%) zu. Der geringfügige Anstieg des Masseanteils an Schwefel ist zwischen DTPBS und DThPBS mit einem deutlichen Volumenunterschied verbunden. Da der Brechungsindex sowohl von steigender molekularer Brechung (Schwefelgehalte) als auch sinkendem molekularem Volumen (Kap. 3.5.1) bestimmt wird, ist für die erhaltenen Boronsäuren mit einer Variation des Brechungsindex zu rechnen.

Der Nachweis der entschützten Produkte erfolgt mittels FT-IR und ^1H -NMR Spektroskopie. Nach der erfolgreichen Abspaltung von 1,8-Diaminonaphthalin lassen sich im IR Spektrum keine Banden für sekundäre Amine und B-N Bindungen nachweisen. Stattdessen wird eine ausgeprägte $\nu(\text{O-H})$ Bande zwischen 3500 cm^{-1} - 3000 cm^{-1} für die Wasserstoffbrückenbindungen erwartet, welche jedoch nicht vorliegt. Dies ist mit der Abspaltung von Wassermolekülen aus den Boronsäuren zu begründen, unter welcher die Bildung von Anhydriden erfolgen kann. Die Boronsäureanhydride sind allerdings in ihrer Reaktivität gegenüber den Boronsäuren nicht beeinträchtigt [253]. Beleg für diese Annahme ist die vorliegende charak-

teristisch breite Valenzschwingung $\nu(\text{B-O})$ zwischen 1380 cm^{-1} - 1310 cm^{-1} der Boronsäurefunktion [254]. Für die entschützten Boronsäuren lässt sich diese Bande für DTPBS bei $\nu(\text{B-O})=1332\text{ cm}^{-1}$, für DDTPBS $\nu(\text{B-O})=1361\text{ cm}^{-1}$ und für DThPBS $\nu(\text{B-O})=1353\text{ cm}^{-1}$ nachweisen. Exemplarisch sind in Abbildung 33 die FT-IR Spektren von a) geschützter und b) entschützter 3,5-Di(thiophen-3-yl)phenylboronsäure mit den markierten charakteristischen Signalbanden zu sehen, welche für die Produktidentifizierung relevant sind.

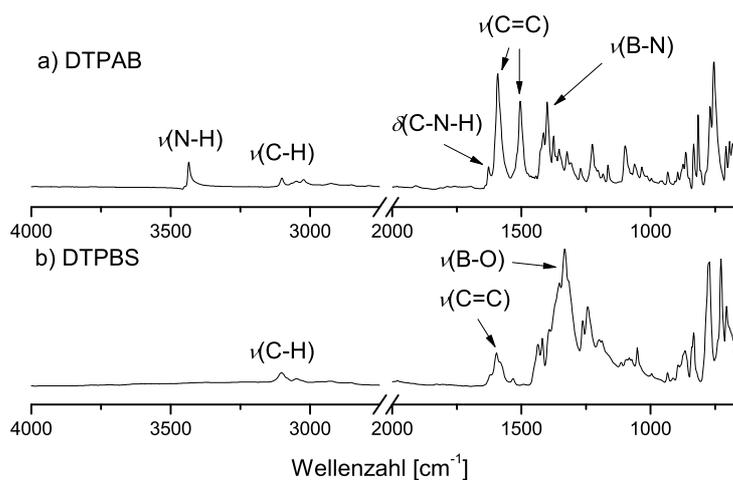


Abb. 33: Vergleich der FT-IR Spektren von a) geschützter und b) entschützter 3,5-Di(thiophen-3-yl)phenylboronsäure

So leicht, wie sich Boronsäureanhydride herstellen lassen, reagieren diese ebenso wieder mit Wasser zu den entsprechenden Boronsäuren. So lässt sich durch die $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie der Nachweis der hergestellten Boronsäuren erfolgreich durchführen. Anhand der $^1\text{H-NMR}$ Spektren ist ersichtlich, dass alle Protonensignale entsprechend der Struktur zugeordnet werden können (Abb. 34). Die Protonensignale für die Boronsäurefunktion treten bei $\delta=8,4\text{ ppm}$ - $8,2\text{ ppm}$ auf und es sind keine Signale für die Naphthalin-Gruppe zwischen $\delta=7,7\text{ ppm}$ - $6,5\text{ ppm}$ auffindbar. Für alle drei Verbindungen liegen zwischen $\delta=7,8\text{ ppm}$ - $7,4\text{ ppm}$ deutlich überlagerte Protonensignale vor, welche durch HSQC-NMR Spektroskopie eindeutig getrennt und den entsprechenden Signalen in den $^{13}\text{C-NMR}$ Spektren (Abb.35) zugeordnet werden konnten.

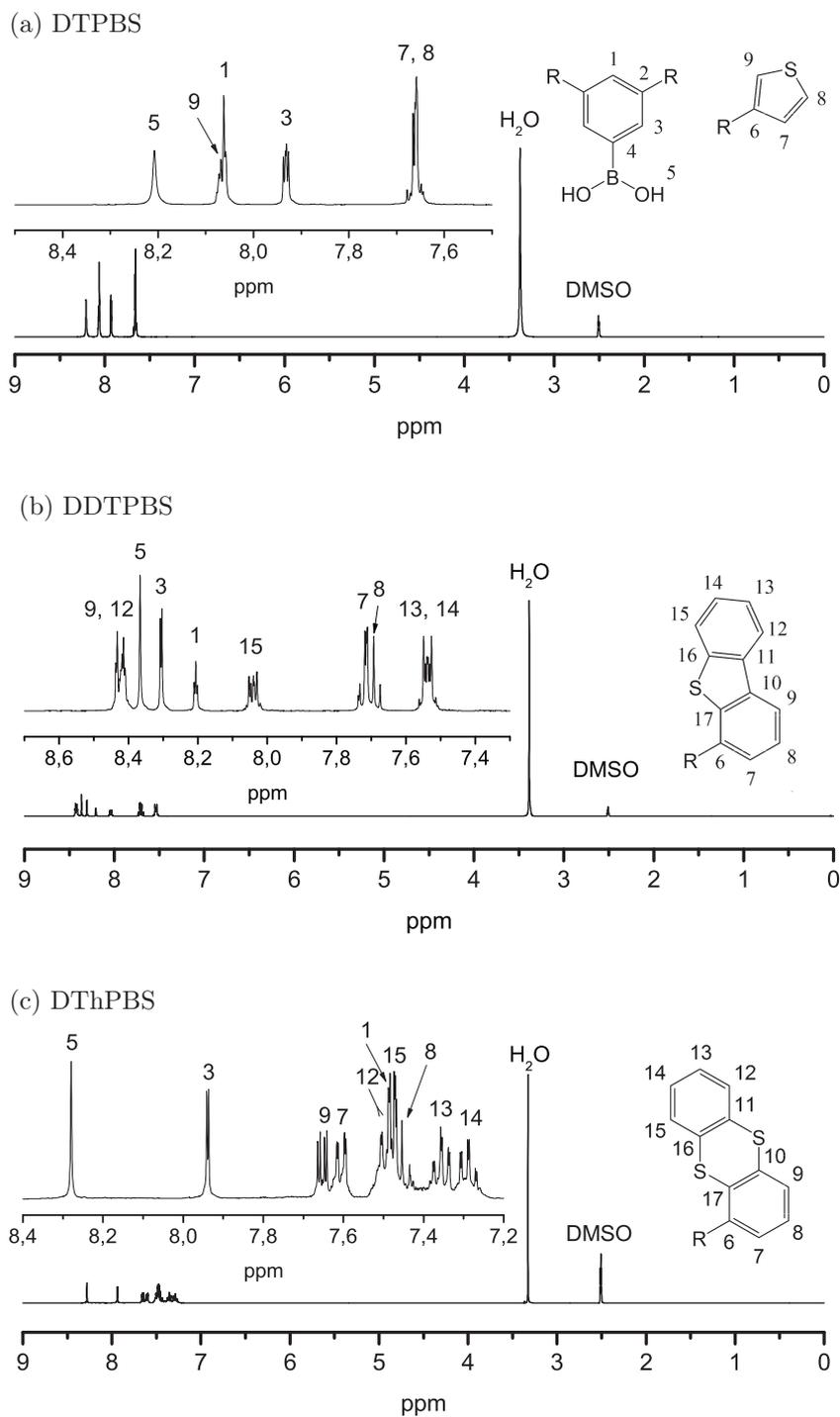


Abb. 34: ^1H -NMR Spektren der entschützten Boronsäuren mit a) Thiophen-, b) Dibenzothiophen- und c) Thianthrensubstituenten in Dimethylsulfoxid- d_6

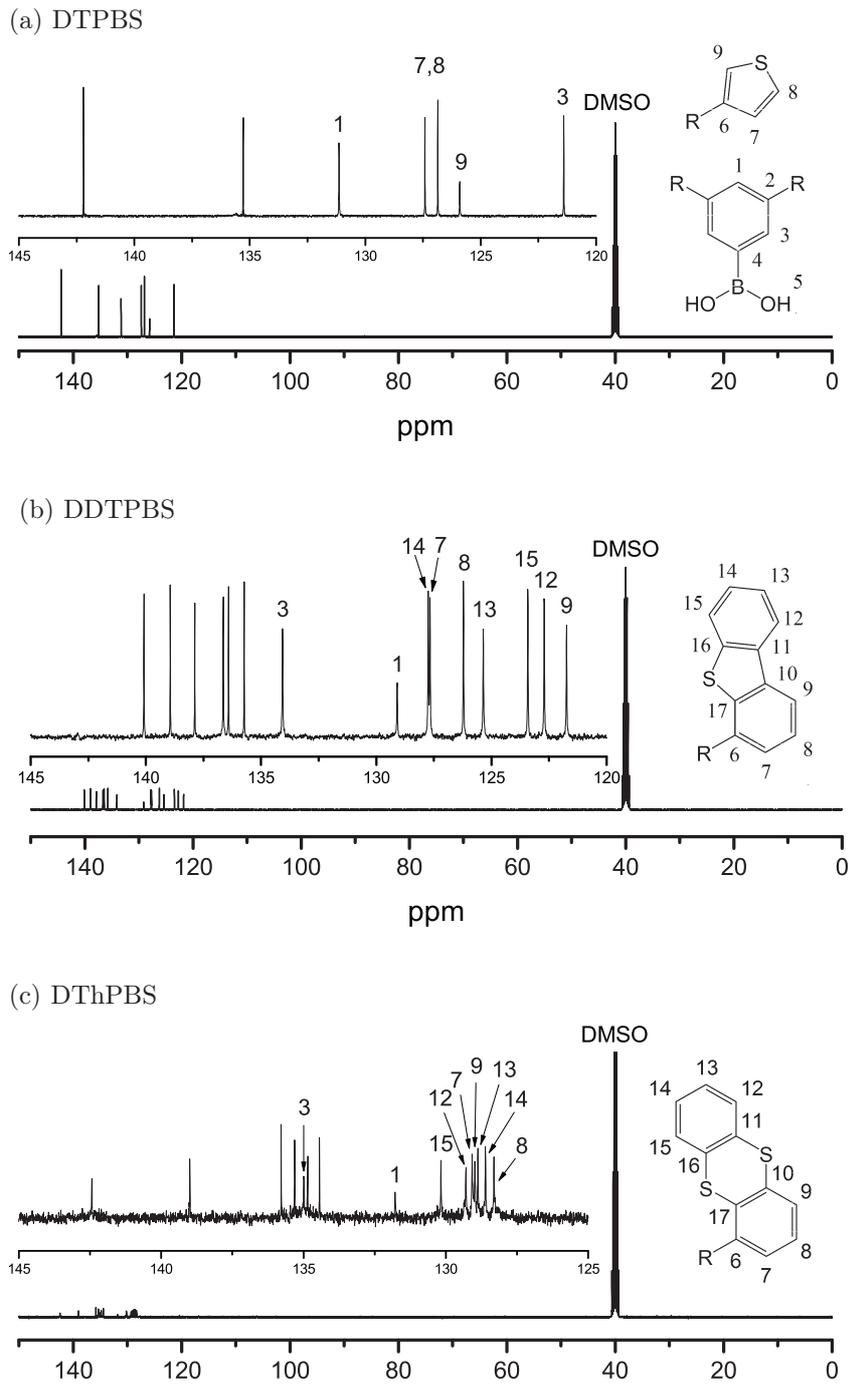


Abb. 35: ^{13}C -NMR Spektren der entschützten Boronsäuren mit a) Thiophen-, b) Dibenzothiophen- und c) Thianthrensubstituenten in Dimethylsulfoxid- d_6

4.3.3 Polymeranaloge Umsetzung schwefelhaltiger Boronsäuren

Für SM-Kreuzkupplungen von niedermolekularen Verbindungen werden hohe Umsätze bereits bei niedrigen Reaktionstemperaturen berichtet [129]. Dies wird durch die geeignete Auswahl des Katalysatorsystems und den entsprechenden Reaktionsbedingungen begründet. Für die polymeranaloge Umsetzung mittels SM-Kreuzkupplung sind ebenfalls milde Reaktionsbedingungen wünschenswert, vorallem um unerwünschte Nebenreaktionen zu vermeiden.

Aufgrund der Menge an Copolymeren und zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit der Reaktionsprodukte wurde P(St-co-BSt) mit einem Molverhältnis von 50/50 als Referenz ausgewählt und alle polymeranalogen Reaktionen (Abb. 37) exemplarisch an diesem Copolymerisat durchgeführt. Im Folgenden wird die Polymerbasis nur bei Abweichungen von dieser Referenz erwähnt. Das ausgewählte Polymer besitzt eine ataktische Strukturordnung (Abschnitt 4.2.2), wodurch bei der polymeranalogen SM-Kreuzkupplung mit erschwerter Zugänglichkeit des Reaktionsortes zu rechnen ist, da im Vergleich zu syndiotaktischer Strukturordnung ein höheres Maß an Unordnung herrscht und somit ein Teil der funktionellen Gruppen weniger Platz für Substituenten bereithält.

Dabei sind zwei gegenläufige Effekte zu berücksichtigen, welche durch die Variation des *para*-Bromstyrolgehalts im Copolymer auftreten und die Zugänglichkeit der Reaktionsorte und den Platz für einzuführende Substituenten beeinflussen. So nimmt mit größerem BSt Gehalt die Häufigkeit möglicher Reaktionsorte für die SM-Kreuzkupplung zu, was einen positiven Effekt auf den resultierenden Substitutionsgrad haben sollte. Im Gegenzug nimmt jedoch auch die sterische Hinderung durch benachbarte Reaktionsorte zu, so dass es zu einer abnehmenden Zugänglichkeit dieser kommen kann (Abb.36).

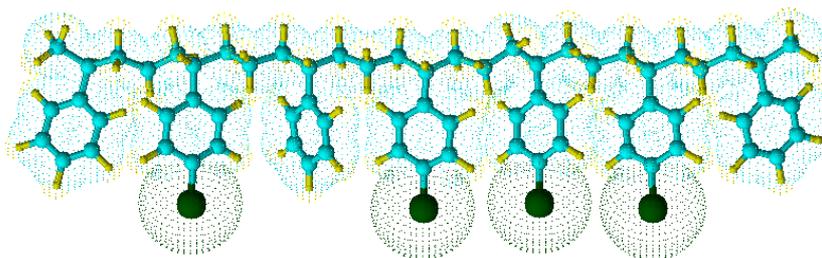


Abb. 36: 3D Model für ein P(St-co-BSt) Polymersegment mit alternierenden St und BSt, sowie benachbarten BSt Einheiten

Zudem ist die Substitution einzelner Atome gegen ganze Moleküle bzw. Molekül-

gruppen mit einer deutlichen Zunahme des benötigten Volumens verbunden. Die notwendigen sterischen Voraussetzungen sind von der Strukturordnung im Polymer (Taktizität, Konformation und Konstitution) vorgegeben, so dass der Erfolg der SM-Kreuzkupplung nicht uneingeschränkt garantiert ist. Ebenso sind durch die Knäuelstruktur der Polymere nicht zwangsläufig alle reaktiven Zentren zugänglich und eine vollständige Umsetzung nicht in jedem Fall gegeben [13, 25]. Aus diesem Grund wird die Umsetzung der Boronsäuren mittels polymeranaloger Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungsreaktion in einer Parameterstudie behandelt.

Für die polymeranaloge Umsetzung wurde das $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{HP}(t\text{-Bu})_3\text{BF}_4$ Katalysatorsystem im Molverhältnis 1/1,2 in Kombination mit Kaliumfluorid (KF) als Base ausgewählt. Dieses weist ähnlich dem Katalysatorsystem zur Herstellung der Boronsäuren für unreaktive Arylchloride bei milden Reaktionsbedingungen eine hohe Effizienz auf [255]. Mit diesem System sollen möglichst hohe Umsätze erzielt werden, um den Einfluss der Strukturordnung von ataktischen Polymeren auf den Erfolg von polymeranalogen SM-Kreuzkupplungen bewerten zu können.

4.3.4 Parametereinfluss auf die polymeranaloge Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden Parametervariationen durchgeführt, um eine Optimierung der Reaktionsbedingungen vornehmen zu können, auf deren Grundlage später größere Mengen an Polymeren für die Herstellung von Nanokompositen dargestellt werden. Die polymeranaloge SM-Kreuzkupplungen mit den verwendeten Boronsäuren sind in Abbildung 37 schematisch dargestellt.

Hierbei handelt es sich, mit Ausnahme von 3-Thienylboronsäure, um sterisch anspruchsvolle Moleküle, was anhand der angegebenen molaren Volumen (V_m) der Boronsäuren ersichtlich ist. Ebenso sind die prozentualen Massenanteile der Schwefelatome (S) an den Boronsäuren angegeben.

Mit der Parametervariation wurde der Einfluss der Reaktionstemperatur (25°C, 50°C und 80°C), der Reaktionszeit (2h, 5h und 24h) und des Wassergehalts (0 ml - 1,1 ml) auf den Syntheseumsatz systematisch untersucht. Diese Parametervariation erfolgte in drei Stufen, wobei zunächst für die monofunktionellen Boronsäuren eine Variation des Wassergehalts im Reaktionsgemisch und der Reaktionszeit bei Raumtemperatur durchgeführt wurde. Diese war erforderlich, da in Vorversuchen für die Umsetzung mit 1-Thianthrenboronsäure bei niedrigem Wassergehalt eine Vergelung und Ausfällung des Polymers im Reaktionsgemisch beobachtet wurde.

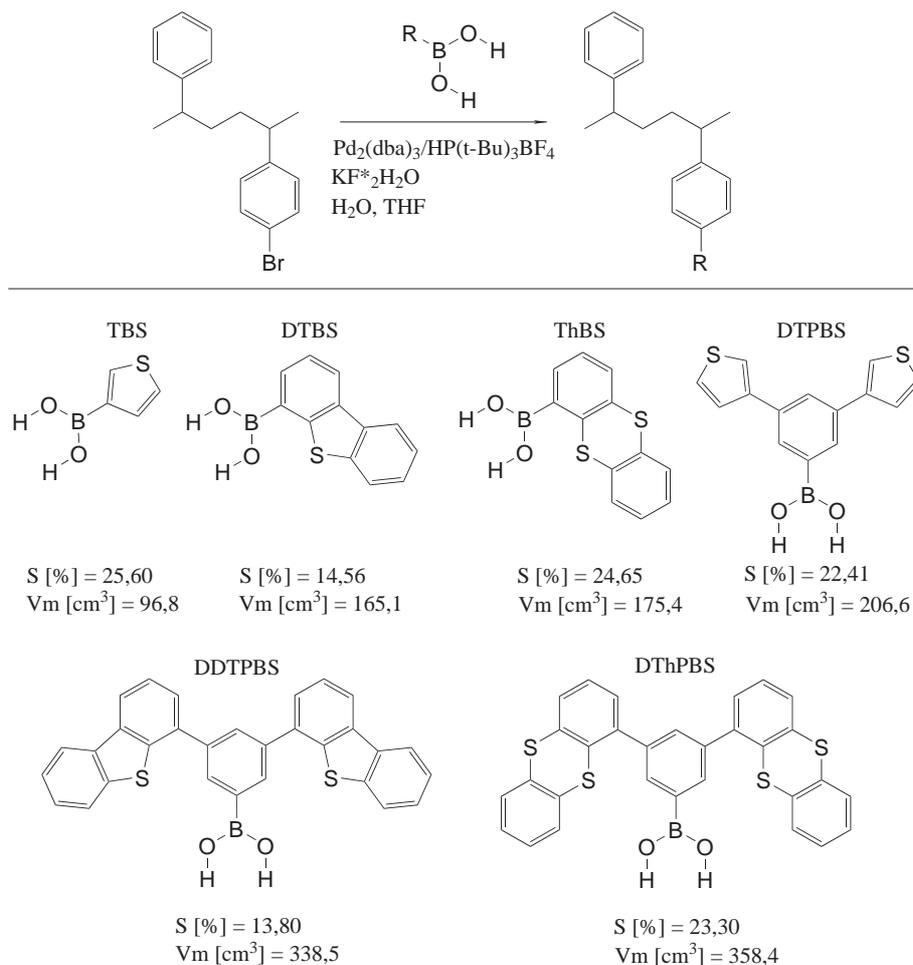


Abb. 37: Polymeranaloge Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung an Poly(styrol-co-*para*-bromstyrol) mit verwendeten schwefelhaltigen Boronsäuren

Im zweiten Schritt erfolgte für alle monofunktionellen Boronsäuren eine Variation der Reaktionstemperatur und -zeit mit den zuvor bestimmtem optimalen Wassergehalt. Dies diente der Bestimmung der effizientesten Reaktionstemperatur.

Im dritten Schritt wurden diese Parameter für die Umsetzung der bifunktionellen Boronsäuren (DTPBS, DDTPBS und DThPBS) verwendet, wobei eine erneute Variation der Reaktionszeit durchgeführt wurde.

Wie bereits aus der Charakterisierung der Polymerbasis P(St-co-BSt) mit einem eingesetzten Molverhältnis von 50/50 bekannt (Tab. 6), besitzt diese einen Anteil an substituierbaren Bromatomen von 55,3 %, so dass die im Folgenden angegebenen Substitutionsgrade auf diesen Wert bezogen werden.

Der Nachweis der erfolgreich durchgeführten Umsetzung und der hergestellten Polymerstruktur erfolgte mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie, Elementaranalyse und Gelpermeationschromatographie (GPC). Für die erfolgreiche polymeranaloge Umsetzung liegen in den $^1\text{H-NMR}$ Spektren zusätzliche aromatische Protonensignale im Bereich $\delta > 7,28$ ppm vor, wie am Beispiel von Poly(styrol-co-*para*-bromstyrol-co-*para*-(3-thienyl)styrol) (Abb. 38) gezeigt wird.

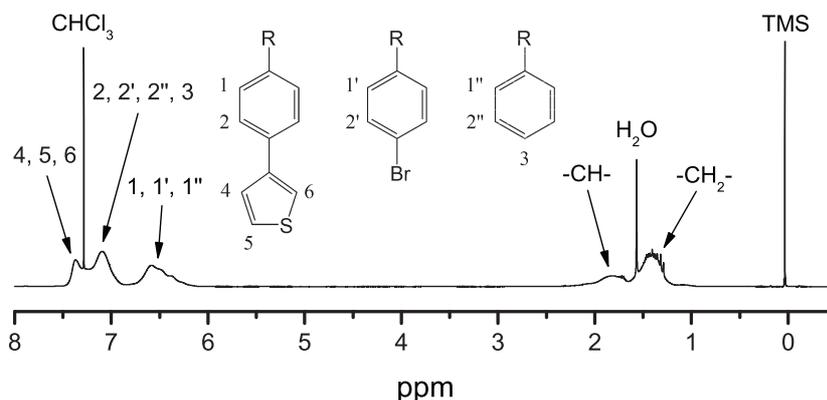


Abb. 38: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum für Poly(styrol-co-*para*-bromstyrol-co-*para*-(3-thienyl)styrol) in Chloroform- d_1

Die hergestellten ataktischen Proben weisen eine deutliche Signalverbreiterung und -überlagerung auf, welche bereits im Rahmen der Copolymersynthese diskutiert wurde (Kap. 4.2.2). Aufgrund dieser Signalüberlagerung sind die bestimmten Integralverhältnisse der Signale fehlerbehaftet ($\approx \pm 10\%$), so dass zur Bestimmung des Substitutionsgrades ausschließlich die Werte der Elementaranalyse ($\approx \pm 1,5\%$) verwendet wurden. Zum Nachweis der hergestellten Produkte sind in Kapitel 6.5 die Protonensignale der umgesetzten Copolymere dokumentiert.

Mit Hilfe der Elementaranalyse wurde der Einbau von Schwefel anstelle von Brom in die hergestellten Polymere belegt und darüber hinaus der quantitative Anteil der Elemente (Br, S, C und H) an den hergestellten Produkten bestimmt. Aus den erhaltenen Massenanteilen und den entsprechenden Produktstrukturen wurden die Substitutionsgrade ($\text{DS}_{(EA)}$) für die polymeranalogen Umsetzungen berechnet. Eine detaillierte Auflistung der Analyseergebnisse ist im experimentellen Teil der Arbeit (Kap. 6.5) aufgeführt.

Der Nachweis der Umsetzung von P(St-co-BSt) mit den verschiedenen Boronsäuren über GPC erfolgt durch die Molmassenveränderung der Makromoleküle. Bei der GPC liegen die Makromoleküle als solvatisierte Knäule vor, welche über eine

poröse stationäre Phase getrennt werden. Die Trennwirkung wird dabei von der Solvatisierung, den daraus resultierenden hydrodynamischen Volumina der Makromoleküle und der Porengröße der stationären Phase bestimmt. Kleine Moleküle können in kleine Poren diffundieren, wohingegen große Moleküle nicht in diese diffundieren können, so dass diese eine kürzere Verweilzeit über die stationäre Phase besitzen. Durch die zunehmend größeren Substituenten steigen die Volumina der Makromoleküle an, womit ebenfalls höhere hydrodynamische Volumina vorliegen. Damit sinken die Verweilzeiten auf der stationären Phase und es ergeben sich für diese Proben höhere Molekulargewichte. Zudem kann ein zusätzlich gesteigertes Expansionsverhalten durch funktionelle Gruppen vorliegen und somit das hydrodynamische Volumen erhöhen.

Der Anstieg der mittleren Molmasse pro Wiederholungseinheit für eine vollständige Umsetzung von BSt-Einheiten durch SM-Kreuzkupplung ist in Abbildung 39 dargestellt. Diese Molmassen wurden unter Verwendung der Methode der Connectivity Indizes berechnet [208]. Die GPC Ergebnisse basieren auf der Eichung mit Polystyrolstandards, da es sich um eine vergleichende Messmethode handelt. Der systematische Fehler ($\pm 5,7\%$) nimmt dabei mit zunehmender Abweichung von der Struktur und der Molmasse des Polystyrols in unbekanntem Ausmaß zu, wodurch auf die Angabe von Fehlergrenzen für Tabelle 11 verzichtet wurde.

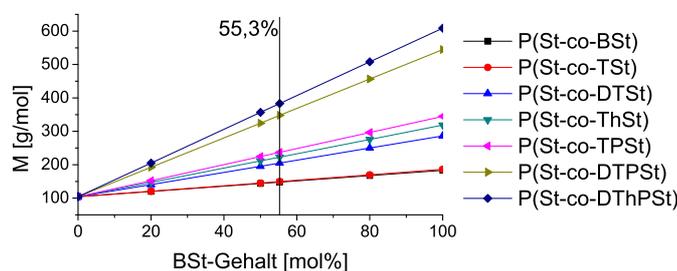


Abb. 39: Berechnete Molmassen der durchschnittlichen Wiederholungseinheiten für eine vollständige Umsetzung von BSt Einheiten durch mono- und bifunktionelle Substituenten im Rahmen der polymeranalogen SM-Kreuzkupplung

Anhand der M_w -Werte für die polymeranaloge Umsetzung von P(St-co-BSt) (Tab. 11), ist für alle Reaktionen ein Anstieg des M_w im Vergleich zum Referenzpolymer zu beobachten, welcher mit dem Einbau von sterisch anspruchsvollen Substituenten zu begründen ist. Zudem sinken für alle Reaktionen die PDI-Werte ab, was

einer zunehmenden Einheitlichkeit aller Makromoleküle in der Probe entspricht. In Kombination der sinkenden PDI-Werte mit den steigenden M_w -Werten scheint eine bevorzugte polymeranaloge Umsetzung an Makromolekülen mit kleinen Molmassen vorzuliegen, wodurch die Molmassenverteilung zunehmend schmaler wird.

Tab. 11: Molmassenverteilung des mittels polymeranaloger Umsetzung funktionalisierten Polymers P(St-co-BSt) mit einem Molverhältnis von 50/50

Polymer	Zeit [min]	Temp. [°C]	M_w [g/mol]	PDI
P(St-co-BSt) ^(a)	360	90	46612	4,28
P(St-co-BSt-co-TSt)	1440	50	58812	2,12
P(St-co-BSt-co-DTSt)	1440	50	74488	2,55
P(St-co-BSt-co-ThSt)	1440	50	140690	3,71
P(St-co-BSt-co-TPSt)	1440	79	60409	2,65
P(St-co-BSt-co-DTPSt)	1440	79	63545	1,73
P(St-co-BSt-co-DThPSt)	1440	79	87285	1,99

^(a) - Referenzpolymer zur polymeranalogen Umsetzung

Aufarbeitung

Mit der von Palladium katalysierten SM-Kreuzkupplung sind große und komplexe Moleküle unter milden Reaktionsbedingungen zugänglich. Dies gilt in erster Linie für die Synthese niedermolekularer Verbindungen, aber ebenso für die polymeranaloge Umwandlung von Makromolekülen. Problematisch für die Durchführung von Palladium katalysierten polymeranalogen Reaktionen sind nach eigenen Beobachtungen weniger die Reaktionsbedingungen, als vielmehr die Aufreinigung der Produkte. So ist diese gerade in Hinsicht auf die spätere Verwendung der Polymere als optische Medien ein wichtiger Aspekt.

Die Verunreinigung mit Resten des Palladiumkatalysators bei der SM-Kreuzkupplung treten aus zwei Gründen auf. Zunächst ist die Bildung von metallischen Pd(0) zu nennen, welches durch die Zersetzung des Palladiumkatalysators in Lösungsmitteln unter der Bildung von Nanopartikel ausfallen kann [256]. Zur Verminderung dieser Zersetzung wurden in dieser Arbeit für den Katalysezyklus bewusst Phosphanliganden ($P(t-Bu_3)$) verwendet, da diese den Palladiumkatalysator effektiv regenerieren und somit die Abscheidung von metallischem Pd(0) vermindern [257].

Zudem erfolgt mit den Makromolekülen die Bildung von Palladiumorganen, da Übergangsmetalle durch die Bildung von π -Komplexen mit konjugierten und aromatischen Strukturen koordinieren [258]. Diese Strukturen liegen in geringem Umfang in allen hergestellten Polymeren vor.

Für niedermolekulare Verbindungen ist die Isolierung Pd-freier Produkte durch die gängigen Reinigungsmethoden ohne Komplikationen durchführbar, während für Polymere Methoden wie Destillation, Kristallisation oder Säulenchromatographie nicht oder nur stark begrenzt anwendbar sind. Gleiches gilt für die Aufreinigung mittels Soxhlet-Extraktion, wie sie für vernetzte Polythiophene berichtet wurden [135]. Diese Methode ist nur hilfreich, wenn die vorliegenden Palladiumverbindungen in organischen Lösemitteln löslich sind. Eine Löslichkeit für metallisches Palladium liegt jedoch in HCl, Königswasser oder Salpetersäure vor [258], welche jedoch das Polymer zersetzen würden.

Aufgrund der Menge an hergestellten Proben erfolgt im Folgenden die Diskussion der Aufreinigungsschritte am Beispiel von Poly(styrol-co-*para*-bromstyrol-co-*para*-(3-thienyl)styrol) (P(St-co-BSt-TSt)). Die Aufreinigung der Proben erfolgte in drei Stufen. Nach der Synthese des Polymers und zweimaliger Umfällung in THF/Methanol-Gemischen konnten mittels FT-IR Spektroskopie keine Reste von $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ im Polymer nachgewiesen werden. Die Abwesenheit von $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ im Polymer ist durch die fehlende $\nu(\text{C}=\text{O})$ Bande nachweisbar, welche bei koordinierten Dibenzylidenaceton mit Palladium vorhanden ist [256]. Diese Bande war für keines der hergestellten Polymere im IR-Spektrum auffindbar.

Der Nachweis des im Polymer vorliegenden Palladiums erfolgte mittels Elementaranalyse (Messgenauigkeit von ± 10 ppm). So konnte nach der Umfällung ein Palladiumgehalt von 2350 ppm (mg/kg) festgestellt werden, was einer Menge von 2,35 mg Palladium pro 1 g Copolymer entspricht. Eingesetzt wurde für die polymeranaloge Umsetzung eine Katalysatormenge von 52 mg, woraus sich ein theoretischer Gehalt von 4,377 mg Palladium pro 1 g Copolymer ergibt.

Bei der Suzuki-Miyaura Polykondensation zur Herstellung von elektrisch leitenden Polymeren ist die Verunreinigung mit Palladium ebenfalls ein bekanntes Problem, da Reste die elektrischen Eigenschaften stark beeinflussen können [259]. Eine erfolgreich erprobte Technik ist dabei die Aufreinigung mit niedermolekularen Molekülen, welche aufgrund ihrer Struktur als π -Elektronendonatoren wirken. Diese können mit Palladium koordinative Bindungen bilden und als lösliche Komplexe abgetrennt werden, wie es beispielsweise für die Aufreinigung von Poly(alkylthiophen) mit *N,N*-Diethylphenylazothioformamid berichtet wurde. Dabei

erfolgt die Bildung eines in Methanol löslichen Komplexes, der bei der Fällung entfernt wurde. So konnte der Palladiumgehalt von 4073 ppm auf $<0,1$ ppm reduziert werden [259].

Für eine Aufreinigung der hergestellten Polymere nach dieser Methode wurden sowohl *N,N*-Diethylphenylazothioformamid (DPAF) als auch Tetramethylthiuramdisulfid (TMTD) (Abb. 40) in einem zehnfachen Überschuß zum eingesetzten Pd-Kat erprobt.

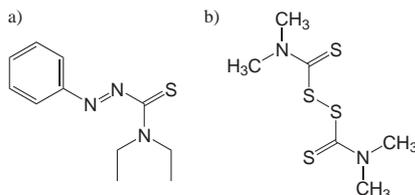


Abb. 40: Für die Entfernung von Palladium verwendetes a) DPAF und b) TMTD als Liganden

Unter den in Kapitel 6.5 angegebenen Bedingungen konnte für die gleiche Ausgangsprobe mit DPAF eine Reduzierung des Pd-Gehalts auf 1980 ppm und mit TMTD auf 1950 ppm erzielt werden. Die Komplexierung von Palladiumresten konnte durch den Farbumschlag des Überstandes von leicht gelblich-beige zu grün bei TMTD und orange zu stark gelb bei DPAF nach der Zugabe von Pd-enthaltenden Polymer beobachtet werden (Abb. 41). Eine Reduzierung auf <1 ppm konnte selbst durch Variation der Reaktionszeit nicht erzielt werden.

Beim Lösen des Polymers in THF wurde die Anwesenheit von schwarzem flockenartigen Feststoff beobachtet, der mittels Spritzenvorfilter (Porengröße von $0,2 \mu\text{m}$) weiter abgetrennt wurde, so dass der Pd-Gehalt auf 971 ppm gesenkt werden konnte.

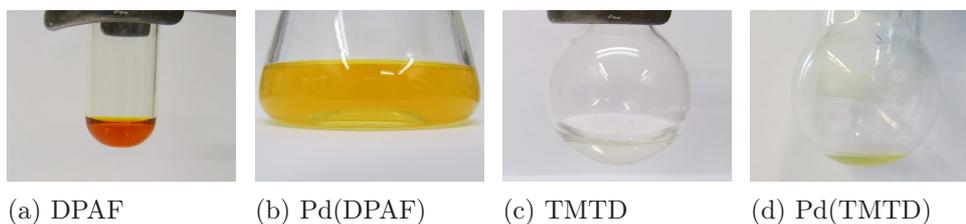


Abb. 41: Farbumschläge der Reaktionslösungen durch Aufreinigung der Polymerproben mit DPAF a) vor und b) nach der Reaktion sowie für TMTD c) vor und d) nach der Reaktion in THF

In den ^1H -NMR Spektren konnten für die hergestellten Boronsäuren keine zusätzlichen Signale detektiert werden, welche auf eine Komplexierung mit Palladium hindeuten. Aufgrund der verbreiterten Signalstruktur ist für die hergestellten Polymere eine Identifizierung der Komplexierung durch zusätzliche Signale nicht möglich (Abb. 38).

Eine vollständige Entfernung der Palladiumreste konnte für die hergestellten Polymere nicht erzielt werden. Alle hergestellten Proben wurden im Folgenden zur Minimierung des Pd-Gehalts mit TMTD aufgearbeitet und gefiltert.

Verunreinigungen durch Pd-Reste sind für die Bestimmung der optischen Eigenschaften problematisch, da sie als Nanopartikel zusätzlich Streuzentren bilden, Licht absorbieren und die Transmissionsmessungen zur Bestimmung des Brechungsindex beeinflussen, so dass ein unbekannter inkrementeller Beitrag den Brechungsindex verfälschen kann. Bei der Bestimmung der Brechungsindizes (Kap. 4.4) von Polymeren wird auf diese Problematik eingegangen und die möglichen Fehler diskutiert.

Variation des Wassergehalts

Für die Verwendung des Katalysatorsystems $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{P}(t\text{-Bu})_3$ in Verbindung mit Kaliumfluorid als Base wird in der Literatur die Abhängigkeit der Reaktionseffizienz vom Wassergehalt im Reaktionsgemisch beschrieben. Dabei wird eine Steigerung der Effizienz durch Zugabe kleinerer Mengen an Wasser [260] bzw. der Verwendung von $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ beobachtet [261], wofür eine bessere Löslichkeit des Kaliumfluorids und damit verbunden eine erleichterte Bildung der Borate angenommen wird [260].

Neben der Effizienz der polymeranalogen Umsetzung ist der Wassergehalt für die Polymere noch in Hinsicht auf deren Löslichkeit von Bedeutung. Für eine bestmögliche Zugänglichkeit der reaktiven Zentren muss eine vollständige Solvatisierung der Kettensegmente vorliegen, so dass zu hohe Wassergehalte für eine bestmögliche Umsetzung nachteilig sein und im Extremfall zum Ausfällen von Polymeren führen können.

Unter Berücksichtigung dieser Arbeitshypothese wurde der Einfluss des Wassergehaltes auf die polymeranalogue Umsetzung von $\text{P}(\text{St-co-BSt})$ untersucht. Die Ergebnisse zur Parametervariation des Wassergehalts sind in Abbildung 42 aufgelistet. Für die Versuche mit Thianthrenboronsäure konnte ohne zusätzliche Zugabe von H_2O , aber unter der Verwendung von $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ein teilweises Ausfällen von gelartigem Polymer beobachtet werden. Trotz wässriger Aufarbeitung lag keine

Löslichkeit für dieses Produkt vor, für welches nach 120 min ein DS von 0,52 und nach 300 min von 0,55 bestimmt wurde.

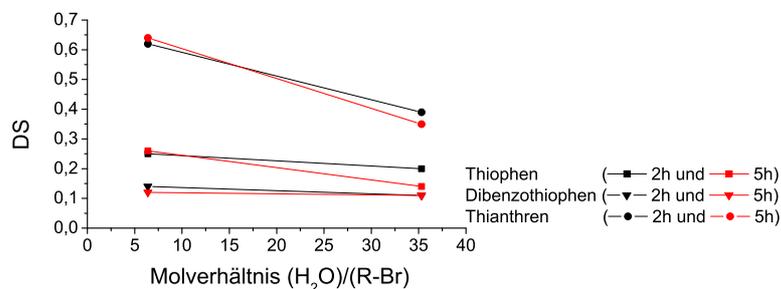


Abb. 42: Abhängigkeit des Substitutionsgrades der monofunktionellen Boronsäuren vom Wassergehalt bei 25°C

Für die selbe Reaktionen mit Zugabe von 0,011 mol H₂O (H₂O/R-Br=6,4) zum Dihydrat wurde ebenfalls ein teilweises Ausfällen von Polymer beobachtet, welches jedoch nach wässriger Aufarbeitung eine vollständige Löslichkeit zeigte. Der DS steigt dabei zunächst auf 0,62 (120 min) bzw. 0,64 (300 min) an, bevor für eine weitere Steigerungen des Wassergehalts bei kurzen Reaktionszeiten eine deutliche Abnahme des Substitutionsgrades (DS) zu beobachten ist. Ein weiteres Ausfällen von Polymeren während der Reaktionszeit konnte nicht beobachtet werden.

Für die Umsetzung von 1-Thianthrenboronsäure stellt das Wasser-Polymerverhältnis von 9,8 die optimale Reaktionsbedingung dar, um hohe DS zu erzielen, ohne dass das Polymer ausfällt. Für die Umsetzung mit den übrigen monofunktionellen Boronsäuren konnten keine Vergelungseffekte beobachtet werden, wobei für diese Boronsäuren ebenso mit deutlicher Zunahme des Wassergehalts eine Abnahme des DS beobachtet wird.

In Abhängigkeit der verwendeten Substituenten sind deutliche Unterschiede der DS zu beobachten, welche für gleiche Reaktionsbedingungen in der Reihe Thianthren>Thiophen>Dibenzothiophen sinken. Mögliche Erklärungen für diese Einbaugeschwindigkeiten der Substituenten können sowohl die Volumina der Substituenten, als auch der Gehalt an Schwefelatomen bzw. an freien Elektronenpaaren sein. Für Thiophenboronsäure kann aufgrund des kleineren Volumens eine leichtere Zugänglichkeit der Reaktionsorte angenommen werden. Für die freien Elektronenpaare des Schwefels können dagegen höhere Wechselwirkungen mit Wasser bzw.

dem darin gelösten KF vermutet werden, wodurch die Bildung der Borate erleichtert sein könnte [260].

Diese Unterschiede werden im Folgenden Abschnitt unabhängig vom Wassergehalt näher betrachtet. Dabei werden für die weiteren Parametervariationen zur Herstellung vergleichbarer Polymere mit möglichst hohen DS konstante Wasser-Polymerverhältnisse von 9,8 verwendet.

Variation der Reaktionstemperatur und -zeit bei monofunktionellen Boronsäuren

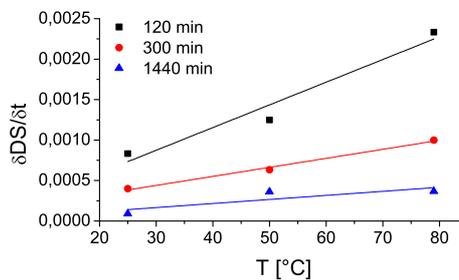
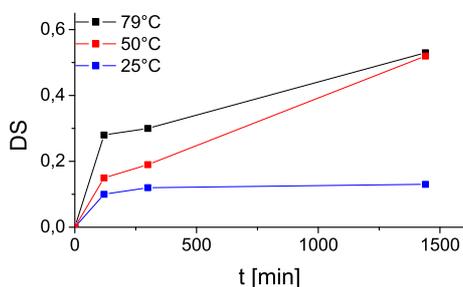
Zur Realisierung möglichst hoher DS werden im Folgenden Abschnitt die Variation der Reaktionstemperatur und -zeit diskutiert. Wie bereits erwähnt werden bei niedermolekularen SM-Kreuzkupplungen für die Verwendung des Katalysatorsystems $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{P}(t\text{-Bu})_3$ bei milden Reaktionsbedingungen (25°C) und kurzen Reaktionszeiten (5h) hohe Umsätze berichtet [129, 262].

Wie aus den Ergebnissen zur Variation des Wassergehalts folgt, ist dies nicht zwangsläufig auf makromolekulare Verbindungen übertragbar, so dass eine Variation der Reaktionstemperatur und -zeit notwendig ist, um die weiteren Reaktionsbedingungen für hohe DS festzulegen. Die Reaktionen wurden in THF durchgeführt, wobei 79°C der Siedepunkt des Lösemittels und somit die maximale Reaktionstemperatur für diese Bedingungen ist.

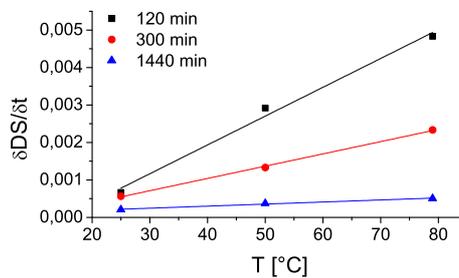
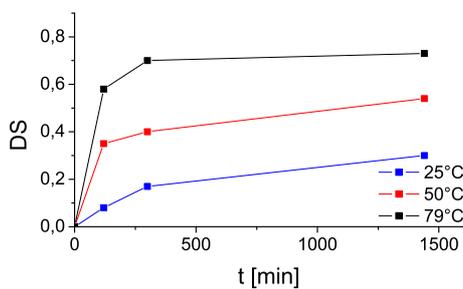
Die Ergebnisse dieser Parametervariation sind in Abbildung 43 (Linke Spalte) aufgetragen. Anhand dieser ist ein erwartungsgemäßer Anstieg der DS mit zunehmender Reaktionszeit sowie mit steigender Temperatur zu beobachten. Die Variation der DS zwischen den einzelnen Boronsäuren zeigt dabei ähnliche Kurvenverläufe, welche bei genauer Betrachtung der Abhängigkeit von Temperatur und Zeit jedoch deutliche Unterschiede zeigen.

So fällt auf, dass für die Verwendung von Thiophen-3-ylboronsäure bei den jeweiligen Reaktionszeiten die niedrigsten DS vorliegen, welche einen maximalen Wert von 0,53 nicht übersteigen. Dies ist insofern überraschend, da es sich bei diesem Molekül unter den verwendeten Boronsäuren um das sterisch anspruchloseste handelt und somit die höchsten DS erwartet wurden. Mit steigender Temperatur findet eine deutliche Zunahme der DS statt, welcher bei 25°C und 50°C einen Wert von 0,52 und 0,53 erreicht. Hier könnte es zur Ausbildung eines Plateaus kommen, wie es für die übrigen monofunktionellen Boronsäuren ebenfalls beobachtet wird.

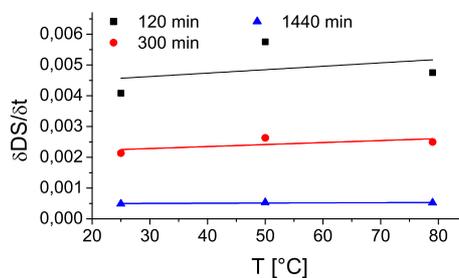
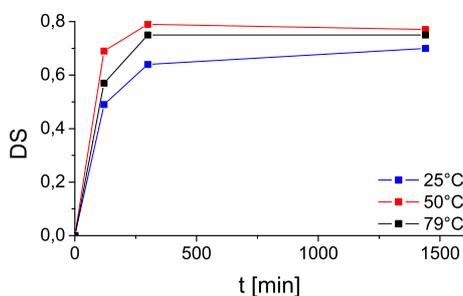
Im Vergleich dazu ist für Dibenzothiophen-4-ylboronsäure der stärkste Anstieg



(a) Thiophen



(b) Dibenzothiophen



(c) Thianthren

Abb. 43: Abhängigkeit des Substitutionsgrades von der Reaktionstemperatur und -zeit bei der Umsetzung von monofunktionellen Boronsäuren (Linke Spalte), sowie die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur (Rechte Spalte)

des DS mit Steigerung der Temperatur nach 2h Reaktionszeit beobachtbar. Dieser steigt mit zunehmender Reaktionszeit auf einen scheinbar maximalen DS von 0,73, wobei es bei 79°C zur Ausbildung eines Plateaus kommt. Im Gegensatz zum Thiophensubstituenten liegt bei 25°C ein deutlicher Anstieg des DS für $t > 300$ min vor.

Für die Umsetzung mit Thianthren-1-ylboronsäure sind die höchsten DS bei niedrigen Temperaturen und höchsten Reaktionszeiten zu verzeichnen. Ebenso steigt mit steigender Temperatur der scheinbar maximale DS viel schneller an, als bei allen anderen Boronsäuren. Der maximale DS bildet bei 0,75 - 0,77 ein Plateau, welches scheinbar die maximale Menge an umsetzbaren Br-Atomen darstellt.

Zusätzlich ist die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Reaktionstemperatur aufgetragen (Abb. 43, Rechte Spalte). Dabei liegen für die jeweiligen Temperaturen bei Thianthren die höchsten Reaktionsgeschwindigkeiten vor, gefolgt von Dibenzothiophen und Thiophen.

Ein deutliches Unterscheidungsmerkmal stellt dabei das Zusammenspiel zwischen Reaktionszeit und -temperatur dar. Für Thianthren ist mit zunehmender Temperatur ein nahezu konstanter Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit zu verzeichnen, welcher das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit für die jeweiligen Reaktionszeiten und -temperaturen anzeigt. Für Dibenzothiophen und Thiophen liegt dagegen eine deutliche Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Reaktionszeit und ein Kurvenanstieg von nahezu Null erst bei einer Reaktionszeit von 1440 min vor. Diese Unterschiede zeigen für die polymeranaloge Umsetzung eine deutlich höhere Reaktivität der Thianthrenboronsäure gegenüber den weiteren Boronsäuren, welche in der Reihe Thianthren > Dibenzothiophen > Thiophen abnimmt.

Auffällig ist hierbei, dass für die verwendeten Boronsäuren die Polarisierbarkeit ebenfalls in der Reihe Thianthren > Dibenzothiophen > Thiophen abnimmt, was mit den steigenden DS in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und -zeit, sowie mit dem Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeiten einhergeht. Zudem ist für Thianthren die Anzahl an freien Elektronen größer, als für die übrigen Moleküle. Hierbei wird eventuell die Nukleophilie der Boronsäure erhöht, was wie bei der Bildung von negativ geladenen Borat-Ionen, zu einer Erhöhung der Reaktivität der Boronsäure führt [118].

Aufgrund der Reaktionsergebnisse im Rahmen dieser Parametervariation wurden alle weiteren polymeranaloge Umsetzungen bei einer Reaktionstemperatur von 79°C durchgeführt, da für diese Bedingungen die effizientesten Reaktionsbedin-

gungen vorliegen.

Diese Ergebnisse zeigen parallelen zu den polymeranalogen SM-Kreuzkupplungen an Poly((3-brom-4-hexyl)thiophenen). Bei diesen wurden ebenfalls zur Erzielung von maximalen DS hohe Reaktionstemperaturen (80°C) und -zeiten (48h) berichtet, wobei Substitutionsgrade von >0,99 erreicht wurden [136]. Hierbei kam ein Pd(PPh₃)₄ Katalysator in der Gegenwart von Na₂CO₃ zum Einsatz.

In bekannten Arbeiten zur polymeranalogen Umwandlung von bromiertem syndiotaktischen Polystyrol mittels SM-Kreuzkupplung, wurden bisher Bromanteile von 8,5 mol% (bromhaltiger Wiederholungseinheiten) verwendet [115]. Dabei wurde das klassische Katalysatorsystem Pd(PPh₃)₄ mit Cs₂CO₃ als Base verwendet und dabei hohe Umsätze von 98% - 99% erzielt. Die Anzahl an publizierten polymeranalogen SM-Kreuzkupplungen ist jedoch überschaubar und vergleichbare Reaktionsbedingungen für diese Synthesestrategie konnten nicht gefunden werden. Mit dem in dieser Arbeit verwendeten Katalysatorsystem aus Pd₂(dba)₃/P(*t*-Bu)₃ mit KF als Base und ataktischem P(St-co-BSt) mit einem Gehalt von 55,3 mol% *para*-Bromstyrol Wiederholungseinheiten konnten trotz der niedrigeren Substitutionsgrade deutlich größere Mengen an Substituenten eingebaut und Bromatomen umgesetzt werden.

Variation der Reaktionstemperatur und -zeit bei bifunktionellen Boronsäuren

Mit der Einführung von brechungsindexsteigernden Substituenten anstelle von Atomen in die Polymerstruktur ist ein entsprechender Platzbedarf verbunden. Dieser kann bei der polymeranalogen Reaktionsführung aufgrund von sterischer Hinderung zu einer unvollständigen Umsetzung der reaktiven Zentren führen, wie es bei der SM-Kreuzkupplung von monofunktionellen Boronsäuren bereits beobachtet wurde.

Mit der Einführung der in Kapitel 4.3.1 beschriebenen bifunktionellen Boronsäuren wird dieser Platzbedarf, aufgrund der ausgedehnten aromatischen Strukturen, vergrößert (Abb. 37). So liegen für die bifunktionellen Boronsäuren doppelt so große molekulare Volumen vor, wie für die monofunktionellen. Im Gegensatz zu den monofunktionellen Boronsäuren mit nur einer Rotationsachse um die C-B-Bindung, besitzen die bifunktionellen Boronsäuren drei Rotationsachsen, welche trotz des größeren Platzbedarfs eine entsprechende Flexibilität ermöglichen. Somit können diese während der polymeranalogen Reaktion flexibler auf die räumliche Situation im Makromolekül reagieren und im Idealfall so den zusätzlichen Platzbedarf in Teilen kompensieren.

Mit diesen Voraussetzungen wurden die polymeranalogen SM-Kreuzkupplungen dieser Moleküle durchgeführt, wobei die in den ersten beiden Schritten als optimal ermittelten Reaktionsbedingungen verwendet wurden. Die Ergebnisse zur Umsetzung der bifunktionellen Boronsäuren sind in Abbildung 44 aufgetragen.

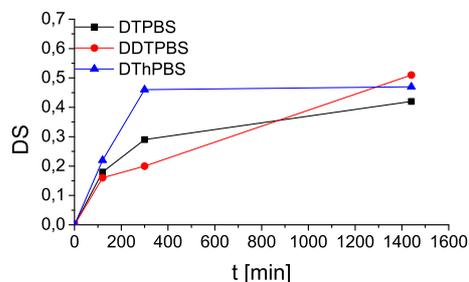


Abb. 44: Abhängigkeit des Substitutionsgrades der bifunktionellen Boronsäuren von der Reaktionszeit bei 79°C

Für die polymeranaloge Umsetzung mit den drei Boronsäurederivaten DTPBS, DTPBS und DThPBS wurden deutliche Anstiege des Substitutionsgrades erreicht, wobei die Boronsäure mit Thianthrensubstituenten erneut die höchste Reaktionsgeschwindigkeit aufweist. Diese besitzt mit $V_m=358,4 \text{ cm}^3$ das größte molekulare Volumen aller verwendeten Boronsäuren. Hier scheint nach bereits 6h der nahezu maximale Substitutionsgrad erreicht zu werden. Anders als bei den monofunktionellen Boronsäuren zeigt das Dibenzothiophenderivat die niedrigste Reaktionsgeschwindigkeit, dafür jedoch die höchsten Substitutionsgrade mit 51%. Das Thiophenderivat erreicht als bifunktionelle Boronsäure nahezu die gleichen Substitutionsgrade wie sein monofunktionelles Pendant.

Unter Berücksichtigung des deutlich höheren Platzbedarfs der Substituenten sind diese hohen Substitutionsgrade ein beachtliches Ergebnis, wie sie für die polymeranaloge Umsetzung mittels SM-Kreuzkupplung in der Literatur bisher nicht berichtet wurden.

Einfluss auf molekulare Eigenschaften

Die Untersuchungen des Umsatzes, der bei der polymeranalogen SM-Kreuzkupplung von P(St-co-BSt) mit einem Molverhältnis von 44,7/55,3 erreicht wird, zeigt, dass bis zu 75% der Bromsubstituenten mit monofunktionellen Boronsäuren umgesetzt werden konnten. Somit liegen $\approx 41\%$ aller Wiederholungseinheiten mit den durch-

aus voluminösen schwefelhaltigen Substituenten vor.

Beim Einsatz von sterisch anspruchsvolleren bifunktionellen Boronsäuren, wie DT-PBS, DDTPBS, DThPBS, lässt sich die Hälfte aller Bromatome substituieren, wodurch der Gesamtanteil der schwefelhaltigen Substituenten immer noch bei $\approx 25\%$ liegt.

Unter den verwendeten Reaktionsbedingungen konnten an einem ataktischen Copolymer somit deutlich mehr funktionelle Gruppen mit Hilfe von SM-Kreuzkupplung eingeführt werden, als an einem entsprechenden syndiotaktischen Copolymer bereits gezeigt wurde [115]. Allerdings wurde eine vollständige Substitution der reaktiven Bromatome, wie sie an Polythiophenen durchgeführt wurde [136], nicht erzielt.

Die Verwendung der Copolymerisation von halogenierten Monomeren anstelle der Bromierung eines unhalogenierten Homopolymers zur anschließenden polymeranalogen Umsetzung hat den Vorteil, dass unerwünschte Nebenreaktionen, wie sie im Bromierungsschritt stattfinden können, vermieden werden [115]. Hier ist vor allem der Kettenabbau zu nennen, der bei Polystyrol durch die Anwesenheit starker Brønsted- oder Lewissäuren vorliegt. Hierbei findet Protonierung und anschließende Abspaltung von Phenylringen statt, wodurch ein Carbokation gebildet wird, welches Kettenabbau durch Bindungsspaltung in β -Position oder intramolekulare Indanbildung durch Reaktion mit einem benachbarten Phenylring initiieren kann. Durch Copolymerisation und anschließender SM-Kreuzkupplung können somit reproduzierbarere und vergleichbarere Produkte erzeugt werden, welche insbesondere für die Charakterisierung der optischen Eigenschaften von Bedeutung sind.

Mit der Verwendung von verschiedenen sterisch anspruchsvollen und schwefelhaltigen Substituenten konnte gezeigt werden, dass hohe Substitutionsgrade auch für diese voluminösen Gruppen realisierbar sind und diese Synthesestrategie somit für die gezielte Herstellung von anspruchsvollen Funktionspolymeren geeignet ist. Dabei konnte ebenfalls gezeigt werden, dass der Syntheseerfolg nicht ausschließlich vom Platzbedarf der einzuführenden Gruppe bestimmt wird.

Nach erfolgreicher Einstellung des Wasser-Polymerverhältnisses konnten anhand der Analyseergebnisse keine weiteren Nebenreaktionen beobachtet werden, so dass in Kombination mit der Variation der Reaktionstemperatur und -zeit maximale Substitutionsgrade realisiert werden konnten.

Einfluss auf thermische Eigenschaften

Die Symmetrie und ataktische Anordnung der Wiederholungseinheiten ist bei der durchgeführten polymeranalogen Umwandlung am Copolymer vorgegeben und verbleibt somit unverändert. Ebenfalls wurde durch die Reaktionsbedingungen vermieden, dass während der Reaktion eine Vernetzung stattfindet, so dass eine Betrachtung dieser Einflussfaktoren zur Bewertung der thermischen Eigenschaften der durch SM-Kreuzkupplung veränderten Copolymere nicht nötig ist.

Im Folgenden werden ausschließlich die Glasübergangstemperaturen (T_g) der hergestellten Polymere betrachtet, welche, wie bereits in Kapitel 4.2 gezeigt, von der Masse der Substituenten am Polymerrückgrat, sowie polaren Nebervalenzkräften beeinflusst werden. Somit kann durch die in diesen Fällen erhöhte T_g ein indirekter Beleg der erfolgreich durchgeführten polymeranalogen Umwandlung geliefert werden.

Wie anhand der GPC Ergebnisse ersichtlich, wird durch die Einführung von schwefelhaltigen voluminösen Gruppen mittels polymeranaloger Umwandlung in den hergestellten Polymeren ein Anstieg der Molmasse und des Volumens der substituierten Wiederholungseinheiten erzeugt. Für diesen Anstieg der Molmasse (M) der Wiederholungseinheiten (Abb. 39) wird in der Regel ebenfalls ein Anstieg der T_g beobachtet, da eine höhere Masse in einen Bewegungszustand versetzt werden muss, die dem kautschukelastischen Niveau entspricht.

Wird die charakteristische Geschwindigkeit einer translatorischen Bewegung bei einer bestimmten Temperatur mit v angenommen, so wird die notwendige Energie zur Erzeugung dieser charakteristischen Molekülbewegung (v) von der Masse der Moleküle bestimmt. Um vergleichbare Molekülbewegungen bei steigenden Molekülmassen zu erzielen, sind somit höhere Energien notwendig, wodurch sich entsprechend höhere T_g ergeben.

Die Flory-Fox- (Gl. 4.2) und Gordon-Taylor-Beziehung (Gl. 4.3) können verwendet werden, um ein Copolymersystem mit unterschiedlichen Anteilen an Monomersegmenten zu beschreiben. Dafür ist jedoch die Kenntnis der T_g der Homopolymere notwendig, welche nur bedingt vorliegen, da für die substituierten Kettensegmente bisher keine Homopolymere (P(TSt), P(DTSt), P(ThSt), P(TPSt), P(DTPSt) und P(ThPSt)) bekannt sind bzw. in dieser Arbeit hergestellt wurden.

Die Berechnung der T_g der substituierten Homopolymere ist jedoch auf Basis der Gordon-Taylor- bzw. Flory-Fox-Beziehung möglich. Dabei werden die gemessenen T_g -Werte der Copolymere als Berechnungsgrundlage verwendet. So konnte beispielsweise anhand der T_g von P(St-co-BSt-co-TSt) mittels der Gordon-Taylor-

bzw. Flory-Fox-Beziehung eine mittlere T_g für P(TSt) von 145°C bzw. 185°C ermittelt werden. Die Ergebnisse der so durchgeführten Voraussagen der T_g der bisher nicht synthetisierten hypothetischen Polymere sind in Tabelle 12 aufgelistet.

Tab. 12: Extrapolierte T_g -Werte mittels Gordon-Taylor- und Flory-Fox-Beziehung auf Grundlage polymeranalog substituierter Copolymere

Homopolymer	T_g (Gordon-Taylor) [°C]	T_g (Flory-Fox) [°C]
P(TSt)	145,7±28,0	185,2±35,1
P(DTSt)	172,8±40,1	231,1±59,8
P(ThSt)	188,0±0,2	221,0±5,6
P(DTPSt)	144,6±17,3	176,0±5,9
P(DDTPSt)	162,8±22,0	192,2±47,6
P(DThPSt)	158,1±5,7	172,4±1,8

Diese Werte sind jedoch aufgrund der Streuung der Messwerte (DS und T_g) und der Fehlerfortpflanzung fehlerbehaftet. So liegen für die Ergebnisse der Gordon-Taylor- bzw. Flory-Fox-Beziehung mitunter mittlere Fehler von ±40°C bzw. ±60°C vor. Zwischen den Ergebnissen der beiden Berechnungen liegt im Mittel eine Differenz von 34,3°C.

Je nachdem ob eine lineare oder nicht-lineare Abhängigkeit der T_g von der Copolymerzusammensetzung vorliegt, kann zur Beschreibung der Ergebnisse die Gordon-Taylor- oder Flory-Fox-Beziehung verwendet werden. Eine Aussage über die vorliegende Abhängigkeit ist jedoch aufgrund der Messwerte nicht möglich, da es sich um ein System mit drei verschiedenen Monomeren handelt und nur zwei Monomerkonzentrationen variiert wurden, so dass der Einfluss des dritten Monomers unbekannt bleibt.

Die T_g -Werte der substituierten Copolymere sind in den Abbildungen 45 a) - f) dargestellt, wobei die Zunahme der T_g über die Massenabnahme von Bromstyrol im Copolymer aufgetragen ist. Hierbei ist zu beachten, dass die T_g -Werte bei 0 Massenanteilen (ma.%) *para*-Bromstyrol einem Copolymer mit einem Molverhältnis von 44,7 mol% Styroleinheiten entsprechen.

Für alle Copolymere liegt ein deutlicher Anstieg der DS vor, welcher direkt an die Massenabnahme der Bromstyroleinheiten gebunden ist. Mit der Massenabnahme von Bromstyrol ist zudem ein deutlicher Anstieg der T_g zu beobachten, welcher je nach Substituent unterschiedlich stark ausfällt. Für die monofunktionellen Boron-

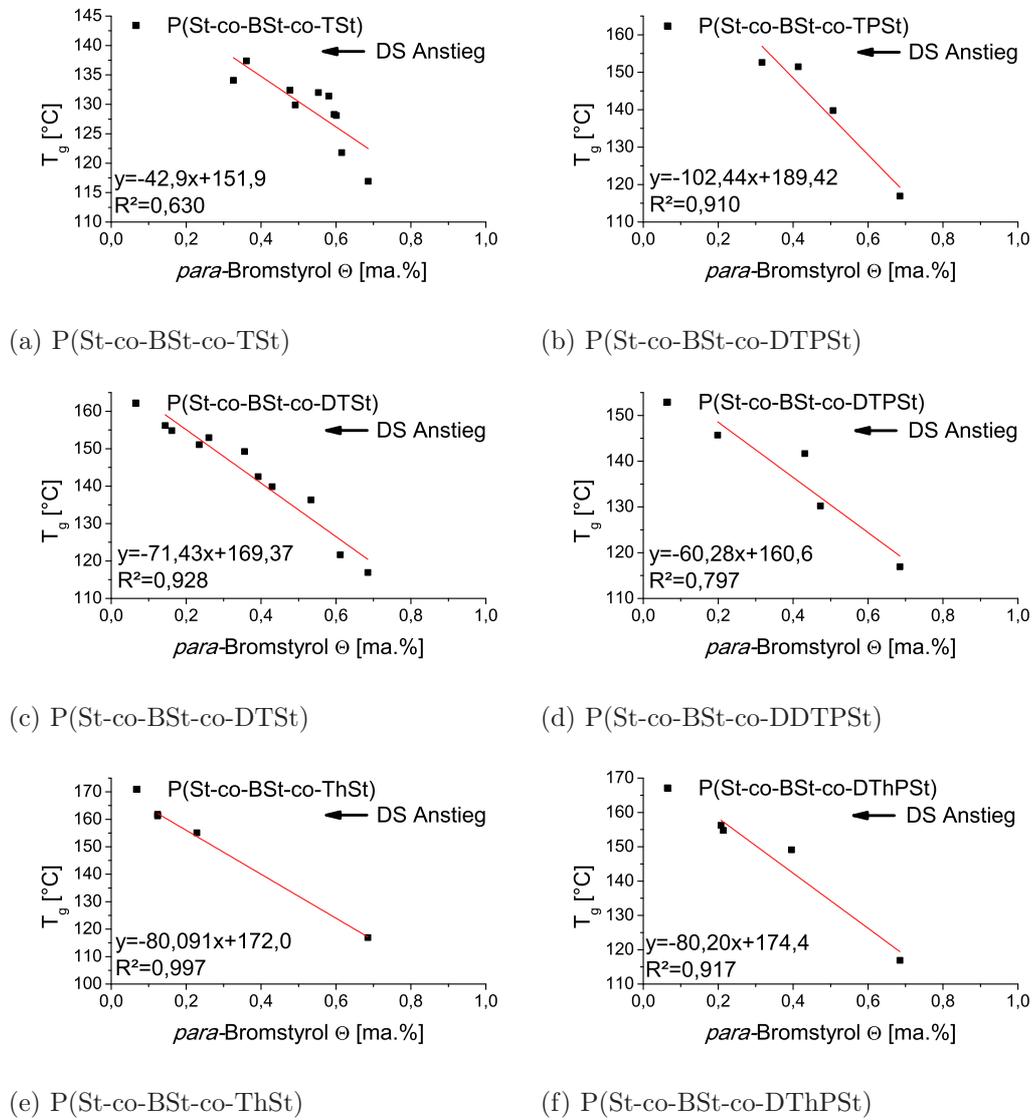


Abb. 45: Glasübergangstemperaturen von polymeranalog umgesetztem P(St-co-BSt)

säuren erfolgt der Anstieg in der Reihe Thiophen<Dibenzothiophen<Thianthren, wohingegen für bifunktionelle Boronsäuren ein Anstieg entsprechend der Reihe Dibenzothiophen<Thianthren<Thiophen vorliegt.

Durch Anfitten der Messpunkte lässt sich somit der extrapolierte T_g -Wert der vollständig substituierten Copolymere ermitteln. Die linearen Regressionen sind in Abbildung 45 dargestellt. Die Ergebnisse für die vollständige Substitution sind in Tabelle 13 aufgetragen. Beim Vergleich dieser Werte mit den berechneten T_g -Werten aus der Gordon-Taylor- und Flory-Fox-Beziehung (Tab.12) fällt die überraschend gute Übereinstimmung der Ergebnisse auf.

Auf die ermittelten T_g -Werte aus den Fitfunktionen lassen sich ebenfalls die Gordon-Taylor- bzw. Flory-Fox-Beziehung anwenden und so hypothetische T_g der Homopolymere ermitteln. Diese Werte sind ebenfalls in Tabelle 13 dargestellt. Dabei zeigt sich, dass die erhaltenen Werte im wesentlichen zwischen den errechneten T_g -Werten aus Tabelle 12 und somit alle Werte in ähnlichen Wertebereichen liegen.

Tab. 13: Extrapolierte T_g -Werte mittels Gordon-Taylor- und Flory-Fox-Beziehung auf Grundlage der verwendeten Fitfunktion

Monomersegment	T_g Copolymer	T_g Homopolymer	
	(Fit) [°C]	(Gordon-Taylor) [°C]	(Flory-Fox) [°C]
TSt	151,9	176,4	202,9
DTSt	169,4	190,5	216,1
ThSt	172,0	191,7	215,4
DTPSt	189,4	211,8	245,9
DDTPSt	160,6	170,3	178,4
DThPSt	174,4	185,0	195,7

Bereits durch die Auftragung der T_g über den Massenanteil (Abb. 45) wird der Einfluss der Molmasse der Substituenten auf die thermischen Eigenschaften der Copolymere deutlich. So steigt die T_g , mit Ausnahme der Copolymere P(St-co-BSt-co-DTPSt) und P(St-co-BSt-co-DThPSt), mit zunehmender Masse und Größe der Substituenten kontinuierlich an.

Dieses Verhalten wird noch deutlicher durch die Auftragung der hypothetischen T_g über die Molmasse der Kettensegmente in Abbildung 46, wobei eine getrennte Auftragung der berechneten T_g aus den Substitutionsgraden (a) (Tab. 12) und der

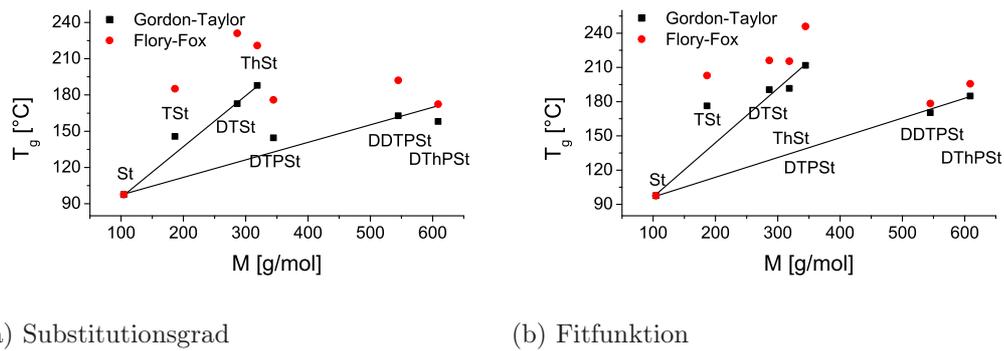


Abb. 46: Abhängigkeit der hypothetischen T_g von der Masse der Monomersegmente

Fitfunktion (b) (Tab. 13) erfolgt.

Die Verwendung des Substitutionsgrades und der Fitfunktion als Berechnungsgrundlage zeigt, dass die Summe der erhaltenen T_g -Werte keine lineare Beziehung der T_g über der Masse bildet. Je nach Berechnungsgrundlage erhält man zwei lineare Beziehungen zur Beschreibung des Verhaltens, so dass die zunächst deutlich abweichend erscheinenden Copolymere P(St-co-BSt-co-DTPSt) und P(St-co-cBSt-co-DThPSt) ebenfalls eine lineare Steigerung zeigen. In Abb. 46 a) kann somit eine Trennung in monofunktionelle und bifunktionelle Styrollderivate vorgenommen werden, wobei für beide Berechnungsgrundlagen die T_g -Werte auf Grundlage der Gordon-Taylor-Beziehung eine größere Übereinstimmung liefern.

Damit wird deutlich, dass mit zunehmendem Volumen und der Masse der Substituenten keine zwangsläufige Steigerung der T_g verbunden ist, da zusätzlich die Orientierung und das Rotationsvolumen der Substituenten zu berücksichtigen ist. So liegt für Thianthren eine nahezu gleichgroße Steigerung der T_g vor, wie für das bifunktionalisierte Pendant (DThP). Für Thianthren liegt dabei eine Anordnung parallel zur Orientierung des Polymerrückgrates vor, wohingegen für DThP die Orientierung senkrecht vom Polymerrückgrat weg erfolgt. Die Steigerung des T_g kann bei Thianthren aufgrund der geringeren Anzahl an Rotationsachsen und somit stärkeren Erhöhung der Kettensteifigkeit und bei DThP durch ein deutlich größeres Volumen und somit einem Anstieg des freien Volumens angenommen werden.

So lassen sich mit geringerem Substitutionsgrad durch größere und schwerere Substituenten die gleichen T_g -Steigerungen erzielen, wie durch hohe Substitutionsgrade mit kleineren und leichteren Substituenten.

Durch die Steigerung der T_g wird der erfolgreiche Einbau der Substituenten in die Polymere nachgewiesen, wodurch eine Variation der thermischen Eigenschaften durch die Einführung der Substituenten erfolgt. Dabei wird die Variation der T_g stärker von der Änderung der Massenanteile der Monomersegmente im Copolymer beeinflusst, als vom eigentlichen Substitutionsgrad.

4.4 Optische Eigenschaften der hergestellten Polymere

Im Folgenden sollen die optischen Eigenschaften, im Besonderen der Brechungsindex (n) und das Absorptionsverhalten (A), der hergestellten Polymere betrachtet werden. Diese Eigenschaften sind sowohl für die Verwendbarkeit der Polymere für optisch aktive Nanokomposite, als auch für die Auswahl von Nanofüllstoffen zur Herstellung von Nanokompositen von Bedeutung.

Durch die beschriebenen Polymersynthesen und polymeranalogen Reaktionen wurde eine Variation der Konstitution erreicht und neue Molekülsegmente in die Polymerstruktur eingeführt. Somit stehen verschiedene Polymersysteme mit deutlich unterschiedlichen Strukturelementen und -anordnungen zur optischen Untersuchung zur Verfügung, die einen möglichst hohen Brechungsindex und eine niedrige Absorption aufweisen sollten.

Die Herstellung von Polymersequenzen mit hohem Brechungsindex auf Basis von Polymeren mit einem niedrigen Brechungsindex bietet die Möglichkeit zur Aufstellung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen, sowie die Nutzung einer breiten Indexvariation und einer gezielten Anpassung der Polymere an existierende und neue anorganische Füllstoffsysteme. Anhand dieser Beziehungen sollen Kompositensysteme mit möglichst niedrigen Streuverlusten, aufgrund von geringen Brechungsindexunterschieden eingestellt werden (Kap. 3.6.1). Das möglichst niedrige Absorptionsverhalten der Polymere ist für ihre Anwendung als Wellenleiter erforderlich, um die Übertragungreichweite in den Polymeren zu maximieren, wobei der Fokus auf dem UV-Vis Bereich liegt.

4.4.1 Brechungsindex

Der Brechungsindex von Polymeren wird durch die Struktur der Segmente bzw. Anordnung der Atome in den Wiederholungseinheiten beeinflusst (Kap. 3.2). Diese Veränderung wurde, wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt, umgesetzt über die

1. Variation von Homopolymeren,

2. Kombination von zwei Monomeren und
3. Polymeranaloge Modifizierung von Homo- oder Copolymeren.

Die Vorgehensweise ist schematisch in Abbildung 47 dargestellt. Dabei wird vorausgesetzt, dass der Brechungsindex der Homopolymere ($n(A)$, $n(A')$, $n(B)$, $n(B')$) mit der Variation des Molekulargewichts ($M_{w-krit}=10000$ g/mol) nur geringfügig verändert wird (Kap. 3.2.1).

Durch die Kombination verschiedener Monomere kann der Brechungsindex variiert werden, wenn diese unterschiedliche Strukturen und somit unterschiedliche Brechungsindizes haben. Die so resultierenden Brechungsindizes ($|AB'|$ und $|A'B|$) zeigen in nullter Näherung ein additives Verhalten, so dass eine lineare Abhängigkeit von den Brechungsindizes der Homopolymere und dem Molverhältnis der Monomere (Gl. 3.17) beobachtet wird. Mit dem Austausch von Monomeren lässt sich dieser Variationsbereich des Brechungsindex verändern ($|AB|$) und so gezielt einstellen. Eine Erhöhung von Brechungsindizes außerhalb dieses Bereichs ist über die Copolymerisation jedoch nicht zu erreichen.

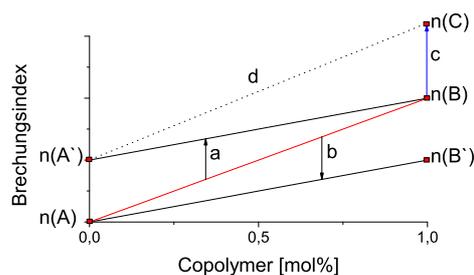


Abb. 47: Schematische Darstellung der Brechungsindexvariation durch die durchgeführten schrittweisen Strukturvariationen

Durch polymeranaloge Reaktionen lassen sich funktionelle Gruppen und ganze Moleküle an bestehende Polymere anbinden, was zu einer deutlichen Veränderung der Struktur der Kettensegmente führt und wiederum signifikante optische Effekte auslösen kann. Dabei werden über vollständige Umsetzung an allen Wiederholungseinheiten neue Homo- bzw. Copolymersysteme erhalten, welche entsprechend der Molekülstruktur hohe Brechungsindizes aufweisen (Kap. 3.2.1).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden diese Synthesestrategien aufeinander aufbauend angewendet, um eine stetige Steigerung der Brechungsindizes der Polymere zu erreichen (Kap. 4.2 und 4.3).

Alle Brechungsindexmessungen erfolgten spektroskopisch an dünnen Schichten, so dass im Folgenden die Brechungsindizes wellenlängenabhängig für die Fraunhoferlinien zur Beschreibung der Dispersion ($\lambda_{F'}=479$ nm, $\lambda_e=546$ nm und $\lambda_{C'}=643$ nm) und zusätzlich für $\lambda=1200$ nm und $\lambda=2000$ nm dargestellt werden. Die Dispersion (v) ist in den Messkurven durch den Anstieg der Brechungsindizes bei niedrigen Wellenlängen zu erkennen. Die Messkurven wurden dabei zwischen 500 nm - 2000 nm angefügt, so dass für diesen Wellenlängenbereich die höchste Genauigkeit der Brechungsindizes vorliegt. Zudem liegen für große Wellenlängen nahezu konstante Brechungsindizes vor. Durch die spektroskopische Bestimmung und die anschließende Anpassung der Messkurve liegt für die Brechungsindizes eine Standardabweichung von $\pm 0,015$ (Δn) vor.

Zur besseren Vergleichbarkeit der den Brechungsindex beeinflussenden Wirkung der einzelnen Molekülsegmente und um zusätzlich Unterschiede aufgrund von Dispersion ausschließen zu können, werden im Folgenden, falls nicht explizit erwähnt, die Brechungsindizes bei $\lambda=2000$ nm angegeben und verglichen. Für monochromatische Anwendungen ist diese Betrachtungsweise ausreichend. Für Anwendungen mit polychromatischem Licht ist zusätzlich das Dispersionsverhalten der Polymere von Interesse, welches in Abschnitt 4.4.2 gesondert betrachtet wird.

Homopolymere

Als Betrachtungsgrundlage dienen die Brechungsindizes der in dieser Arbeit eingesetzten Monomere (Abb. 18). Alle hergestellten Homo- und Copolymere setzen sich aus diesen Struktureinheiten zusammen.

Die Brechungsindizes der Monomere sind in Abbildung 48 in dem für Polymere relevanten Bereich dargestellt. Die unterste Grenze für polymere Brechungsindizes wird mit $n=1,29$ angenommen und beruht auf Berechnungen mit Hilfe der Lorenz-Lorentz-Gleichung [79]. Hierbei handelt es sich um vollständig fluorierte und amorphe Polyalkyle wie das Poly(tetrafluorethylen) mit $n=1,293$. In der Literatur wird die obere Grenze für $n=1,80$ angegeben, die für besonders polare Struktureinheiten wie Schwefel enthaltende Imide [263] oder halogenierte Carbazole [81] gilt. Steigerungen des Brechungsindex oberhalb dieses Wertes sind durch Einmischen von hochbrechenden anorganischen Nanopartikeln erreichbar oder durch Orientierung von Polymerketten, die Doppelbrechung aufweisen [90]. Die hier verwendeten Monomere sollten aufgrund ihrer Brechungsindizes einen theoretischen Brechungsindexbereich von 1,414 (MMA) bis 1,707 (PBMA) abdecken, der über 57,5% des bisher bekannten Variationsbereichs darstellt.

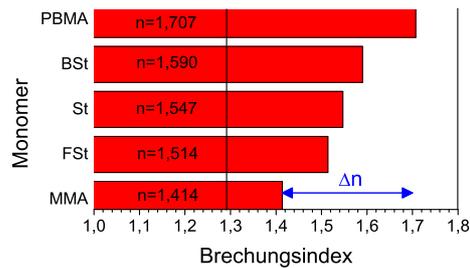


Abb. 48: Auftragung von Brechungsindizes der verwendeten Monomere bei 25°C und $\lambda=589$ nm gemessen mit dem Abbe Refraktometer

Auf eine Überprüfung der Brechungsindizes (Herstellerangaben) wurde aufgrund der fehlenden Möglichkeit zur Probenpräparation für wellenlängenabhängige Messungen von Flüssigkeiten verzichtet. Eine Besonderheit bildet PBMA, da der angegebene Wert auf theoretischen Berechnungen des Brechungsindex beruht und den erwarteten Brechungsindex des Polymers darstellt [54, 76], der ebenso vom Hersteller angegeben wird. Da PBMA als Pulver vorliegt und erst bei 139°C - 141 °C schmilzt, konnte eine alternative Messung mittels Abbe Refraktometer, welche nur für flüssige Monomere zugänglich ist, nicht durchgeführt werden.

Die Homopolymere weisen im Vergleich zu den Monomeren einen veränderten Brechungsindex auf, welcher durch die Abwesenheit der Doppelbindung, aber auch durch die geänderte Molekülstruktur, Molmasse und Dichte bedingt ist (Kap. 3.2.1).

Der Einfluss der Verknüpfung der Monomereinheiten zu Ketten unterschiedlicher Länge geht aus dem direkten Vergleich der Brechungsindizes der Monomere ($\lambda=589$ nm) mit den hergestellten Homopolymeren hervor (Abb. 49). Anhand der Referenzwerte der ausgewählten Monomere wird deutlich, dass aufgrund des Anstiegs der Molmasse und der Veränderung der Molekülstruktur durch C-C Bindungsknüpfung bei der Polymerisation, mit Ausnahme von PBMA, deutliche Anstiege der Brechungsindizes zu verzeichnen sind. Bei dem Vergleich der Molekulargewichte und den Brechungsindexunterschieden von Monomer und Homopolymer wird zudem deutlich, dass die Steigerungsraten der Brechungsindizes, aufgrund der Polymerisation, strukturabhängig, systemspezifisch und somit nicht übertragbar sind. So liegt für P(St) ein größerer Anstieg des n vor, als für P(BSt), welches einen deutlich höheren Polymerisationsgrad besitzt.

Für PBMA wird eine Abnahme des Brechungsindex beobachtet, welche mit dem

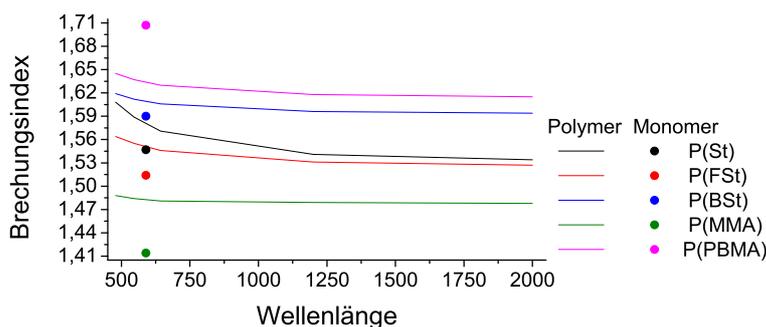


Abb. 49: Auftragung von gemessenen Brechungsindizes der hergestellten Homopolymeren und den Brechungsindizes aus Herstellerangaben für die verwendeten Monomere bei 25°C

niedrigen Polymerisationsgrad von P(PBMA) unterhalb des M_{w-krit} begründet werden kann.

Aus der Literatur ist bekannt, dass mit steigender Molmasse bis zu einem kritischen Wert $M_{w-krit} \approx 10000$ eine asymptotische Annäherung an ein Brechungsindexplateau erfolgt, wodurch für P(PBMA) in diesem Molekulargewichtsbereich ebenfalls ein Anstieg des Brechungsindex anzunehmen ist. Bei der theoretischen Berechnung der Brechungsindizes geht man dagegen von konstanten Moleküleigenschaften aus, welche keiner Änderung aufgrund des Polymerisationsgrades unterliegen.

Durch die Verwendung verschiedener Monomere (Abb. 18) mit deutlich unterschiedlichen Molekülstrukturen, wird fast unabhängig von der Wellenlänge ein breiter Bereich an Brechungsindizes abgedeckt. Dabei ist sowohl zwischen Styrol- und Methacrylatderivaten zu unterscheiden, als auch dem Gehalt an funktionellen Gruppen. So liegen bei den substituierten Styrolderivaten, für Substituenten (Halogene) mit abnehmender Elektronegativität und zunehmender Anzahl an Elektronen in p und d Orbitalen, eine zunehmende Steigerung des Brechungsindex in der Reihenfolge $F < H < Br$ vor.

Bei $\lambda = 2000$ nm wird für *para*-F-substituierte Phenylringe eine Senkung des Brechungsindex um 0,007 und für *para*-Br-substituierte Phenylringe eine Steigerung um 0,06 beobachtet. Diese Ergebnisse sind im Einklang mit Literaturangaben, wonach für den Einbau eines Chloratoms in *ortho*-Position gegenüber P(St) eine Steigerung des Brechungsindex um 0,018 vorliegt [208].

Dieses Verhalten wurde bereits für *para*-substituierte Monomere entsprechend der

stärkeren Polarisierbarkeit der Elektronen (Kap. 3.2.1) und den steigenden Dipolmomenten in der Reihe $F < Cl < Br$ beobachtet [264]. Die Brechungsindizes aus den Herstellerangaben ergeben somit ähnliche Brechungsindexdifferenzen, wie für die Homopolymere. So wird gegenüber Styrol der Brechungsindex von 4-Fluorstyrol um 0,032 gesenkt und von 4-Chlorstyrol und 4-Bromstyrol um 0,019 bzw. 0,048 erhöht.

Zudem spiegeln sich die Strukturunterschiede der Moleküle und die molekularen Volumen der Wiederholungseinheiten, in der Höhe der Brechungsindizes wieder. So wird bezogen auf P(St) eine Senkung des n durch die Verwendung von P(MMA) von 0,069 und eine Steigerung durch P(PBMA) von 0,068 beobachtet. Die anhand der optischen Eigenschaften der Monomere erwartete Reihenfolge von Brechungsindizes der Homopolymere ($P(MMA) < P(FSt) < P(St) < P(BSt) < P(PBMA)$) wird somit experimentell bestätigt und liegt für einen breiten Wellenlängenbereich vor. Aus den ermittelten Brechungsindizes und den in Kap. 4.5 berechneten molaren Volumina wurden zudem die Strukturinkremente für *para*-substituierte Br- und F-Atome berechnet. Diese können nun für die Vorhersage von Brechungsindizes verschiedener Verbindungen verwendet werden. Die Berechnungen wurden anhand der Gleichungen 3.19 bis 3.22 durchgeführt und liefern die Werte für die verschiedenen Strukturinkremente (Tab. 14).

Tab. 14: Berechnete molare Brechung für die *para*-Substituierung mit F- und Br-Atomen an Phenylringen

Atom	Strukturinkremente			
	R_{LL}	R_{GD}	R_V	R_L
F	$0,59 \pm 0,08$	$1,87 \pm 0,15$	$31,94 \pm 0,53$	$1,21 \pm 0,09$
Br	$9,64 \pm 0,24$	$18,85 \pm 0,66$	$137,21 \pm 2,37$	$11,36 \pm 0,36$

Die erhaltenen Strukturinkremente der molaren Brechungen für Halogene in *para*-Stellung entsprechen der Größenordnung der molaren Brechung für Halogene in anderen Strukturordnungen, wie sie beispielsweise in Alkylgruppen vorliegen können [208]. Dabei zeigen die Strukturinkremente der F- und Br-Atome in *para*-Stellung höhere molare Brechungen, als für primäre, sekundäre oder tertiäre Anordnungen am Alkylkohlenstoff, da in Folge der Substitution am Benzolring eine starke Polarisierung dieser Gruppe vorliegt.

Die Strukturinkremente der molaren Brechung von am Benzolring gebundenem

Cl ($R_{LL}=5,60$, $R_{GD}=8,82$, $R_V=48,40$) liegen für alle Berechnungsmethoden zwischen den Werten für die F- und Br-Atome. Ebenfalls sind diese Werte größer als die Strukturinkremente für Wasserstoff ($R_{LL}=0,59$, $R_{GD}=0,04$, $R_V=-5,20$) [208]. Aufgrund der steigenden Masse und des steigenden Volumens der Substituenten ($H < F < Cl < Br$) entsprechen diese Werte der Theorie (Gl. 3.19 bis 3.22).

Eine Überprüfung der Br-Strukturinkremente könnte über die Verwendung von P(MMA) und P(PBMA) durchgeführt werden, wenn in der Synthese die kritische Molmasse für konstante optische Eigenschaften erreichbar wäre. Wie in Kapitel 4.2 angeführt, ist sterische Hinderung bzw. die Reaktivität der Radikale für ein geringes Kettenwachstum verantwortlich, so dass entsprechende Werte nicht direkt zugänglich sind.

Ein Vergleich zwischen den verschiedenen Bestimmungsmethoden der Strukturinkremente (R_{LL} , R_{GD} , R_V und R_L) ist ohne weitere Messwerte nicht sinnvoll, da verschiedene empirische Gleichungen die Grundlage zur Bestimmung bilden.

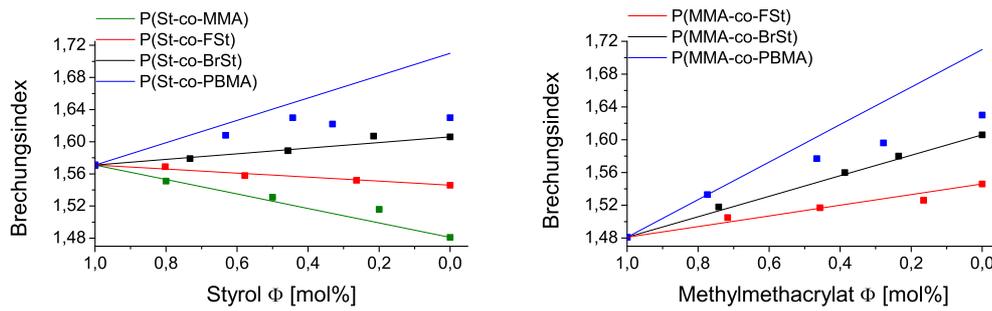
Copolymere

Die Brechungsindizes von Copolymeren setzen sich in erster Näherung additiv aus den Beiträgen der entsprechenden Monomere zusammen. Solch ein linearer Zusammenhang (Gl. 3.18) ist bereits in der Literatur für die T_g beschrieben [100]. Analog bilden die Brechungsindizes der jeweiligen Homopolymere die Referenzwerte zur theoretischen Voraussage der Brechungsindizes der Copolymere.

Anders als bei den thermischen Eigenschaften ist für die Referenzwerte oberhalb des M_{w-krit} keine Berücksichtigung des Polymerisationsgrades notwendig. Allerdings müssen bei den optischen Eigenschaften, z.B. zur Voraussage der Brechungsindizes, Referenzwerte verwendet werden, welche bei den gleichen Wellenlängen bestimmt wurden, um Fehler zu vermeiden die sich aus der Wellenlängenabhängigkeit ergeben.

Die gemessenen Brechungsindizes der hergestellten Copolymere (Messpunkte) sind in den Abbildungen 50 a) und b), für Copolymere mit Styrol bzw. Methylmethacrylat als Basismonomer, mit den berechneten Brechungsindizes auf Grundlage der Homopolymere (Linien) bei gleichen Wellenlängen gegenübergestellt.

Für die Berechnungen wurden die tatsächlich eingebauten Molenbrüche der Monomere (Φ_A ; Φ_B) verwendet und somit die unterschiedlichen Einbaugeschwindigkeiten der Monomere berücksichtigt (Vgl. Kap. 4.2). Dabei bestätigen sich für die hergestellten Copolymere der linearen Zusammenhänge zwischen Molenbruch und Brechungsindex, mit Ausnahme der Produkte die PBMA Anteile enthalten. Alle



(a) Styrol

(b) Methylmethacrylat

Abb. 50: Vorhergesagte (Linie) und experimentell erhaltene (Punkte) Brechungsindizes der hergestellten Copolymere auf Basis von a) Styrol und b) Methylmethacrylat

anderen Abweichungen der gemessenen Werte von der vorhergesagten Geraden liegen im Fehlerbereich von $\pm 0,009$. Für die Produkte mit PBMA Anteilen liegt der Fehlerbereich bei $\pm 0,033$.

Dieses Ergebnis belegt, dass bei diesen Copolymeren die Brechungsindizes zwischen $n=1,481$ und $n=1,606$ gezielt über exakt eingestellte Molverhältnisse steuerbar sind. Damit wurde ein wichtiges Teilziel der Arbeit erreicht, wonach durch die Kombination einfacher, kommerziell erhältlicher Monomere ein breiter Brechungsindexbereich abgedeckt werden kann, ohne durch Phasentrennung die Transparenz der Produkte zu beeinträchtigen.

Starke Abweichungen von der Additivitätsregel wurden jedoch für Copolymere mit PBMA-Anteilen beobachtet, die mit steigendem PBMA-Gehalt zunehmend ausgeprägter sind. Hierfür verantwortlich sind einerseits der vom Hersteller angegebene Brechungsindex für P(PBMA) und andererseits die unterhalb des kritischen Grenzwertes (M_{w-krit}) liegenden Molekulargewichte der hergestellten Copolymere.

Vergleicht man die Voraussagen auf der Basis der Herstellerangaben für PBMA ($n=1,71$) und dem experimentell ermittelten Brechungsindex von PBMA ($n=1,63$) und trägt diese als Grenzbereiche auf (Abb. 51), so fällt auf, dass mit zunehmendem Anteil an PBMA im gebildeten Copolymer ein Übergang der Brechungsindexwerte von dem höheren Grenzwert zu dem niedrigeren stattfindet. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass mit zunehmendem Anteil an PBMA der Polymerisationsgrad abnimmt, so dass der Brechungsindex wiederum zu niedrigeren Werten verschoben wird.

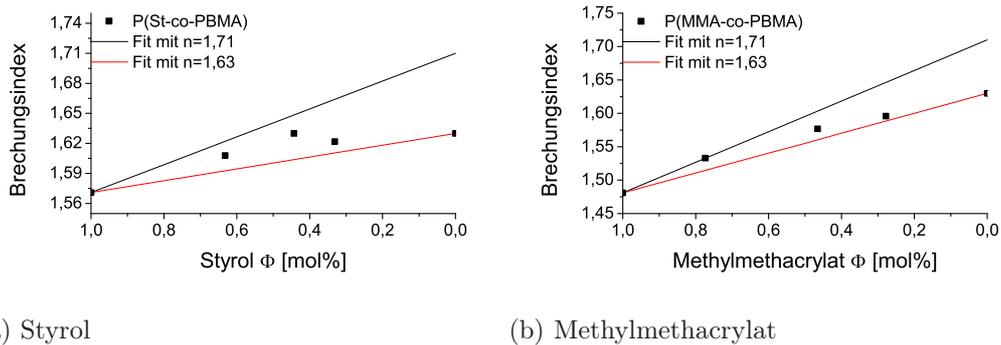


Abb. 51: Gegenüberstellung von gemessenen Brechungsindizes (Punkte) der PBMA enthaltenden Copolymeren mit vorhergesagten Brechungsindizes (Linie) für verschiedene Grenzwerte

Mit Kenntnis dieser Abnahme der Polymerisationsneigung von PBMA ist ebenso die exakte Bestimmung der Brechungsindizes möglich, wie auch in Kombination mit den Copolymerisationsparametern (Kap. 4.2) eine Planung und Synthese von Copolymeren mit gezielt eingestellten Brechungsindizes.

Polymeranalog umgewandelte Polystyrolerivate

Die dritte in dieser Arbeit angewendete Synthesestrategie zur Erhöhung des Brechungsindex stellt die polymeranaloge Umwandlung von Homo- bzw. Copolymeren dar, welche exemplarisch an P(St-co-BSt) Copolymeren mit einem Molverhältnis von 44,7/55,3 durchgeführt wurde. Dabei wurden mit Hilfe der SM-Kreuzkupplung Bromatome gegen voluminöse schwefelhaltige Substituenten ausgetauscht.

Allerdings konnte keine vollständige Substitution erzielt werden, so dass die Polymersysteme als Tri-Copolymere, bestehend aus drei verschiedenen Kettensegmenten, vorliegen.

Einfluss des Katalysators

Bei der Umsetzung von P(St-co-BSt) mit Hilfe der polymeranalogen SM-Kreuzkupplung kommt es zur Verunreinigung der Polymere mit Palladium, welches aus dem verwendeten Katalysator stammt. Diese Palladiumreste können als Nanopartikel Streuzentren bilden und auch absorbierend wirken, so dass sich sowohl die Transparenz und Farbe der Proben ändern, als auch eine Steigerung des Messfehlers auftreten kann. Zur Überprüfung dieses Einflusses wurden Messungen an P(St-co-BSt-co-TSt) Proben mit unterschiedlichen Pd-Gehalten durchgeführt (Abb. 53).

Zunächst erfolgte eine Sichtprüfung der Proben (Abb. 52), da es sich bei allen hergestellten Proben um transparente dünne Schichten handelte und die Streuung zu milchig trüben bzw. die Absorption zu bräunlichen Proben führt. Durch das Auftragen einer dünnen Polymerschicht auf ein Substrat mit Tantaleinzelschicht ändert sich die Farbe der Probenoberfläche, da für die verschiedenen Schichten unterschiedliche Brechungsindizes vorliegen. Eine Einschätzung von Absorptionseffekten durch Sichtprüfung ist daher nur bedingt möglich. Eine Trübung aufgrund von Streuung konnte jedoch für keine der Proben beobachtet werden (Abb. 52).

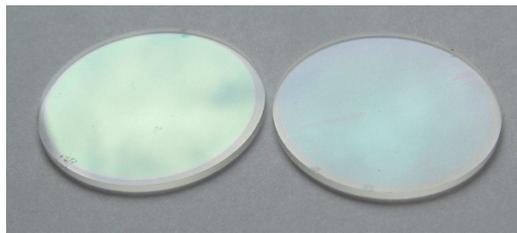


Abb. 52: Quartzglasssubstrate mit einer Tantaleinzelschicht (319 nm) (Links), sowie einer zusätzlichen dünnen Polymerschicht (Rechts)

Anhand von UV-Vis-NIR Transmissionsmessungen wurden für transparente polymere Schichten Schwingungskurven aufgenommen (Abb. 53, links). Die Auswertung der Schwingungskurven mit Hilfe des Cauchy-Sellmeier Modells und der Bestimmung der Cauchy-Sellmeier Koeffizienten führte schließlich zu den wellenlängenabhängigen Brechungsindizes der Proben [265].

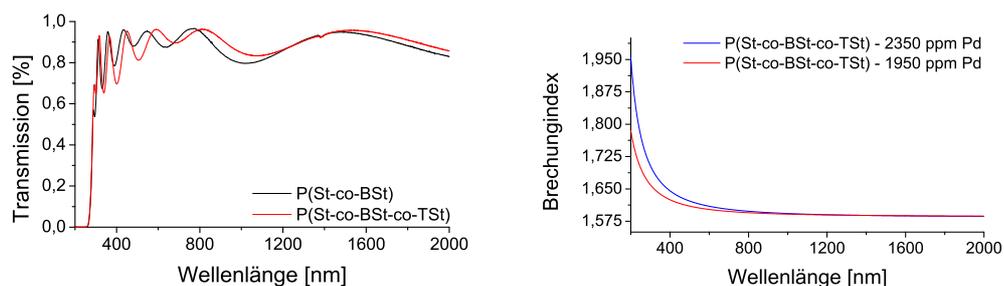


Abb. 53: UV-Vis-NIR Transmissionsmessungen dünner Schichten von P(St-co-BSt) und mit TMTD aufgereinigten P(St-co-BSt-co-TSt) (Links) und wellenlängenabhängige Brechungsindizes für P(St-co-BSt-TSt) mit sinkenden Pd-Gehalt (Rechts)

Im Fall von Absorptions- oder Streuungsanteilen der Polymerschichten liegt eine Verschiebung der Maxima der Transmissionskurve bzw. der ganzen Kurven zu niedrigeren Transmissionswerten vor. Niedrigere Transmissionswerte werden durch das Cauchy-Sellmeier Model mit höheren Brechungsindizes ausgeglichen, so dass mit steigender Absorption höhere Brechungsindizes erhalten werden. Ersichtlich ist dieses Verhalten in Abbildung 53 (Links) für Wellenlängen kleiner 400 nm, da in diesem Bereich aromatische Absorptionsbanden (Vgl. Abschn. 4.4.3) vorliegen, welche ebenfalls für die Dispersion der Proben (Vgl. Kap. 3.6.1) verantwortlich sind. Absorptionsanteile aufgrund von Verunreinigungen mit Nanopartikeln können durch die Messung in Reflexion anstelle von Messungen in Transmission und dem Anpassen dieser Kurven über das Cauchy-Sellmeier Model korrigiert werden, was im Folgenden durchgeführt wurde.

Streuanteile konnten für die Proben mittels UV-Vis-NIR Messungen nicht beobachtet und gemessen werden. Zudem konnten mittels Rasterkraftmikroskop (AFM) trotz der planparallelen Probenoberfläche und der damit möglichen Auflösungsgrenze von bis zu 10 nm keine Nanopartikel an den Schichtoberflächen der Proben nachgewiesen werden. Zusätzlich liegt für kurzwelliges Licht eine stärkere Streuung vor als für langwelliges, wodurch für Wellenlängen von 2000 nm mögliche Fehler am geringsten sind.

Mit der Senkung des Pd-Gehalts im Polymer wird bei Wellenlängen $\lambda < 700$ nm eine Abnahme der Brechungsindizes sowie der Dispersion beobachtet (Abb. 53, rechts), welche auf Absorption beruht. Für $\lambda > 700$ nm liegt die Abweichung der Messkurve dagegen im Bereich des Messfehlers und kann somit vernachlässigt werden. Aus diesem Grund besitzen die Brechungsindizes bei $\lambda > 1000$ nm eine höhere Genauigkeit und werden im weiteren zur Berechnung und Angabe von Unterschieden in den Brechungsindizes der Polymere verwendet.

Tri-Copolymere

Die Brechungsindexbestimmung von polymeranalog hergestellten Polymeren erfolgte für alle im Rahmen der Parametervariation hergestellten Tri-Copolymere, welche vollständig löslich, transparent und somit als dünne Schichten durch Spin-Coating präparierbar waren. Bei allen Proben, welche Absorptionseffekte zeigten, wurden erneut Reflexionsmessungen vorgenommen, so dass im Ergebnis verlässliche Brechungsindex Werte ermittelt wurden.

Für den maximalen Einbau der verwendeten Substituenten in P(St-co-BSt) sind in Abbildung 54 die Brechungsindexkurven der Polymere mit ihren entsprechenden

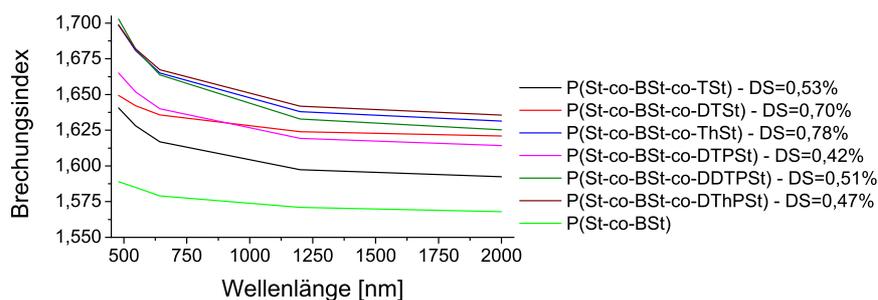


Abb. 54: Auftragung von gemessenen Brechungsindizes der polymeranalog substituierten Copolymeren mit den höchsten Substitutionsgraden

Substitutionsgraden angegeben.

Anhand der Brechungsindexkurven der Tri-Copolymeren ist ersichtlich, dass mit der Substitution der Bromatome eine deutliche Steigerung der Brechungsindex Werte in der Reihe Brom<Thiophen<Dibenzothiophen<Thianthren erzielt wird, welche dem Anstieg der Aromatizität in gleicher Reihenfolge entsprechen. Mit Ausnahme von P(St-co-BSt-co-DTSt) liegen für alle Copolymeren nahezu identische wellenlängenabhängige Kurvenverläufe vor.

Für die Copolymeren P(St-co-BSt-co-DTSt) und P(St-co-BSt-co-ThSt) sind höhere Brechungsindizes zu beobachten, als für die Copolymeren mit den bifunktionellen Substituenten DTPSt bzw. DDTPSt. Diese hohen Werte lassen sich aufgrund der leichteren polymeranalogen Umsetzung der Substituenten während der SM-Kreuzkupplung (Vgl. Kap. 4.3.3) und den damit doppelt bzw. ein drittel so hohen Substitutionsgraden realisieren.

Somit können, im Rahmen der erreichten maximalen Substitutionsgrade, die bifunktionellen Substituenten DTPSt und DDTPSt durch die monofunktionellen Substituenten DTSt bzw. ThSt zur Erzielung maximaler Brechungsindizes ersetzt werden. Ebenso lässt sich mit dem nahezu doppelten Substitutionsgrad von ThSt gegenüber DThPSt der nahezu gleiche Brechungsindex erzielen.

Die Steigerungen der Brechungsindizes für $\lambda=2000$ nm (Δn_{2000nm}) und vergleichbare Substitutionsgrade sind in Tabelle 15 aufgetragen. In der Reihe der monofunktionellen Substituenten liegt für den Übergang von Thiophen zu Dibenzothiophen eine Verdopplung des Brechungsindex und von Dibenzothiophen zu Thianthren eine Steigerung um ein zehntel vor. Die erwartete Erhöhung des Brechungsindex infolge der Steigerung des Schwefelgehalts ist dabei lediglich für den Übergang von

Dibenzothiophen zu Thianthren eindeutig, da die Größe des aromatischen Systems unverändert bleibt und der Schwefelgehalt verdoppelt wird. Für den Übergang von Thiophen zu Dibenzothiophen liegt dagegen eine Halbierung des Schwefelgehalts des Substituenten bei gleichzeitiger Vergrößerung des aromatischen Systems vor. Hierbei ist der Effekt durch die Vergrößerung des aromatischen Systems zu sehen.

Tab. 15: Brechungsindexunterschiede der polymeranalog hergestellten Copolymerensysteme auf Basis von P(St-co-BSt) bei einer $\lambda=2000$ nm verglichen mit dem molekularen Volumen und dem Schwefelgehalt der neu eingeführten Substituenten

Polymer	DS [%]	Δn_{2000nm}	$V_m(\text{Sub.})$ [cm ³]	S-Gehalt (Sub.) [%]
P(St-co-BSt-co-TSt)	0,53	0,0249	78,9	38,11
P(St-co-BSt-co-DTSt)	0,58	0,0535	147,1	17,40
P(St-co-BSt-co-ThSt)	0,57	0,0572	165,0	29,65
P(St-co-BSt-co-DTPSt)	0,42	0,0462	198,9	26,46
P(St-co-BSt-co-DDTPSt)	0,51	0,0634	335,4	14,49
P(St-co-BSt-co-DThPSt)	0,47	0,0675	371,1	25,31

Aufgrund dieser Beobachtung wird deutlich, dass zur effektiven Steigerung des Brechungsindex durch Einbringen von freien Elektronenpaaren in Molekülstrukturen eine Vergrößerung des aromatischen Systems erforderlich ist.

Der Einfluss des Schwefels beruht auf der Polarisierung des aromatischen Systems und der Erhöhung der Elektronendichte im aromatischen System. So sind aus der Literatur die Steigerung des Brechungsindex mit der Erhöhung der Polarisierbarkeit durch die Anbindung von polarisierenden Gruppen an aromatische Systeme [69] und die Vergrößerung von aromatischen Systemen [91] bekannt.

Bereits anhand von Monomeren lässt sich der Einfluss des aromatischen Systems und der Heteroatome zeigen. So liegt für die ausschließliche Erweiterung des aromatischen Systems zwischen Phenylmethacrylat und Naphthylmethacrylat eine Steigerung des Brechungsindex von 1,512 auf 1,632 [100] vor. Ebenso liegt für die Substitution von Kohlenstoff durch Sauerstoff oder Schwefel in Cyclopentadien ($n=1,444$) für das erhaltene Furan ($n=1,421$) bzw. Thiophen ($n=1,528$) eine deutliche Änderungen des Brechungsindex vor [266].

Mit der Vergrößerung der aromatischen Systeme durch die Verwendung von bifunktionellen anstelle von monofunktionellen Substituenten ist eine erneute Steigerung

der Brechungsindizes zu beobachten, wobei für Thiophensubstituenten eine Verdopplung der Brechungsindexdifferenz (Δn) und für die übrigen Substituenten eine Steigerung um ein Fünftel beobachtet wird. Zusätzlich ist zu erwähnen, dass für alle bifunktionellen Substituenten, im Vergleich zu monofunktionellen Substituenten, ein geringfügig kleinerer Schwefelgehalt bei doppeltem molekularem Volumen vorliegt. Zudem bleibt der Brechungsindexunterschied zwischen Dibenzothiophen und Thianthren für mono- als auch bifunktionelle Substituenten bei nahezu gleichem DS konstant.

Als dritte maßgebliche Einflussgröße ist hier der Packungsfaktor der Molekülsegmente (V_M , Vgl. Kap. 3.2.1) zu nennen, da keine Steigerung des Brechungsindex möglich ist, wenn nicht die molare Brechung überproportional zum molaren Volumen ansteigt [81].

Dieses Verhalten wird besonders für den Übergang von monofunktionellen zu bifunktionellen Substituenten deutlich. So führt die Vergrößerung des aromatischen Systems besonders für das monocyclische Thiophen zu einer deutlichen Steigerung des Brechungsindex. Durch die Verwendung von DTPSt anstelle von TSt liegt ein ausgedehntes aromatisches System vor, welches im Vergleich zu den übrigen bifunktionellen Substituenten ein kleines Volumen mit großem Schwefelgehalt besitzt. Für die anderen Substituenten liegen dagegen bereits voluminöse polyaromatische Strukturen vor, so dass für Thiophen eine deutlichere Brechungsindexdifferenz zwischen mono- und bifunktionellen Substituenten vorliegt.

Aufgrund dieser komplexen Zusammenhänge ist eine Zuordnung der prozentualen Brechungsindexsteigerung zu den einzelnen Molekülelementen auf Basis dieser Ergebnisse nicht einfach.

Brechungsindizes der Monomersegmente

Die Berechnung von Brechungsindizes von Tri-Copolymeren wird analog zu der Vorgehensweise bei Copolymeren durchgeführt. Der Brechungsindex von Tri-Copolymeren wird in der gleichen Weise aus den Molenbrüchen und den Brechungsindizes der Homopolymere der verwendeten Monomere ermittelt.

Aufgrund der bestimmten Substitutionsgrade (Kap. 4.3) und den Brechungsindizes der Homopolymere P(St) und P(BSt) wurden aus den Brechungsindizes der hergestellten Tri-Copolymere durch Umstellen der Gleichung 3.18 die Brechungsindizes der in dieser Arbeit erstmalig hergestellten Monomersegmente berechnet.

Als Berechnungsgrundlage wurden die bei $\lambda=2000$ nm gemessenen Brechungsindizes verwendet, da diese die geringste Dispersion aufweisen und aufgrund des nicht

bekanntem Dispersionsverhalten der zu bestimmenden Homopolymere die geringsten Fehler enthalten.

Dieses Vorgehen wird beispielhaft anhand des Copolymers P(St-co-BSt) (Abb. 54) beschrieben, bei dem ein deutlich geringeres Dispersionsverhalten vorliegt, als bei den Homopolymeren P(St) und P(BSt) (Abb. 49). Das Copolymer besitzt somit bei niedrigen Wellenlängen ($\lambda=479$ nm) niedrigere Brechungsindizes als die Homopolymere, so dass die Verwendung der Brechungsindizes für diese Wellenlängen zu einem zusätzlichen Fehler führen würde und damit eine starke Streuung der berechneten Werte zur Folge hätte.

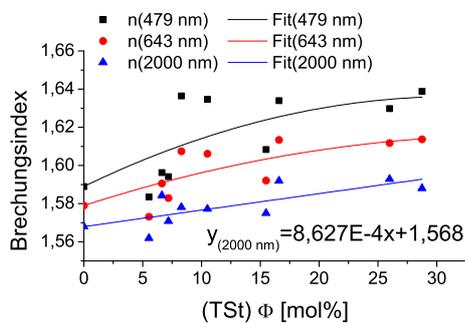
Für die Berechnung der Brechungsindizes werden die Substitutionsgrade und die entsprechenden Brechungsindizes aller hergestellten Polymere verwendet. Aus diesen wird dann für den jeweiligen Substituenten der Mittelwert gebildet und die Streuung mittels Standardabweichung beschrieben. Für die Verwendung der Brechungsindizes bei $\lambda < 1000$ nm wird dabei eine Zunahme der Standardabweichung beobachtet, welche auf die zunehmende Streuung der Messwerte, aufgrund von Dispersion, zurückzuführen ist. Die berechneten Brechungsindizes mittels Gleichung 3.18 bei $\lambda=2000$ nm sind in Tabelle 16 aufgelistet.

Tab. 16: Brechungsindexunterschiede der polymeranalog hergestellten Copolymerensysteme auf Basis von P(St-co-BSt) bei $\lambda=2000$ nm

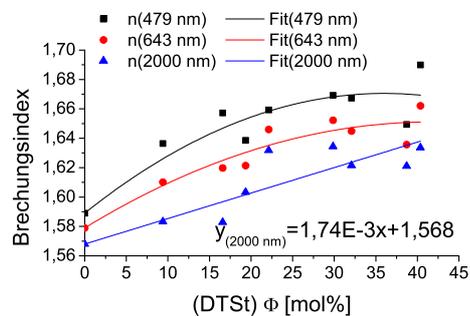
Polymer	Ermittelte n_{2000nm} aus		Bestimmtheitsmaß
	Gl. 3.18	Fit	
P(TSt)	$1,677 \pm 0,098$	1,654	0,5755
P(DTSt)	$1,775 \pm 0,059$	1,742	0,7505
P(ThSt)	$1,746 \pm 0,046$	1,715	0,6023
P(DTPSt)	$1,837 \pm 0,035$	1,778	0,9469
P(DDTPSt)	$1,872 \pm 0,044$	1,807	0,9694
P(DThPSt)	$1,876 \pm 0,025$	1,846	0,9792

Anhand der berechneten Werte ist für die Homopolymere mit zunehmender Vergrößerung des aromatischen Systems und der Erhöhung des Schwefelgehalts ein sukzessives Ansteigen der Brechungsindizes, entsprechend der zugrundeliegenden Tri-Copolymere, zu beobachten. Dabei liegen für die bifunktionell substituierten Polymere Brechungsindizes oberhalb von 1,8 vor. Mit diesen substituierten Monomereinheiten ist damit eine deutliche Erweiterung des Brechungsindexbereichs gelungen.

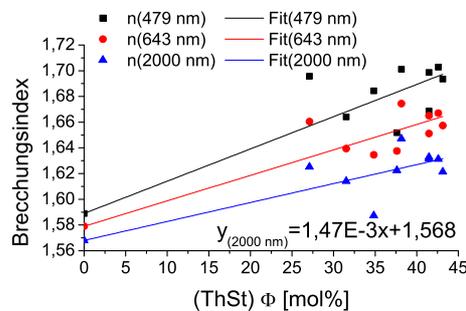
In der Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen den Molenbrüchen und Brechungsindizes entsprechend Gleichung 3.18 wurde zusätzlich die Bestimmung der erwarteten Brechungsindizes durch das Angleichen der Messpunkte in Abhängigkeit vom Molenbruch durchgeführt (Abb. 55 und 56). Die so erhaltenen Brechungsindizes für die Homopolymere der hergestellten Monomersegmente sind in Tabelle 16 mit den durch Gleichung 3.18 berechneten Werten gegenübergestellt. Die Brechungsindizes der mit monofunktionellen Substituenten umgesetzten Copolymere sind für drei verschiedene Wellenlängen in Abbildung 55 dargestellt. Entsprechend der Dispersion ist in den Diagrammen mit abnehmender Wellenlänge ein Anstieg der Brechungsindizes zu beobachten. Aufgrund der zunehmenden Messunsicherheit für $\lambda < 700$ nm nimmt die Streuung der Werte um die Fitfunktion zu.



(a) P(St-co-BSt-co-TSt)



(b) P(St-co-BSt-co-DTSt)

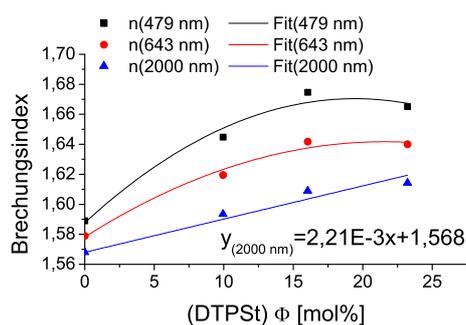


(c) P(St-co-BSt-co-ThSt)

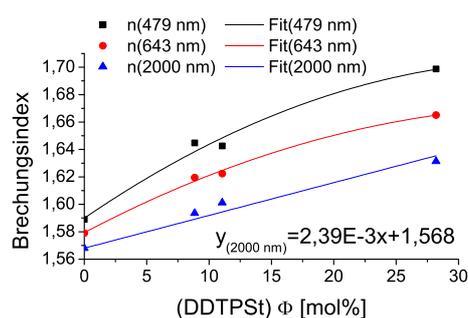
Abb. 55: Brechungsindizes der polymeranalog umgesetzten monofunktionellen P(St-co-BSt) Copolymere in Abhängigkeit des Molenbruchs der eingeführten Substituenten

Dabei fällt besonders die abnehmende Streuung mit steigendem Substitutionsgrad für alle Wellenlängen auf. Für alle drei Copolymersysteme lassen sich die

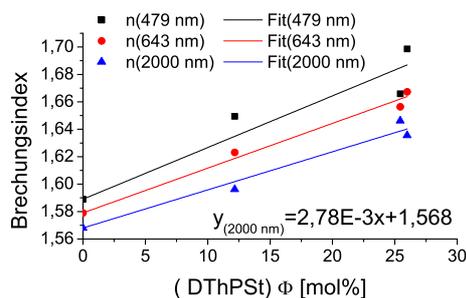
Messpunkte bei $\lambda=2000$ nm am besten durch lineare Fitfunktionen entsprechend Gleichung 3.18 darstellen. Es fällt jedoch auf, dass sich die Messpunkte bei P(St-co-BSt-co-TSt) und P(St-co-BSt-co-DTSt) für sinkende Wellenlängen immer besser durch eine logarithmische Fitfunktion beschreiben lassen. So lässt sich bei diesen für die Wellenlänge $\lambda=479$ nm bereits die Ausbildung eines Plateaus beobachten. Verantwortlich für das zunehmend logarithmische Verhalten ist die Abnahme der Dispersion mit zunehmendem Substitutionsgrad. Für P(St-co-BSt-co-ThSt) kann dieses Verhalten nicht beobachtet werden.



(a) P(St-co-BSt-co-DTPSt)



(b) P(St-co-BSt-co-DDTPSt)



(c) P(St-co-BSt-co-DThPSt)

Abb. 56: Brechungsindizes der polymeranalog umgesetzten bifunktionellen P(St-co-BSt) Copolymere in Abhängigkeit des Molenbruchs der eingeführten Substituenten

Die Brechungsindizes der mit bifunktionellen Substituenten umgesetzten Copolymere in Abbildung 56 verhalten sich ähnlich zu den Werten der monofunktionellen Derivate. So lässt sich ebenfalls für sinkende Wellenlängen eine zunehmende Streuung der Messwerte um die Ausgleichsfunktionen sowie steigende Brechungsindizes beobachten. Die Ausbildung eines zunehmend nicht linearen Verhaltens mit

sinkender Wellenlänge kann erneut für die Messpunkte der Thiophen und Dibenzothiophen enthaltenden Proben beobachtet werden. Die errechneten Werte aus Gleichung 3.18 und den Abbildungen 55 und 56 zeigen für beide Methoden die gleiche Reihenfolge im Anstieg der Brechungsindizes und auch die gleichen Größenordnungen der erhaltenen Werte. Dabei sind die aus der Ausgleichsfunktion erhaltenen Werte zwischen 0,023 - 0,065 kleiner, als die berechneten Werte anhand der Gleichung 3.18, wobei die Abweichungen im Rahmen der Fehler beider Methoden liegen.

Die berechneten Brechungsindizes auf Grundlage der hergestellten Polymersysteme, sowie die gemessenen Brechungsindizes der Tri-Copolymere, zeigen einen signifikanten Fortschritt in der Synthese von hochbrechenden Polymeren. So basieren bisherige hochbrechende Polymere ($n > 1,7$) im wesentlichen auf hochkristallinen Polymersystemen, deren brechungsindexsteigernde Segmente vorwiegend im Polymerrückgrat angeordnet sind. Typische Vertreter dafür sind Polyaryltrioether, Polythiocarbonate, Polyimide oder Polyimidazole [11, 81]. Stattdessen wurden im Rahmen dieser Arbeit für die Herstellung hochbrechender Polymere vergleichsweise einfache Monomere wie Styrol- und Methylmethacrylatderivate als Basis verwendet, welche bisher zur Herstellung hochbrechender Systeme eine geringere Beachtung gefunden haben.

Wie bereits bei den Homopolymeren angesprochen wurde, wird in der Literatur für Polymere eine obere Grenze des Brechungsindex von 1,8 angenommen. Werte von $n > 1,8$ wurden bisher nur erhalten, wenn zwischen dem Brechungsindex des ordentlichen (n_o) und außerordentlichen (n_{ao}) Strahls des Lichtbündels bei der Doppelbrechung unterschieden wurde [90]. Für alle in dieser Arbeit angegebenen Werte erfolgt jedoch keine Trennung des Brechungsindex in n_o und n_{ao} bzw. eine Orientierung von Molekülsegmenten, so dass die erhaltenen Brechungsindizes (Tab. 16), besonders für P(DDTPSt) und P(DThPSt), eine bemerkenswerte Entwicklung darstellen.

Besonders für die Herstellung von optischen Nanokompositen ist die Realisierung von hochbrechenden Polymeren ein wichtiger Ausgangspunkt, da zur Minimierung von Streuverlusten eine möglichst gute Anpassung von Brechungsindizes der Kompositkomponenten bzw. möglichst kleine Nanofüllstoffe vorliegen müssen (Vgl. Kap. 3.6.2). Durch die Erhöhung der Brechungsindizes der Polymermatrizes lassen sich aufgrund dieser Untersuchungen neue Nanofüllstoffe mit aussichtsreichen optischen Eigenschaften zur Herstellung von optischen Nanokompositen verwenden und somit neue optische Effekte erzeugen. Ebenso können die Streuverluste für

bestehende Materialkombinationen reduziert werden.

Zudem handelt es sich bei den hergestellten Copolymeren um Verbindungen mit guten Löslichkeitseigenschaften und niedrigeren Glasübergangstemperaturen (Vgl. Kap. 4.3), so dass eine leichte Verarbeitbarkeit zu und von Nanokompositen vorliegt. Durch die bestimmten Brechungsindizes der Homopolymere lassen sich die Brechungsindizes von Copolymeren vorhersagen, bei denen durch Copolymerisation oder polymeranaloge Reaktionen diese Kettensegmente eingebaut werden. Diese Vorgehensweise ermöglicht unabhängig von kommerziell verfügbaren Monomeren und der Copolymerisierbarkeit von verschiedenen Monomeren eine variabelere Steuerung des Brechungsindex.

4.4.2 Dispersion

Die Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex wird als optische Dispersion eines Materials bezeichnet und für isotrope, transparente Medien mit Hilfe der Abbe-Zahl (v_e) entsprechend Gleichung 3.38 beschrieben. Für die Berechnung werden hierfür die wellenlängenabhängigen Brechungsindizes der Fraunhoferlinien bei $\lambda_e=546$ nm, $\lambda_F=479$ nm und $\lambda_C=643$ nm verwendet. Dabei werden für Materialien mit normaler Dispersion die Abbe-Zahlen mit zunehmender Dispersion kleiner. Für die spektroskopische Bestimmung der Brechungsindizes wurde ein Fehler von $\pm 0,015$ ermittelt, welcher auf die Bestimmung der Dispersion jedoch nur einen geringen Einfluss hat, da die Messwerte innerhalb einer Messung keine Ausreißer zeigen, sondern die Messkurven bei kürzeren Wellenlängen zu höheren oder niedrigeren Werten verschoben sind. Innerhalb der Messkurven wurde für die Abbe-Zahl eine mittlere Abweichung von $\pm 8,5$ ermittelt.

Für alle hergestellten Polymere wurden aus den Brechungsindexkurven die Abbe-Zahlen ermittelt. Die mittleren Abbe-Zahlen für die Homopolymere sind in Tabelle 17 aufgeführt.

Tab. 17: Berechnete Abbe-Zahlen für die hergestellten Homopolymere

Polymer	Abbe-Zahl (v_e)	n_{2000nm}
P(St)	15,9	1,534
P(FSt)	30,9	1,527
P(BSt)	50,8	1,594
P(MMA)	69,1	1,478
P(PBMA)	44,3	1,615

Allgemein gilt, dass die Abbe-Zahlen für hochbrechende Materialien klein sind [18] und für Polymere mit Brechungsindizes größer 1,55 Abbe-Zahlen (v_d) zwischen 20 - 50 vorliegen [267]. Die berechneten Abbe-Zahlen liegen für die hergestellten Homopolymere somit in dem erwarteten Bereich. Zudem wird in der Literatur für P(St) eine Abbe-Zahl von 29 [268] und für P(MMA) von 64 diskutiert [7]. Diese stimmen mit den angegebenen Werten näherungsweise überein. Somit kann für P(St) eine starke Abhängigkeit des Brechungsindex von der Wellenlänge beobachtet werden, wohingegen für P(MMA) die kleinste Abhängigkeit vorliegt.

Allgemein wird das Dispersionsverhalten durch Absorptionsbanden im Bereich des kurzwelligen Lichts hervorgerufen, da im Bereich der Absorptionsmaxima stufenförmige Erhöhungen des Brechungsindex auftreten [24]. Die Stärke der Absorption ist von der Molekülstruktur im Feststoff abhängig und somit materialspezifisch.

Die Abweichungen der ermittelten Brechungsindizes bei kurzwelligem Licht und den damit verbundenen höheren bzw. niedrigeren Dispersionen ergeben sich durch die Bestimmungsmethode der Werte aus den Transmissionskurven (Vgl. Kap. 4.4.1, Abb. 53). Für das Anfitzen der Transmissionskurven liegen vor allem für langwelliges Licht ($\lambda > 1000$ nm) sehr gute Übereinstimmungen der Fitfunktionen mit den Messkurven vor. Mit abnehmender Wellenlänge wird die Übereinstimmung dieser Fitfunktion durch Absorption in der Molekülstruktur des Materials ungenauer, so dass ein zunehmender Fehler mit abnehmender Wellenlänge vorliegt. In den Messkurven ist die Absorption durch eine Abnahme der Transmission mit abnehmender Wellenlänge erkennbar (Abb. 53, links). Diese Effekte sind nicht mit Absorption aufgrund von Verunreinigungen zu verwechseln. Die Abweichungen der Fitfunktionen von den Transmissionskurve liegen für alle Proben unter 2%.

Tab. 18: Berechnete Abbe-Zahlen für die hergestellten Copolymere mit einem eingesetzten Molverhältnis von 50/50

Copolymer	Abbe-Zahl (v_e)	n_{2000nm}
P(St-co-MMA)	27,1	1,510
P(St-co-FSt)	34,1	1,541
P(St-co-BSt)	58,5	1,558
P(St-co-PBMA)	79,3	1,622
P(MMA-co-FSt)	69,2	1,509
P(MMA-co-BSt)	33,4	1,542
P(MMA-co-PBMA)	64,6	1,568

Die Abbe-Zahlen für die Copolymere mit einem eingesetzten Molverhältnis von 50/50 sind in Tabelle 18 angegeben. Dabei sind vor allem die Abbe-Zahlen für P(St-co-PBMA), P(St-co-BSt) und P(MMA-co-PBMA) auffällig, da für Polymere mit Brechungsindizes $n > 1,55$ in der Regel Abbe-Zahlen $v_d < 50$ vorliegen [18]. Diese Copolymere weisen jedoch eine Abbe-Zahl $v_e > 50$ auf, wobei der Wert für P(St-co-BSt) im Rahmen des Fehlerbereichs liegt. Vergleichbare Eigenschaften mit hohen Brechungsindizes und hohen Abbe-Zahlen konnten in der Literatur bisher nur für wenige schwefelhaltige Polymere [18] oder nur durch Gläser beobachtet werden [24]. Für diese stellen die Copolymere dagegen eine leichter und schneller herstellbare bzw. auch deutlich leichtere Alternative dar.

Die Abbe-Zahlen der polymeranalog umgesetzten Polymere mit den höchsten DS sind in Abbildung 57 aufgetragen. Für die polymeranaloge Umsetzung mit schwefelhaltigen Substituenten wurde, im Rahmen der Variation des Brechungsindex, bereits der Einfluss von Pd-Resten des Katalysatorsystems auf die Bestimmung der wellenlängenabhängigen Brechungsindizes diskutiert. Für die optische Vermessung von dünnen Pd-Schichten wird mit zunehmender Wellenlänge ein starkes Ansteigen der Brechungsindizes und somit ein anomales Dispersionsverhalten beobachtet [269]. Für die polymeranalog hergestellten Polymersysteme sind solche Effekte nicht zu beobachten.

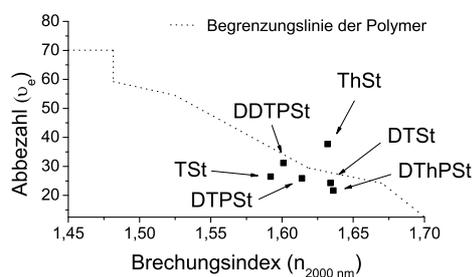


Abb. 57: Lage der Abbe-Zahlen für polymeranalog hergestellte schwefelhaltige Polymere mit eingezeichneter empirischer Begrenzungslinie für die Lage von Polymeren im Abbe-Diagramm

Durch die Abhängigkeit der Dispersion von Absorptionsbanden sind für die Vergrößerung von konjugierten und aromatischen Systemen, deren Absorptionsbanden zu höheren Wellenlängen verschoben werden (Vgl. Abschn. 4.4.3), höhere Dispersionen und somit niedrigere Abbe-Zahlen zu erwarten. Auf Basis von experimentellen Beobachtungen ergibt sich die in Abbildung 57 angegebene empirische Begren-

zungslinie für den Zusammenhang von Brechungsindex und Abbe-Zahl für Polymere. Ebenfalls wurden für schwefelhaltige Duroplasten mit Brechungsindizes oberhalb 1,65 in der Literatur Abbe-Zahlen zwischen 30 - 40 berichtet [18].

Alle Abbe-Zahlen (v_e) der polymeranalog hergestellten Polymere liegen für $n > 1,575$ in einem Bereich von 20 - 40, der dem erwarteten Wertebereich somit entspricht. Die Abweichung von P(St-co-BSt-co-ThSt) liegt dabei im Bereich des Messfehlers und somit noch im Bereich der Begrenzungslinie der Polymere. Eine Beeinflussung der Dispersion durch Verunreinigungen mit Pd kann anhand der Abbe-Zahlen nicht beobachtet werden.

Die Abbe-Zahlen für gängige Glassorten liegen für hochbrechendes Flintglas zwischen 20 - 50 und für eher niedrig brechendes Kronglas zwischen 50 - 70 [267]. Angesichts dieser Untergliederung bilden die polymeranalog hergestellten optischen Polymere eine leichtere Alternative anstelle der Verwendung von schwerem bleihaltigen Flintglas.

4.4.3 Absorption

Das beschriebene Dispersionsverhalten wird aufgrund des Zusammenhangs von Absorption und Brechungsindex erhalten, da in Wellenlängenbereichen mit Absorptionsmaxima für den gleichen Wellenlängenbereich eine stufenförmige Erhöhungen des Brechungsindex vorliegt [24]. Anhand der wellenlängenabhängigen Brechungsindizes für alle hergestellten Polymere (Homo- und Copolymere, sowie schwefelhaltiger Polystyrolderivate) ist ersichtlich, dass die Werte eine kontinuierliche Abnahme des Brechungsindex mit zunehmender Wellenlänge aufweisen. Durch den vorliegenden aromatischen Charakter der Polymere sind für den ultravioletten Spektralbereich (UV) Absorptionsbanden zu erwarten, welche für die normale Dispersion verantwortlich sind.

Die Bestimmung des Absorptionsverhaltens erfolgte für die hergestellten Boronsäuren (Kap. 4.3), das Copolymer P(St-co-BSt) und den daraus polymeranalog hergestellten Derivaten im UV-Vis Spektralbereich zwischen $\lambda = 200 - 1100$ nm. Die Messungen wurden aufgrund der Löslichkeit der DAN-geschützten als auch entschützten Derivate, sowie zur besseren Vergleichbarkeit der Werte, in THF durchgeführt.

Durch die Absorption von elektromagnetischer Strahlung werden Elektronen der Molekülorbitale aus dem elektronischen Grundzustand in einen elektronisch angeregten Zustand angehoben. Dabei ist für Elektronen in π -Bindungen deutlich weniger Energie zur Anregung notwendig, als in σ Bindungen. Durch zusätzliche

Konjugation nimmt zwischen den höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Energieniveau die Anzahl an Energieniveaus zu, welche mit jeder weiteren Konjugation ansteigt. Die Energieunterschiede zwischen den Niveaus werden somit kleiner, so dass weniger Energie notwendig ist, um die Elektronen in diese Niveaus anzuheben. Somit verschieben sich die Absorptionsmaxima für ausgedehnte π -Systeme zu höheren Wellenlängen [20], wie sich durch den Übergang von Ethylen ($\lambda_{max}=165$ nm) zu 1,3-Butadien ($\lambda_{max}=217$ nm) und zu 1,3,5-Hexatrien ($\lambda_{max}=258$ nm) anhand der Absorptionsmaxima zeigen lässt. Für die Ausbildung von polycyclischen Aromaten verschiebt sich der Absorptionsbereich mit steigender Ringzahl ebenfalls zu größeren Wellenlängen, so dass dieser für Benzol bis $\lambda\approx 290$ nm, für Naphthalin bis $\lambda\approx 320$ nm und für Anthracen bis $\lambda\approx 400$ nm reicht [270]. Die UV-Vis Spektren der mittels SM-Kreuzkupplung hergestellten DAN-geschützten Boronsäuren sind in Abbildung 58 dargestellt. Die Einführung von DAN als Schutzgruppe und der damit verbundenen Vergrößerung des aromatischen Systems ist in den verschiedenen UV-Vis Spektren durch eine zusätzliche Absorptionsbande bei $\lambda\approx 340$ nm zu beobachten. Bei dieser Wellenlänge besitzt reines DAN ebenfalls eine Absorptionsbande. DAN ist zudem bei allen vier Verbindungen durch die starken Absorptionsbanden bei $\lambda=238$ nm und $\lambda=338$ nm nachweisbar.

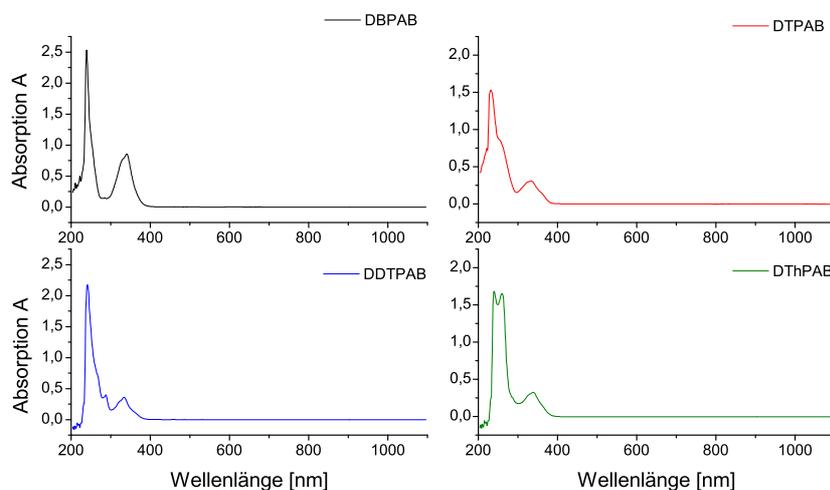


Abb. 58: UV-Vis Absorptionsspektren von DAN-geschützter 3,5-Dibromphenylboronsäure und den daraus mittels SM-Kreuzkupplung hergestellten geschützten Boronsäuren in THF

Anhand dieser Spektren ist zudem zu erkennen, dass mit der Substitution der Bromatome am DBPAB eine deutliche Verbreiterung der Absorptionsbande stattfindet und zusätzliche Absorptionsbanden gebildet werden. Dabei liegen für die Verbindungen oberhalb von $\lambda=400$ nm im sichtbaren Spektralbereich keine Absorptionsbanden vor.

Anhand der UV-Vis Spektren für die entschützten Boronsäuren (Abb. 59) kann für alle Verbindungen die Entfernung der DAN Schutzgruppe beobachtet werden. Dabei liegt in Abhängigkeit der Substituenten eine Verschiebung der Absorptionsmaxima zu höheren Wellenlängen vor, wie auch zusätzliche Absorptionsbanden sichtbar werden.

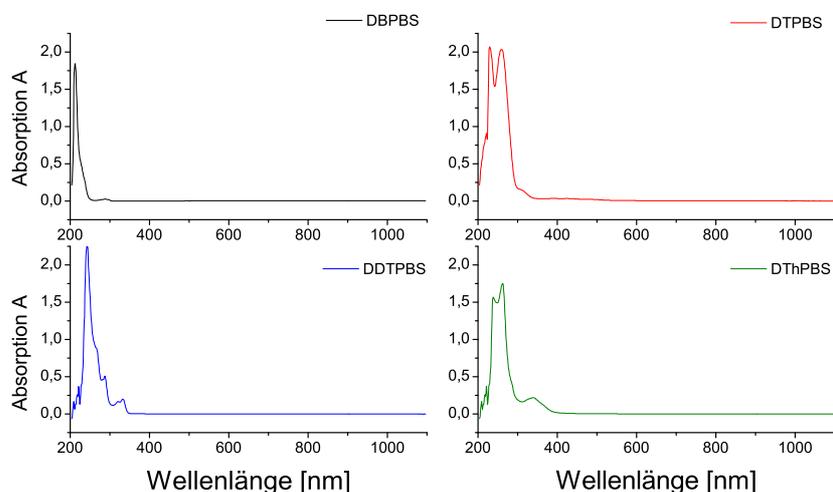


Abb. 59: UV-Vis Absorptionsspektren von 3,5-Dibromphenylboronsäure und den daraus mittels SM-Kreuzkupplung hergestellten Boronsäuren in THF

Für DThPBS verbleibt ein Absorptionsmaximum bei $\lambda=335$ nm, welches nicht auf Verunreinigung mit der DAN-Schutzgruppe beruht, sondern auf Vergrößerung der Konjugation, da auch für polymeranalog umgesetzte DThPBS-Derivate eine Bande bei $\lambda=335$ nm zu beobachten ist. Ebenfalls konnte mit $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie keine Verunreinigung festgestellt werden.

Die Extinktionskoeffizienten und Absorptionsmaxima für die DAN-geschützten und entschützten Boronsäuren wurden über Gleichung 3.40 erhalten und sind in

Tabelle 19 aufgetragen. Anhand der Werte sind nur geringfügige Änderungen für die Lagen der Absorptionsmaxima nach Entfernung der DAN-Schutzgruppe zu beobachten, jedoch liegen für alle Boronsäuren deutlich niedrigere Extinktionskoeffizienten vor. Für alle Verbindungen werden nach Abspaltung der Schutzgruppe zusätzliche Absorptionsbanden sichtbar, welche zum Teil sehr schwach gegenüber den starken Banden des DAN sind, so dass diese durch die DAN-Signale nicht ersichtlich waren.

Tab. 19: Extinktionskoeffizienten der hergestellten DAN-geschützten (DAN-BS) (Links) und entschützten (BS) Boronsäuren (Rechts) gemessen in THF

DAN-BS	λ [nm]	ϵ [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	BS	λ [nm]	ϵ [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
DBPAB	239	71279	DBPBS	212	47742
	340	24096		282	698
DTPAB	238	170813		289	592
	288	17531	DTPBS	229	124202
	336	36505	258	121984	
DDTPAB	241	164684	312	8636	
	289	30163	DDTPBS	242	74874
	333	30163	282	20020	
DThPAB	239	145539	321	6450	
	260	140951	333	7683	
	339	27461	DThPBS	238	37246
DAN (Schutzgruppe)	238	51915	262	39490	
	338	21227	289	4445	
	351	21213	335	3853	
	485	1160			

Die Extinktionskoeffizienten für die polymeranalog umgesetzten Polymere sind in Tabelle 20 aufgetragen. Dabei sind die Derivate der mono- und bifunktionellen Substituenten gegenübergestellt.

Das Copolymer P(St-co-BSt) mit einem Molverhältnis von 44,7/55,3 besitzt ein starkes Absorptionsmaxima bei $\lambda=236$ nm und ein schwaches bei $\lambda=260$ nm. Den energieärmsten Elektronenübergängen ($n \rightarrow \sigma^*$) entsprechen für Thioether schwache Absorptionsbanden ab $\lambda=228$ nm und für disulfidische Verbindungen ab $\lambda=250$

nm. Verschiebungen der Absorption zu höheren Wellenlängen gehen somit nicht allein auf die Schwefelverbindungen, sondern vielmehr auf die Vergrößerung der konjugierten sowie die zusätzlichen aromatischen Systeme zurück und der damit verbundenen Verschiebung des $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergangs zu niedrigeren Energien. Nach Umsetzung von P(St-co-BSt) mit schwefelhaltigen aromatischen Substituenten besitzen die hergestellten Polymere oberhalb von $\lambda=400$ nm keine Absorptionsbanden, so dass diese oberhalb dieser Grenze als Wellenleiter eingesetzt werden können.

Tab. 20: Extinktionskoeffizienten der bei 80°C für 24h mittels Suzuki Kreuzkuppelung hergestellten Polymere

Polymer	λ [nm]	ϵ [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	Polymer	λ [nm]	ϵ [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
P(TSt)	238	5831	P(DTPSt)	238	5618
	262	7224		261	8606
P(DTSt)	243	18807		290	2231
	289	4341	P(DDTPSt)	242	14282
	322	1476		287	4464
	333	1749		321	1376
P(ThSt)	261	6275		333	1588
	P(DThPSt)	223	8185	263	15326
		263	15326	335	829
335		829			

Für die hergestellten Polymere, mit Ausnahme der Dibenzothiophenderivate P(DTSt) und P(DDTPSt), verschieben sich die Extinktionsverhältnisse, so dass die Bande bei $\lambda \approx 260$ nm die stärkste Absorption zeigt. Für P(DTSt) und P(DDTPSt) liegt die stärkste Absorption weiterhin bei $\lambda \approx 240$ nm. Für die polymeranalog hergestellten Polymere sind zudem niedrigere Extinktionskoeffizienten zu beobachten, als für die niedermolekularen Substituenten, da durch die Anbindung an das Polymerrückgrat deutlich niedrigere Stoffmengen an Substituenten pro Volumeneinheit gelöst vorliegen.

Anhand der Absorptionsbanden und den UV-Vis Spektren der hergestellten Boronsäuren ist ersichtlich, dass Absorption nur für die energiereiche elektromagnetische Strahlung im UV-Spektralbereich stattfindet. Absorption außerhalb dieses Bereichs findet lediglich für nicht umgesetztes 1,8-Diaminonaphthalin statt, so dass über die UV-Vis Spektroskopie ein zusätzlicher Nachweis über die vollständige Ent-

fernung von DAN-Resten aus den hergestellten Boronsäuren vorliegt. Zudem sind die hergestellten Polymere für einen Einsatz als Wellenleiter nur für Wellenlängen oberhalb $\lambda=400$ nm geeignet.

4.5 Berechnung von Brechungsindizes hergestellter Polymere

Ein wichtiges Hilfsmittel für die Syntheseplanung stellt die Vorhersage von Moleküleigenschaften dar. So lassen sich zeit- und kostensparend gezielte Synthesen von komplexen und aufwendigen Produkten durchführen und Abschätzungen für spätere Anwendungen oder Folgereaktionen treffen. Dabei stehen auf Basis von Strukturinkrementen und topologischen Indizes verschiedene Ansätze zur Verfügung (Kap. 3.5), welche bereits erfolgreich für die Vorhersage von Moleküleigenschaften verwendet wurden [234].

Für diese Arbeit erfolgte die Vorhersage von molaren Volumina und Brechungsindizes für die Syntheseplanung der herzustellenden Polymermatrizes. Neben der genauen Planung der notwendigen Synthesen ermöglichen die berechneten Werte einen Vergleich mit experimentell erhaltenen Werten, so dass eine Abschätzung der Genauigkeit der verwendeten Modelle für zunehmend sterisch anspruchsvolle Molekülstrukturen möglich ist.

4.5.1 Berechnung von Connectivity Indizes

Die Vorhersage von molaren Volumina und Brechungsindizes für die herzustellenden Polymere wurde im Rahmen dieser Arbeit auf Basis von topologischen Indizes durchgeführt, welche die Strukturen der geplanten Moleküle durch eine einzelne Zahl pro Molekül widerspiegeln und somit die Strukturen beschreiben. Zur Strukturabstraktion entsprechend Abbildung 14 wurde die Methode der Connectivity Indizes (${}^z\chi$, ${}^z\chi^v$) verwendet (Gl. 3.23 - 3.30) [76].

Die berechneten Connectivity Indizes für die im Vorfeld geplanten Syntheseprodukte (Abb. 37) sind in Tabelle 21 aufgelistet, welche für die im Folgenden verwendeten Vorhersagemodelle zur Beschreibung des molaren Volumens und des Brechungsindex die Grundlage der Berechnung bilden [208].

Es ist für alle Indizes mit zunehmender Größe der Moleküle und mit zunehmender Anzahl an Heteroatomen ein Anstieg der Werte zu beobachten, wobei für die Einführung zusätzlicher aromatischer Strukturen eine deutliche Steigerung der Werte zu beobachten ist. Diese fällt besonders für die polyaromatischen Systeme P(DTSt), P(ThSt), P(DDTPSt) und P(DThPSt) auf.

Tab. 21: Berechnete Connectivity Indizes für die geplanten Homopolymersysteme

Polymer	${}^0\chi$	${}^0\chi^v$	${}^1\chi$	${}^1\chi^v$
P(St)	5,3973	4,6712	3,9663	3,0158
P(MMA)	5,4916	4,5236	3,1885	2,2736
P(FSt)	6,2676	4,9718	4,3602	3,1155
P(BSt)	6,2676	6,5578	4,3602	3,9085
P(PBMA)	12,9557	16,3434	7,7764	8,4794
P(TSt)	8,6734	8,0506	6,4326	5,5014
P(DTSt)	13,8111	12,3600	10,3989	8,2226
P(ThSt)	14,5183	13,5848	10,8821	9,1974
P(DTPSt)	15,9325	14,7395	11,8653	10,0583
P(DDTPSt)	26,2082	23,3583	19,7980	15,5008
P(DThPSt)	27,6224	25,8078	20,7643	17,4503

Die ${}^z\chi^v$ Werte beschreiben hauptsächlich die Hybridisierungszustände der einzelnen Atome, die Art der Atome, sowie die Anzahl an freien Elektronenpaaren in der Struktur. Im Vergleich der atomaren ${}^z\chi$ und ${}^z\chi^v$ mit $z=0$ ist zu erkennen, dass unter Berücksichtigung der Heteroatome und deren Hybridisierungszustände eine deutliche Differenzierung der Struktur vorgenommen wird und die erhaltenen Werte deutlich kleiner werden. Zudem nehmen die ${}^z\chi^v$ Werte beim Übergang von Werten der nullten Bindung (atomar) zu den Werten der ersten Bindung zwischen den Atomen ab, da für ${}^1\chi^v$ der abnehmende Einfluss der Elektronenstruktur der Atome berücksichtigt wird.

4.5.2 Berechnung des molaren Volumens

Das molare Volumen der Polymerstrukturen ist eine im Folgenden für die Berechnung der Brechungsindizes notwendige Moleküleigenschaft, welche bereits in Kapitel 4.4 verwendet wurde. Mit Einführung von voluminösen, schwefelhaltigen und aromatischen Strukturen nimmt das molare Volumen der Polymere deutlich zu, so dass für gleichbleibende molare Brechung eine Senkung des Brechungsindex zu erwarten ist.

Die erfolgreiche Vorhersage von Moleküleigenschaften benötigt eine ausreichend große Grundmenge an Referenzwerten zur statistischen Absicherung. Das verwendete empirische Modell für die Berechnung des molaren Volumens entsprechend Gleichung 4.4, in Verbindung mit Gleichung 4.5, basiert auf einer Grundmenge

von 152 Polymeren, welche eine Standardabweichung von $3,2229 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ und einen Korrelationskoeffizienten von 0,9989 besitzt [208]. Die verwendete Funktion zur Vorhersage des molaren Volumens spiegelt die experimentellen Ergebnisse somit wieder, da 99,78% aller Moleküle im Rahmen des Fehlers richtig beschrieben werden [208].

Aufgrund der Temperatur- und Dichteabhängigkeit des molaren Volumens wurden alle Referenzwerte der Grundmenge bei 25°C und im amorphen Zustand verwendet, so dass die berechneten molaren Volumina für diese Bedingungen gelten.

$$V_M \approx 3.642770 \cdot^0 \chi + 9.798697 \cdot^0 \chi^v - 8.542819 \cdot^1 \chi + 21.693912 \cdot^1 \chi^v + 0.978655 \cdot N_{MV} \quad (4.4)$$

$$N_{MV} \equiv 24N_{Si} - 18N_{S-} - 5N_{sulfone} - 7N_{Cl} - 16N_{Br} + 2N_{backboneester} + 3N_{ether} + 5N_{carbonate} + 5N_{C=C} - 11N_{cyc} - 7 \cdot (N_{fused} - 1) \quad (4.5)$$

(7 · (N_{fused} - 1) wird nur bei N_{fused} ≥ 1 verwendet)

Die berechneten molaren Volumina und die beeinflussenden charakteristischen Strukturmerkmale sind in Tabelle 22 aufgetragen. Die Parameter N_{Si} , N_{S-} , $N_{sulfone}$, N_{Cl} , N_{Br} , $N_{backboneester}$, N_{ether} und $N_{carbonate}$ geben dabei die Anzahl der tiefgestellten Strukturmerkmale in der geplanten Molekülstruktur an. N_{cyc} beschreibt die Anzahl an nicht aromatischen Ringstrukturen, N_{fused} die Anzahl an Ringen in polycyclischen Strukturen und $N_{C=C}$ die Anzahl an Kohlenstoffdoppelbindungen, mit Ausnahme von Doppelbindungen der Ringstrukturen.

Entsprechend der Erwartung werden für die geplanten voluminösen Strukturen zunehmende molare Volumina erhalten, welche mit zunehmender Anzahl an unflexiblen Strukturen ($N_{C=C}$) deutlich stärker zunehmen, als für den Einbau von Heteroatomen. Für die Halogenierung des P(St) in para Stellung wird dabei nur eine minimale Steigerung des molaren Volumens erzielt, während für die Herstellung von Polymeren mit monofunktionellen Boronsäuren eine Verdopplung und für die Verwendung von bifunktionellen Boronsäuren eine Vervierfachung des molaren Volumens vorliegt.

4.5.3 Berechnung der Brechungsindizes

Zur Vorhersage von Brechungsindizes der geplanten Polymere bei 25°C wurden die empirischen Gleichungen 4.6 bis 4.8 verwendet, welche auf den Daten von 183 vollständig bzw. nahezu vollständig amorphen Polymeren basieren [208]. Die Messung dieser Brechungsindizes zwischen 20°C und 30°C erfolgte mit einer Standardwel-

Tab. 22: Berechnete molare Volumina für die geplanten Homopolymere bei einer Temperatur von 25°C

Monomer	St	MMA	FSt	BSt	PBMA	TSt	DTSt	ThSt	DTPSt	DDTPSt	DThPSt
$V_{(MV)}$	96,97	86,41	101,89	118,97	246,56	157,26	229,65	243,63	284,07	422,01	449,97
$N_{(AnzahlEcken)}$	8	7	9	9	17	13	20	22	24	40	42
${}^0\chi^v$	5,3973	5,4916	6,2676	6,2676	12,9557	8,6734	13,8112	14,5183	15,9325	26,2082	27,6224
${}^0\chi^v$	4,6712	4,5236	4,9718	6,5578	16,3434	8,0506	12,3600	13,5848	14,7395	23,3583	25,8078
${}^1\chi^v$	3,9663	3,1885	4,3602	4,3602	7,7764	6,4326	10,3990	10,8821	11,8653	19,7980	20,7643
${}^1\chi^v$	3,0158	2,2736	3,1155	3,9085	8,4794	5,5014	8,2226	9,1974	10,0583	15,5008	17,4503
$N_{(molarv)}$	0	0	0	-16	-80	-18	-32	-50	-36	-71	-107
$N_{(Si)}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$N_{(-S-)}$	0	0	0	0	0	1	1	2	2	2	4
$N_{(Sulfone)}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$N_{(Cl)}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$N_{(Br)}$	0	0	0	1	5	0	0	0	0	0	0
$N_{(backboneester)}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$N_{(ether)}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$N_{(carbonate)}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$N_{(=c)}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$N_{(cyc)}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$N_{(fused)-1}$	-1	-1	-1	-1	-1	-1	2	2	0	0	0
$N_{(fused)}$	0	0	0	0	0	0	3	3	0	6	6

lenlänge der Abbe-Zahl ($\lambda_C=656$ nm, $\lambda_F=486$ nm bzw. $\lambda_D=589$ nm).

Das verwendete empirische Model besitzt gegenüber den zugrunde liegenden experimentellen Brechungsindizes eine Standardabweichung von $\pm 0,0157$ und einen Korrelationskoeffizienten von 0,9770. Somit werden 95,5% aller Moleküle im Rahmen des Fehlers richtig beschrieben [208].

$$n_{25^\circ C} \approx 1.885312 + 0.024558 \cdot \frac{(17 \cdot \chi^v - 20 \cdot \chi - 12 \cdot \chi^v - 9 \cdot N_{rot} + N_{ref})}{N} \quad (4.6)$$

$$N_{ref} \equiv -11N_F - 3N_{Cl} + 18N_S + 9N_{fused} + 12N_{HB} + 32N_{Si-Si} \quad (4.7)$$

$$N_{rot} \equiv N_{BBrot} + N_{SGrot} \quad (4.8)$$

Als mögliche Ursachen für die Streuung der experimentellen Brechungsindizes um die Korrelationsfunktion können die fehlende Berücksichtigung der Dispersion, kristalline Anteile in Teilen der Polymere und Schwankungen in der Messtemperatur genannt werden.

Die berechneten Brechungsindizes der geplanten und hergestellten Polymere sind in Tabelle 23 mit den zur Berechnung notwendigen Strukturparametern aufgetragen. Mit dem Parameter N_{HB} wird die Anzahl an starken Wasserstoffbindungen, wie sie in Aminen, Alkoholen, Harnstoff oder auch Säuren vorliegen, angegeben. N_{Si-Si} beschreibt die Anzahl an Si-Si Bindungen, N_{BBrot} die Anzahl an Rotationsachsen entlang der Wiederholungseinheit des Polymerrückgrats und N_{SGrot} die entsprechende Anzahl an Rotationsachsen in den Seitengruppen der Wiederholungseinheit.

Auf Basis der erhaltenen Werte ist eine deutliche Steigerung der Brechungsindizes für die Einführung der voluminösen, schwefelhaltigen und aromatischen Substituenten zu erwarten, was von den experimentellen Ergebnissen bestätigt wird.

Diese zeigen zudem eine geringe Steigerung der Brechungsindizes ($\Delta n \approx 0,012 - 0,021$) durch Verwendung von bifunktionellen Substituenten anstelle von monofunktionellen (Abb.60). Dabei nimmt die Steigerung mit zunehmender Größe der Substituenten ab, was mit einer geringeren Zunahme der molaren Brechung im Vergleich zum molaren Volumen zu erklären ist (Gl. 3.19).

Dabei bleibt für jede Syntheseplanung zu berücksichtigen, dass die sterischen Ansprüche der Moleküle und die damit verbundenen synthesespezifischen Konsequenzen bei der Vorhersage der Eigenschaften nicht berücksichtigt werden. Im Experiment gilt es somit immer die Realisierbarkeit der Produkte zu überprüfen.

Tab. 23: Berechnete Brechungsindizes für die geplanten Homopolymere bei einer Temperatur von 25°C

Monomer	St	MMA	FSt	BSt	PBMA	TSt	DTSt	ThSt	DTPSt	DDTPSt	DThPSt
$n_{(298K)}$	1,604	1,485	1,568	1,646	1,687	1,657	1,694	1,726	1,674	1,715	1,738
$N^{(ref)}$	0	0	-11	0	0	18	45	63	36	90	126
$N^{(rot)}$	3	6	3	3	6	4	4	4	6	6	6
$N^{(H)}$	8	7	9	9	17	13	20	22	24	40	42
${}^0\chi^v$	4,6712	4,5236	4,9718	6,5578	16,3434	8,0506	12,3600	13,5848	14,7395	23,3583	25,8078
${}^0\chi$	5,3973	5,4916	6,2676	6,2676	12,9557	8,6734	13,8112	14,5183	15,9325	26,2082	27,6224
${}^1\chi^v$	3,0158	2,2736	3,1155	3,9085	8,4794	5,5014	8,2226	9,1974	10,0583	15,5008	17,4503
$N^{(F)}$	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
$N^{(Cl)}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$N^{(S)}$	0	0	0	0	0	1	1	2	2	2	4
$N^{(fused)}$	0	0	0	0	0	0	3	3	0	6	6
$N^{(HB)}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$N^{(Si-Si)}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$N^{(BBrrot)}$	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
$N^{(SCrot)}$	1	4	1	1	4	2	2	2	4	4	4

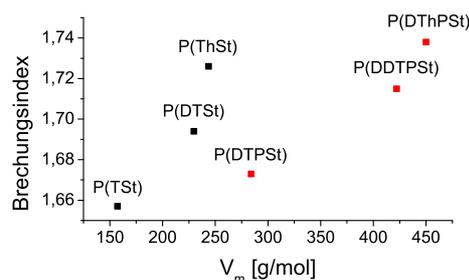


Abb. 60: Mittels Connectivity Indizes berechnete Brechungsindizes in Abhängigkeit von berechneten molaren Volumina der mono- (schwarz) und bi-funktionellen (rot) Monomersegmente

Durch die Vorhersage der Brechungsindizes lässt sich jedoch die Effizienz der molaren Brechung von funktionellen Gruppen gegenüber ihren molaren Volumina abschätzen und somit eine effektive Strategie zur Steigerung oder Senkung der Brechungsindizes entwickeln.

4.5.4 Brechungsindexvergleich

Aufgrund der synthetisierten Copolymere (Kap. 4.3) ist ein Vergleich zwischen den berechneten und experimentell ermittelten Brechungsindizes (Tab. 16) möglich. Aus den berechneten Brechungsindizes der hypothetischen Homopolymere (Tab. 23) lassen sich unter Verwendung der linearen Beschreibung des Brechungsindex für Copolymere (Gl. 3.18) ternäre Brechungsindexdiagramme für alle Monomerkombinationen erstellen (Abb. 61 - 66), so dass diese Werte mit den experimentell hergestellten Copolymeren (Abb. 55 und 56) verglichen werden können. Alle Monomerkombinationen sind mit den Homopolymeren P(St) und P(BSt), sowie einem der hergestellten Monomersegmente aufgetragen. In diesen Diagrammen sind die Homopolymere durch die Ecken dargestellt und ausgewählte theoretische Brechungsindizes aufgelistet.

Die über Connectivity Indizes vorhergesagten Brechungsindizes der *para* substituierten Styrol- und Methylmethacrylatderivate (Abb. 18) zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Brechungsindizes der Homopolymere. Aufgrund der Dispersion sind jedoch in Abhängigkeit der Wellenlänge deutliche Unterschiede vorhanden, so dass bei $\lambda=479$ nm ($\pm 0,016$) eine geringe und bei $\lambda=2000$ nm ($\pm 0,048$) eine stärkere Abweichung zu beobachten ist. Dies

ist mit der Grundmenge an ermittelten Brechungsindizes zu erklären, welche die Grundlage der Gleichung 4.6 bilden und zwischen $\lambda=400$ nm - 600 nm gemessen wurden. Die deutlichsten Abweichungen liegen für die Verbindungen P(BSt) $\Delta n(479 \text{ nm})=0,027$ und P(PBMA) $\Delta n(479 \text{ nm})=0,042$ vor.

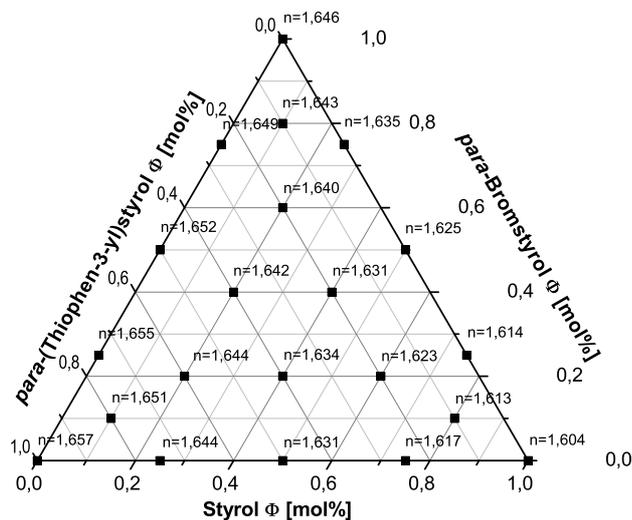


Abb. 61: Ternäres Brechungsindexdiagramm für Copolymere aus Styrol, *para*-Bromstyrol und *para*-(Thiophen-3-yl)styrol

Für die mittels Connectivity Indizes vorhergesagten Brechungsindizes ist eine gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten der hergestellten Monomersegmente zu beobachten. Dabei ist mit zunehmenden Volumen der Substituenten eine zunehmende Abweichung zu beobachten. Die in Tabelle 16 für eine $\lambda=2000$ nm angegebenen Werte zeigen niedrigere Werte, obwohl diese für Wellenlängenbereiche zwischen 400 nm - 600 nm berechnet wurden und aufgrund von Dispersion höher erwartet wurden.

Anhand der mittels Connectivity Indizes vorhergesagten Brechungsindizes der Monomersegmente sind die zwei Gruppen von verwendeten Substituenten (mono- und bifunktionell) zu erkennen. Für beide nimmt der Brechungsindex in der Reihe Thiophen < Dibenzothiophen < Thianthren zu. Dabei liegen die Brechungsindizes von P(DTPSt) und P(DDTPSt) unterhalb des Wertes von P(ThSt) (Abb. 60), so dass sich das Brechungsindexverhalten durch zwei unterschiedliche Fitfunktionen

beschreiben lässt. Ein ähnliches Verhalten konnte bereits für die T_g der polymeranalog hergestellten Monomersegmente (Abb. 46) beobachtet werden. Für die Brechungsindizes der experimentell hergestellten Copolymere liegt dagegen eine sukzessive Steigerung der Werte vor (Tab. 16). Dieses Verhalten wird besonders im Vergleich der ermittelten Werte deutlich, da für monofunktionelle Substituenten eine gute Übereinstimmung und für bifunktionelle eine deutliche Abweichung vorliegt.

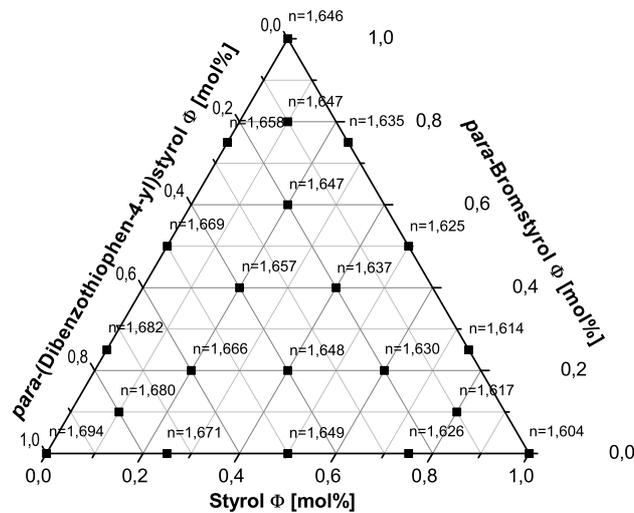


Abb. 62: Ternäres Brechungsindexdiagramm für Copolymere aus Styrol, *para*-Bromstyrol und *para*-(Dibenzothiophen-4-yl)styrol

Für die ternären Brechungsindexdiagramme ergeben sich aufgrund dieser Unterschiede zum Teil deutliche Abweichungen zu den experimentell hergestellten Copolymeren (Abb. 55 und 56), welche für die Bestimmung mittels Gleichung 3.17 und mittels Fitfunktion im Mittel $\Delta n=0,097$ und $\Delta n=0,056$ betragen.

Für die ausschließliche Betrachtung von monofunktionellen Monomersegmenten wird eine sehr gute Übereinstimmung der experimentellen Werte mit den entsprechenden ternären Brechungsindexdiagrammen beobachtet, so dass die mittleren Abweichungen auf $\Delta n=0,040$ (Gl. 3.17) und $\Delta n=0,011$ (Fit) sinken.

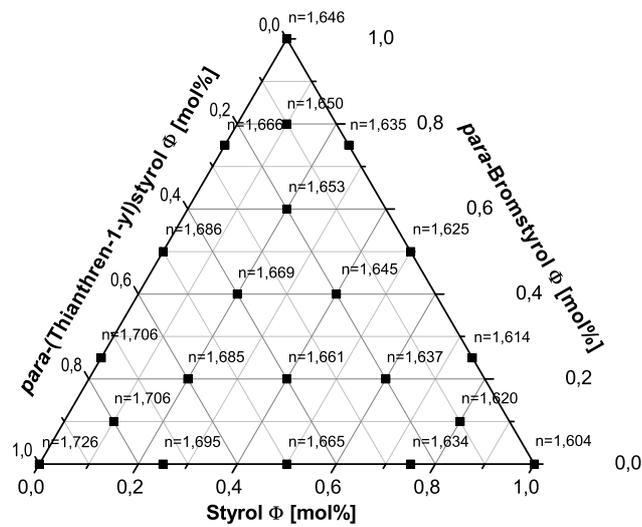


Abb. 63: Ternäres Brechungsindexdiagramm für Copolymere aus Styrol, *para*-Bromstyrol und *para*-(Thianthren-1-yl)styrol

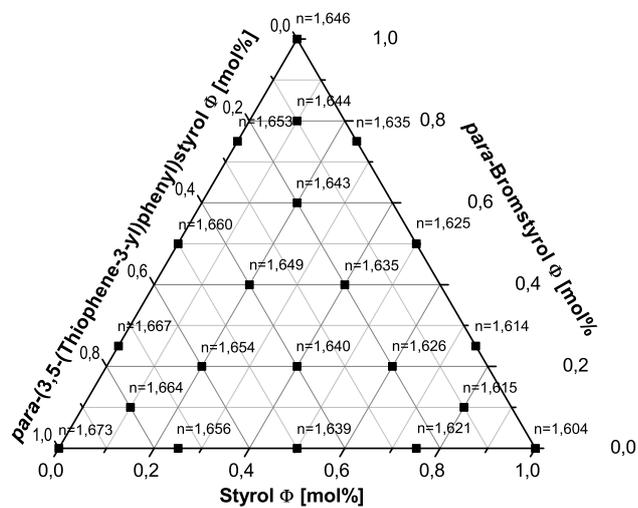


Abb. 64: Ternäres Brechungsindexdiagramm für Copolymere aus Styrol, *para*-Bromstyrol und *para*-(3,5-(Thiophen-3-yl)phenyl)styrol

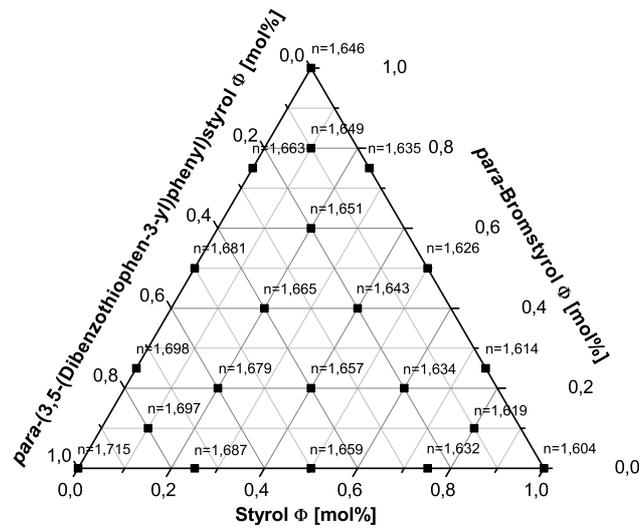


Abb. 65: Ternäres Brechungsindexdiagramm für Copolymere aus Styrol, *para*-Bromstyrol und *para*-(3,5-(Dibenzothiophen-4-yl)phenyl)styrol

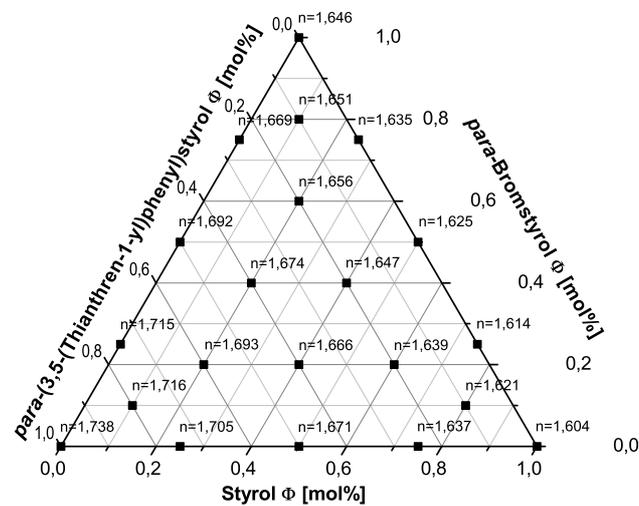


Abb. 66: Ternäres Brechungsindexdiagramm für Copolymere aus Styrol, *para*-Bromstyrol und *para*-(3,5-(Thianthren-1-yl)phenyl)styrol

Für die berechneten Brechungsindizes mittels Connectivity Indizes und die Fitfunktion aus den experimentell ermittelten Brechungsindizes liegt die beste Übereinstimmung vor, wie anhand der ermittelten Abweichungen zu beobachten ist. Die Genauigkeit der Übereinstimmung sinkt für die Monomersegmente in der Reihe TSt>ThSt>DTSt>DDTPSt>DTPSt>DThPSt. Für die ternären Brechungsindexdiagramme liegen in dieser Reihenfolge, mit steigendem Anteil an polymeranalog eingebauten Monomersegment, ebenfalls sinkende Übereinstimmungen vor.

Trotz des unbekanntes Fehlers der vorhergesagten (Kap. 4.5.1) und berechneten Brechungsindizes (Kap. 4.4) im Verhältnis zu den realen Werten für die Homopolymere der polymeranalog hergestellten Monomersegmente, stellen die entsprechenden ternären Brechungsindexdiagramme ein hilfreiches Mittel zur gezielten Planung von Copolymeren dar. So ermöglichen diese einen schnellen Überblick über die Machbarkeit von Polymeren mit gewünschten Brechungsindizes und bilden die Grundlage zur Synthese dieser Polymere im Rahmen des Fehlerbereichs.

4.6 Herstellung von nanoskaligen anorganischen Füllstoffen

4.6.1 Optisch aktive Partikel

Zur Herstellung von polymeren Nanokompositen mit definierten optischen Eigenschaften ist neben den Polymeren auch die kontrollierte Synthese von nanoskaligen Füllstoffen mit definierten Eigenschaften erforderlich.

Bei der Auswahl von geeigneten Partikelsystemen zur Herstellung von Kompositen werden in dieser Arbeit drei Aspekte berücksichtigt. Zunächst stellen der Brechungsindex und die optische Transparenz der Komposite die zentrale Zielgröße dar. Die Minimierung von Streu- und Beugungsverlusten, die auch eine hohe Transparenz des Komposits bedingt, resultiert aus einer möglichst geringen Differenz zwischen den Brechungsindizes der Polymermatrix und dem Füllstoff (Gl. 3.41). Anhand der Versuche zur Variation und Steigerung des Brechungsindex von Polymeren (Kap. 4.3 und Kap. 4.4) wurde gezeigt, dass der Brechungsindex der Polymere, aufgrund synthese- und anwendungstechnischer Grenzen, nicht unbegrenzt steigerbar ist. Die flexible Anpassung der Brechungsindizes von polymeren Matrices an anorganische Nanopartikelsysteme ist somit nur bedingt durchführbar.

Das zweite Kriterium zur Auswahl von geeigneten Füllstoffen ist die Kontrolle der Partikelgröße bei der Synthese von nanoskaligen Partikeln. Die Streuverluste und damit die Transparenz hängen neben den Brechungsindexdifferenzen vor allem von

der Größe der Füllstoffpartikel ab, so dass mit abnehmender Partikelgröße auch geringfügig größere Brechungsindexdifferenzen ausgeglichen werden können (Kap. 3.6.2). Hierfür wird zudem eine enge Größenverteilung der Partikel angestrebt. Neben der gezielten Einstellung der Partikelgröße kann eine gute Synthesekontrolle zusätzlich zur Funktionalisierung von Partikeln und somit zur Variation der Eigenschaften verwendet werden. Eine Erhöhung der Brechungsindizes durch die Nanopartikel wurde in dieser Arbeit nicht angestrebt.

Das dritte und ebenso wichtige Auswahlkriterium für die Partikelsysteme ist ihre optische Aktivität, da im Sinne des Projektvorhabens optisch aktive Nanokomposite mit dem Ziel der Verwendung als Verstärker in Wellenleiterstrukturen oder als aktive Medien hergestellt werden sollen. Favorisiert sind entsprechend Partikel aus laseraktiven Medien oder Partikel mit "Up-Conversion" Eigenschaften, über die einleitend in Kapitel 3.4.1 berichtet wurde.

Entsprechend dieser Überlegungen wurde versucht Füllstoffsysteme herzustellen, welche zu den hergestellten Polymersystemen einen möglichst ähnlichen Brechungsindex besitzen, einen möglichst kleinen Partikeldurchmesser ($d < 100$ nm) haben und zudem eine optische Aktivität bzw. laseraktive Eigenschaft aufweisen.

Anhand der Auswahlkriterien und im Bereich der Brechungsindizes der hier hergestellten Polymere (Kap. 4.4) sind in Tabelle 24 einige Partikelsysteme, die sich zur Herstellung von optisch aktiven Nanokompositen eignen, zusammengestellt.

Tab. 24: Gegenüberstellung der Brechungsindizes von anorganischen Partikeln mit optischer Aktivität (oben) oder Laseraktivität (unten)

Partikel	Wellenlänge [nm]	Brechungsindex	Literatur
CaF	600	1,434	[271]
YF ₃	500	1,510	[272]
NaYF ₄	975	1,550	[273]
LaF ₃	300	1,640	[274]
PbF ₂	600	1,764	[275]
ZrO ₂	4000	2,175	[276]
LiYF ₄	600	1,453	[277]
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	600	1,832	[278]
YVO ₄	600	2,003	[279]
Ti:Al ₂ O ₃	600	1,767	[280]

Unter Berücksichtigung der in Kapitel 3.4.1 angeführten Bedingungen zur Herstellung von anorganischen Nanopartikeln mit maximalen “Up-conversion“-Effekt zeichnen sich maximale optische Effekte bei Fluoriden ab. Im Vergleich zu Oxiden, Silicaten, Boraten und Phosphaten stellen Fluoride optimale Füllstoffe zur Herstellung optischer Nanokomposite dar. In Verbindung mit den in Tabelle 24 vorliegenden Brechungsindizes und der guten Synthesekontrolle bei der Herstellung von einheitlichen Nanopartikeln wurde LaF_3 als anorganisches Füllstoffsystem für weitere Versuche zur Herstellung optisch aktiver Nanokomposite ausgewählt.

4.6.2 Partikelsynthese

Die Synthese von LaF_3 und dotierten LaF_3 Partikeln wurde mittels Kofällung aus Natriumfluorid und Lanthanchlorid-heptahydrat durchgeführt [175]. Die Synthesevorschrift der Nanopartikel ist in Kapitel 6.6 angegeben. Zur Kontrolle der mittleren Partikelgröße während des Wachstumsschritts wurden grenzflächenaktive Tenside verwendet (vgl. Kap. 3.4). Neben Ölsäure wurde Ricinolsäure zur Kontrolle der Partikelgrößenverteilung unter gleichen Reaktionsbedingungen (5h bei 75°C) erprobt (Abb. 67). Die verwendeten Fettsäuren bilden dabei eine organische Hülle um die Nanopartikel, welche auch nach Aufarbeitung dieser erhalten bleibt.

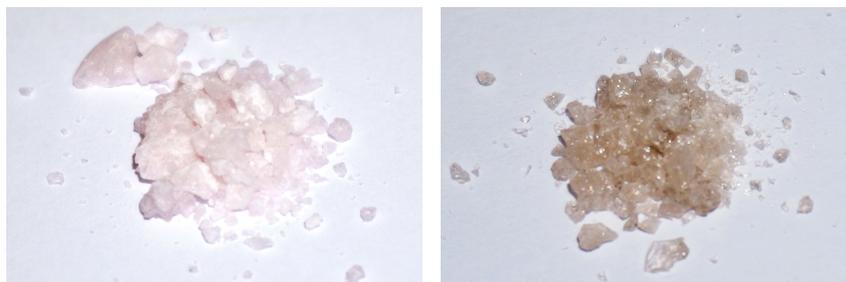


Abb. 67: $\text{LaF}_3:\text{Yb,Er}$ Partikel mit Funktionalisierung aus Ölsäure (links) bzw. Ricinolsäure (rechts)

Bei der Synthese wurden für die Produkte vier verschiedene Farben erhalten. So lag mit Ölsäure stabilisiertes LaF_3 bzw. $\text{LaF}_3:\text{Yb,Er}$ (Abb. 67, links) als weißer bzw. lachsfarbener Feststoff vor, wohingegen das Ricinolsäure stabilisierte LaF_3 bzw. $\text{LaF}_3:\text{Yb,Er}$ (Abb. 67, rechts) eine beige bzw. gelbbraune Farbe zeigte. Es liegen somit für Yb und Er Dotierungen kräftigere Farben der Partikel vor, welche auf den färbenden Charakter der Kationen (Yb^{3+} und Er^{3+}), aufgrund von Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich, zurückzuführen ist [258, 281].

4.6.3 Charakterisierung der Partikel

Kristallstruktur

Die Charakterisierung der hergestellten Partikel hinsichtlich ihrer Kristallstruktur erfolgte mittels Röntgendiffraktometrie (XRD). Das Diffraktogramm für das undotierte und organisch stabilisierte LaF_3 ist in Abbildung 68 dargestellt. Für undotierte LaF_3 Partikel sind die Referenzsignale von reinem LaF_3 als senkrechte Linien eingetragen [282]. Anhand dieses Vergleichs ist ersichtlich, dass es sich bei dem hergestellten Material um LaF_3 Partikel handelt, welche in einer trigonalen Kristallstruktur (Abb. 68 b)) mit den Gitterkonstanten $a=0,7187$ nm und $c=0,7350$ nm vorliegen.

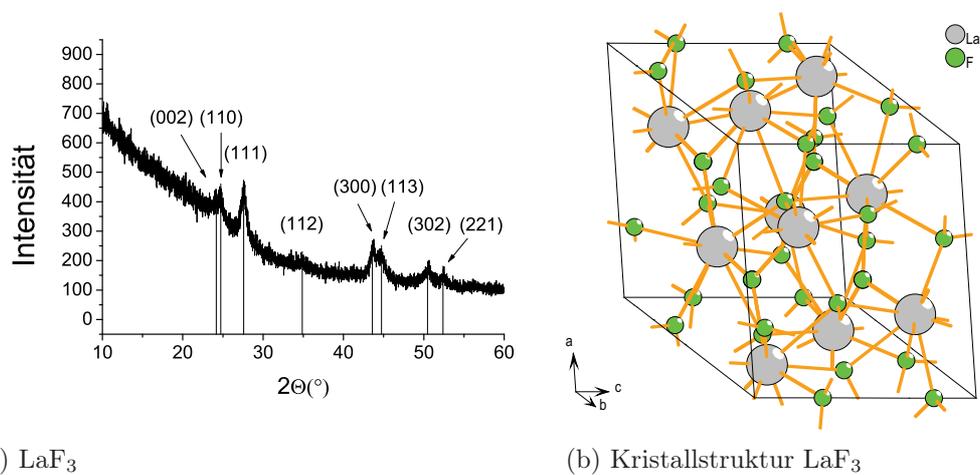


Abb. 68: Röntgenbeugungsdiagramm von Ölsäure stabilisierten Lanthanfluorid (links) mit entsprechender trigonalen Kristallstruktur (rechts)

Das Diffraktogramm des mit Yb und Er dotierten und organisch stabilisierten LaF_3 ist in Abbildung 69 dargestellt. Die Überprüfung der Beugungsreflexe bestätigt ebenfalls eine trigonale Kristallstruktur. Dabei sind im Vergleich zu reinem LaF_3 geringfügig größeren 2θ Winkel der Beugungsreflexe zu beobachten, welche eine Reduzierung der Gitterkonstanten ($a=0,7185$ nm und $c=0,7350$ nm) aufgrund der eingebauten Fehlstellen zeigen.

In den Diffraktogrammen der Proben ist ein starkes Rauschen für die Reflexe bei $2\theta < 35^\circ$ zu beobachten, welches durch diffuse Streuung aufgrund der Probenpräparation (mit Klebeband) hervorgerufen wird.

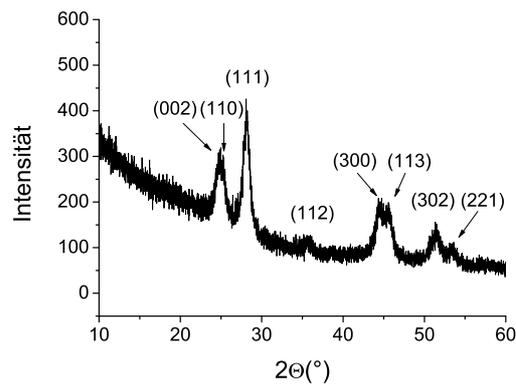


Abb. 69: Röntgenbeugungsdiagramm von Ölsäure stabilisierten, sowie mit Ytterbium und Erbium dotierten Lanthanfluorid Partikeln

Partikelgröße

Durch die Verwendung der Scherrer-Gleichung (Gl. 4.9) wurde aus den Halbwertsbreiten der Beugungsreflexe der mittlere Partikeldurchmesser der Kristalle berechnet. Hierfür müssen die Beugungsreflexe ohne Überlagerung vorliegen.

$$d_{HWB} = \frac{K \cdot \lambda}{HWB(\theta) \cdot \cos \theta} \quad (4.9)$$

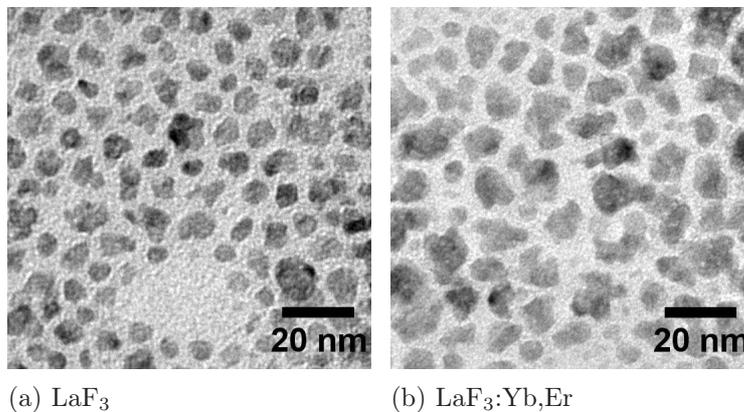
Entsprechend stehen aus den gemessenen Diffraktogrammen jeweils nur die drei Beugungsreflexe (111), (112) und (302) für die Auswertung zur Verfügung. Aufgrund des niedrigen Signal/Rausch-Verhältnis und der geringen Intensität für den Reflex bei $34,8^\circ$ (112) wurde auf dessen Auswertung verzichtet. Die erhaltenen Partikeldurchmesser für die Verwendung von Ölsäure als grenzflächenaktive Substanz zur Kontrolle des Partikelwachstums sind in Tabelle 25 angegeben. Diese zeigen sowohl für undotierte als auch dotierte LaF_3 Partikel nahezu identische mittlere Partikeldurchmesser von 8,99 nm bzw. 8,97 nm. Aufgrund der Messbedingungen und den Peakbreiten liegen für die Bestimmung der Partikeldurchmesser mittels Scherrer Gleichung mittlere Fehler von $\pm 0,2$ nm vor [283].

Die Partikeldurchmesser der Proben wurden neben der Scherrer-Gleichung auch mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) bestimmt. Zur Probenpräparation wurden die Partikel in Toluol mittels Ultraschallsonde dispergiert, auf ein Kupfergitter aufgetropft und das Lösemittel verdampft.

Tab. 25: Gegenüberstellung von gemessenen und berechneten Partikelgrößen von Ölsäure stabilisierten Partikeln

Probe	Stabilisator	d_{TEM} [nm]	Standardabweichung [nm]	XRD_{Peak} [°]	d_{HWB} [nm]
LaF ₃	ÖS	7,24	1,67	27,66	8,90
		-	-	50,66	9,09
LaF ₃ :Yb,Er	RS	9,20	2,33	-	-
	ÖS	6,24	2,15	28,08	9,86
	RS	7,44	2,07	51,33	8,09

Anhand der TEM Aufnahmen (Abb. 70) stellen sich die Partikel als ungeordnete Polyeder und nicht sphärisch dar. Zur Vereinfachung wurde der Partikeldurchmesser dem äquivalenten Kugeldurchmesser gleichgesetzt. Die Bestimmung der Partikeldurchmesser mittels TEM wurde an Partikeln vorgenommen, welche in den Aufnahmen separiert vorliegen, so dass nur eine begrenzte Auswahl ausgewertet wurde. Die Messwerte stellen den Mittelwert aus mindestens 1000 vermessenen Partikeln dar.

**Abb. 70:** Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von Ölsäure stabilisiertem Lanthanfluorid und mit Ytterbium und Erbium dotierten Lanthanfluorid Partikeln

Die Form der Ölsäure stabilisierten LaF₃ und LaF₃:Yb,Er Nanopartikel ist aus den TEM Aufnahmen in Abbildung 70 ersichtlich. Hierbei liegen trapezartige bzw. fünfeckige Strukturen vor. Während der TEM Präparation der Proben konnte be-

obachtet werden, dass sich mit abnehmendem Partikeldurchmesser und zunehmender Dispersionszeit die Partikelform einer Kugelform annähert. Dabei wurde mit zunehmender Polarität der grenzflächenaktiven Moleküle zusätzlich eine steigende Dispersionszeit beobachtet, um Nanopartikelagglomerate in ihre konstituierenden Primärpartikel zu zerteilen. Entsprechend wurden für die TEM Aufnahmen in der Reihe Ölsäure<Ricinolsäure stärkere Agglomerationseffekte (Abb. 70) beobachtet. Für die Verwendung von Ölsäure (ÖS) und Ricinolsäure (RS) als stabilisierende, tensioaktive Verbindungen wurden aus den TEM Aufnahmen die Partikeldurchmesser bestimmt und in Tabelle 25 den Ergebnissen aus den XRD Messungen gegenübergestellt.

Die aus den TEM Aufnahmen ermittelten Partikeldurchmesser sind für $\text{LaF}_3:\text{Yb,Er}$ geringfügig kleiner als für LaF_3 . Die Größenvariation liegt allerdings im Bereich der Messunsicherheit. Für die mit Ricinolsäure stabilisierten LaF_3 und $\text{LaF}_3:\text{Yb,Er}$ Partikel lassen sich geringfügige Steigerungen der Partikeldurchmesser feststellen, die jedoch ebenfalls im Bereich der Messunsicherheit liegen.

Die Untersuchung der mit Ricinolsäure stabilisierten Partikel wurde mit XRD nicht durchgeführt, da bereits anhand der Ölsäure stabilisierten Partikel die erfolgreiche Synthese von LaF_3 - und $\text{LaF}_3:\text{Yb,Er}$ -Partikeln belegt werden konnte. So kann lediglich für die Ölsäure stabilisierten Systeme ein Vergleich zwischen den Charakterisierungsmethoden erfolgen. Anhand der Ergebnisse ist zu beobachten, dass mittels TEM kleinere Partikeldurchmesser ($d_{\text{TEM}} < d_{\text{XRD}}$) erhalten werden, als bei XRD Messungen.

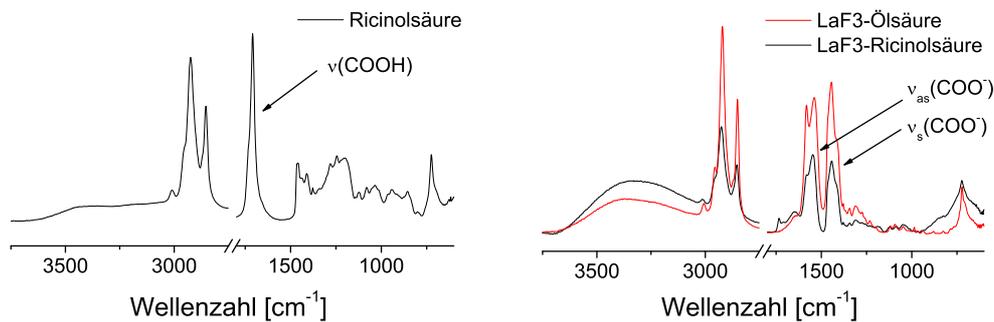
Bei der Auswertung mittels XRD Diffraktogramm werden, im Vergleich zu der Auswertung der TEM Aufnahmen, in der Signalbreite der Beugungsreflexe alle Partikel berücksichtigt. Die Ergebnisse aus der Scherrer-Gleichung stellen jedoch nur einen Näherungswert dar, welcher in Abhängigkeit von Mess- und Probenparametern variieren kann [283]. Für die untersuchten Proben wird durch beide Methoden eine gute Übereinstimmung beobachtet.

Funktionalisierung

Neben der Art, Kristallstruktur und Größe der hergestellten Nanopartikel ist auch die Anwesenheit und die Bindungsart des während der Synthese verwendeten Stabilisators von Bedeutung. Der Nachweis von organischen Molekülen an der Partikeloberfläche wurde mit IR-Spektroskopie durchgeführt.

Der Spektrenvergleich mit reiner Ricinolsäure (Abb. 71) zeigt, dass bei 1708 cm^{-1} die Valenzschwingung der Carbonsäuregruppe vorliegt, welche während der Syn-

these vollständig verschwindet und stattdessen die symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingungen der Carboxylationen bei 1442 cm^{-1} und 1546 cm^{-1} ausgebildet werden (Abb. 71, rechts). Dieser Unterschied wird in gleicher Weise für Ölsäure beobachtet, so dass gefolgert wird: die Funktionalisierung durch die organischen Säuren erfolgt durch eine ionische Bindung der Carboxylat-Ionen an die Partikeloberfläche. Beispielsweise könnten diese in Form von $\text{LaF}_2^+(\text{RCOO})^-$ oder $\text{LaF}^+(\text{RCOO})_2^-$ vorliegen. Die so gebildete organische Hülle um die Partikel basiert demnach nicht auf physikalischer Adsorption, sondern auf einer chemischen Reaktion und der stabilen Anbindung der Hülle an die Partikeloberfläche.



(a) Ricinolsäure

(b) LaF₃ mit gebundener Carboxylatgruppe

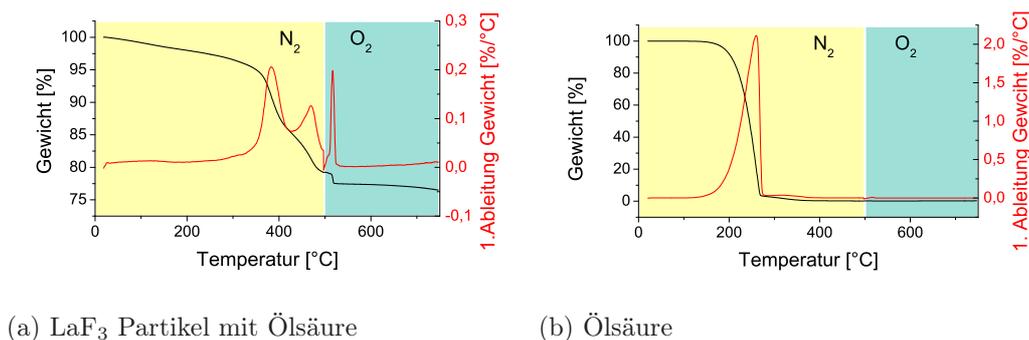
Abb. 71: IR Spektrum von reiner Ricinolsäure (links) und den an Lanthanfluorid gebundenen Carboxylatgruppen der Ölsäure (rechts, rot) und Ricinolsäure (rechts, schwarz)

Zur Bestimmung der Menge an organischem Material auf der Partikeloberfläche wurden thermogravimetrische Untersuchungen (Abb. 72) durchgeführt. Hierbei erfolgt die Messung der Masseänderung in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur und Zeit. Zur Vermeidung von Oxidation während des Aufheizvorgangs wurde der Probenraum bis 500°C mit Stickstoff gespült. Oberhalb von 500°C wurde dieser mit Sauerstoff gespült, so dass verbliebene organische Reste vollständig zersetzt werden.

Anhand der Messkurve für die mit Ölsäure stabilisierten LaF₃ Partikel (Abb. 72, links) ist ersichtlich, dass für die Aufheizrate ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) bis 350°C eine kontinuierliche Gewichtsabnahme der Partikel vorliegt. Diese wird neben dem Verdampfen von Lösemittelresten hauptsächlich durch den Verlust von nicht gebundener Ölsäure hervorgerufen. Dieses Verhalten kann für reine und ungebundene Ölsäure

(Abb. 72, rechts) bereits zwischen 150°C bis 250°C beobachtet werden, obwohl diese einen Siedepunkt (Sdp.) von 360°C besitzt.

Des Weiteren werden für die mit Ölsäure stabilisierten LaF₃-Partikel zwei Maxima in der Gewichtsabnahme beobachtet. Bei beiden Masseverlusten handelt es sich um verdampfte Ölsäure, welche sich lediglich in ihrem Bindungsverhältnis unterscheidet und somit zwischen sekundär und primär gebundener Ölsäure unterschieden werden muss.

(a) LaF₃ Partikel mit Ölsäure

(b) Ölsäure

Abb. 72: Thermogravimetrische Messkurven für Ölsäure stabilisierte LaF₃ Partikel (links) und reine Ölsäure (rechts) zwischen 25°C und 750°C

Als primär gebundene Ölsäure wird hier der Anteil bezeichnet, welcher bei $\approx 470^\circ\text{C}$ abgespalten wird. Bei diesem handelt es sich um ionisch gebundene Ölsäure, die eine höhere Temperaturstabilität aufweist. Bei sekundärer Ölsäure handelt es sich um den Anteil, welcher durch hydrophobe (aliphatische Reste) und polare Nebenvalenzkräfte (Wasserstoffbrückenbindungen) an die Oberfläche adsorbiert ist. Dieser Anteil erzeugt einen maximalen Masseverlust bei einer wesentlich niedrigeren Temperatur von $\approx 382^\circ\text{C}$, der geringfügig oberhalb der Siedetemperatur liegt (siehe oben).

Die aus den thermogravimetrischen Untersuchungen ermittelten primär bzw. sekundär gebundenen Anteile von Liganden an LaF₃- und LaF₃:Yb,Er-Partikeln sind in Tabelle 26 aufgetragen. Mit Ausnahme der mit Ricinolsäure stabilisierten LaF₃:Yb,Er-Partikel liegen für alle Partikelproben vergleichbare Anteile für primär gebundene Liganden vor. Für Ricinolsäure stabilisierte LaF₃:Yb,Er-Partikel ist der Anteil direkt gebundener Liganden dagegen doppelt so hoch. Da in den Partikelgrößen für dieses System keine deutlichen Unterschiede im Vergleich zu den anderen Proben festgestellt wurden (siehe oben), kann eine höhere Ordnung der Moleküle bzw. eine höhere Packungsdichte auf der Partikeloberfläche angenommen

werden. So kann auch der deutlich kleinere Anteil an sekundär gebundenen Molekülen im Gegensatz zu den übrigen Partikelsystemen erklärt werden, da durch die höhere Packungsdichte in der primären Molekülschicht weniger Platz zur sekundären Wechselwirkung vorliegt und somit weniger Moleküle gebunden vorliegen. Für die übrigen Partikelsysteme liegt ein bis zu 50% größerer Anteil an sekundär gebundenen Molekülen vor.

Tab. 26: Molare Anteile an primär und sekundär gebundenen Liganden an der Partikeloberfläche nach der Synthese (S) von undotierten und dotierten LaF₃ Partikeln

Partikel	Reaktion	Ligand	Molarer Anteil	
			Primär [mmol/g]	Sekundär [mmol/g]
LaF ₃	S	ÖS	~ 0,258	~ 0,530
	S	RS	~ 0,174	~ 0,246
LaF ₃ :Yb,Er	S	ÖS	~ 0,219	~ 0,377
	S	RS	~ 0,471	~ 0,129

Basierend auf diesen Werten ist in Abschnitt 4.6.5 die Belegung der Partikeloberfläche bzw. die Molekülzahl pro Quadratnanometer berechnet, sowie mit den Ergebnissen aus den Ligandenaustauschreaktionen gegenübergestellt und diskutiert wurden.

4.6.4 Optische Eigenschaften

Die Herstellung von LaF₃:Yb,Er Partikeln erfolgte mit dem Ziel der Synthese von Nanopartikeln mit "Up-Conversion" Eigenschaften, wie es für dieses Partikelsystem in der Literatur berichtet wird. Aus der Literatur ist bekannt, dass durch die Dotierung von LaF₃ mit Yb und Er zusätzliche intermediäre Übergangszustände und somit entsprechende Energieübergänge erzeugt werden [284]. So besitzen Yb-Ionen einen breiten Absorptionsquerschnitt (²F_{5/2}→²F_{7/2} Übergang) bei λ=980 nm und mit ²F_{5/2} ein Energieniveau, welches nahezu resonant mit dem ⁴I_{11/2} Energieniveau von Er-Ionen ist, so dass ein effizienter Energietransfer für diese Ionen vorliegt. Die Emission der Photonen wird für λ=1535 nm berichtet [175].

Aufgrund der hohen Wellenlänge der Emission war ein direkter Nachweis durch Lumineszenzmessungen nicht möglich. Es lässt sich jedoch ein indirekter Nachweis

der ‐Up-Conversion‐ Eigenschaft der Nanopartikel durch die Detektion der Absorptionsbande bei ≈ 980 nm f‐hren. Hierf‐ur wurden UV-Vis Absorptionsspektren der in THF dispergierten $\text{LaF}_3:\text{Yb},\text{Er}$ Nanopartikel aufgenommen.

Anhand des Absorptionsspektrums f‐ur die mit ‐ls‐ure stabilisierten $\text{LaF}_3:\text{Yb},\text{Er}$ Partikel (Abb. 73, links) wird eine starke Absorptionsbande im kurzwelligeren Licht bis $\lambda=500$ nm beobachtet, welche durch Lichtstreuung hervorgerufen wird. Im langwelligeren Bereich bei $\lambda=975$ nm liegt zus‐tzlich die Absorptionsbande der ‐Up-Conversion‐ Anregung vor.

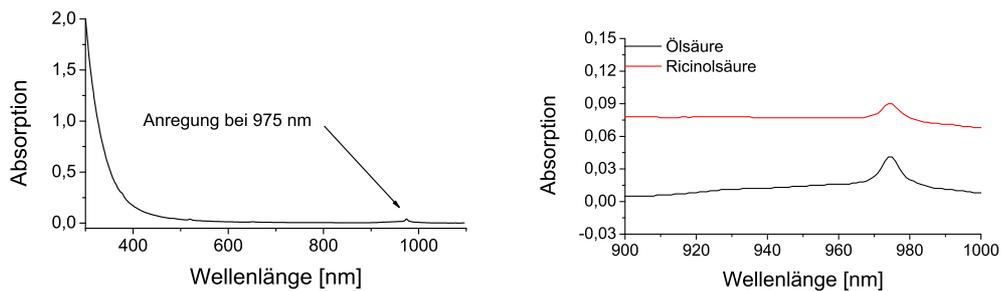


Abb. 73: Absorptionsverhalten von ‐ls‐ure (links und rechts) und Ricinols‐ure (rechts) stabilisierten $\text{LaF}_3:\text{Yb},\text{Er}$ Partikeln mit einer Konzentration von $c=20$ mg/ml in THF

F‐ur die mit Ricinols‐ure stabilisierten $\text{LaF}_3:\text{Yb},\text{Er}$ Partikel (Abb. 73, rechts) liegt ebenfalls bei $\lambda=975$ nm eine Absorptionsbande vor. Zur ‐berpr‐fung wurden ebenfalls UV-Vis Messungen an LaF_3 -Partikeln durchgef‐hrt, f‐ur die jedoch keine Absorptionsbande bei $\lambda=975$ nm gefunden wurde. Aufgrund dieser Beobachtung k‐nnen f‐ur die hergestellten dotierten Nanopartikel die erwarteten ‐Up-Conversion‐ Eigenschaften angenommen werden.

Zus‐tzlich wurden entsprechend des Lambert-Beerschen Gesetzes die Extinktionskoeffizienten f‐ur die ‐Up-Conversion‐ Anregung bei $\lambda=975$ nm berechnet und die Ergebnisse in Tabelle 27 dargestellt. F‐ur die dotierten Partikel mit einer Schale aus ‐ls‐ure wurde dabei ein ann‐hernd f‐unfmal so hoher Extinktionskoeffizient bestimmt als f‐ur Ricinols‐ure. Als Ursache hierf‐ur k‐nnen sowohl ver‐nderte Solvatisierungseigenschaften der Partikel aufgrund von zus‐tzlichen Hydroxygruppen, sowie geringf‐ugige Unterschiede in den Partikelgr‐o‐en durch die Verwendung unterschiedlicher Liganden bei der Synthese sein. Beide Prozesse w‐urden die Partikelkonzentration w‐ahrend der UV-Vis Messung beeinflussen und eine entsprechende Ver‐nderung des Messergebniss erzielen.

Tab. 27: Extinktionskoeffizienten für die Ölsäure und Ricinolsäure stabilisierten LaF₃:Yb,Er Partikel bei einer Wellenlänge von $\lambda=975$ nm

Ligand	Konzentration [mol/ml]	Absorption	Extinktionskoeffizient [l/mol · cm]
Ölsäure	0,00438	0,028	6393
Ricinolsäure	0,00942	0,013	1380

Dieses Verhalten wurde ebenfalls für den Ligandenaustausch von Phosphan- und Thiolliganden an Gold Nanopartikeln berichtet. Als Ursache für die Unterschiede in den UV-Vis Spektren wurden hierbei ebenfalls veränderte Solvatisierungseigenschaften der Liganden und somit Unterschiede in den Partikelsuspensionen, sowie Unterschiede in den Ligandenlängen angenommen [285].

4.6.5 Ligandenaustauschreaktion

Für die Herstellung von optisch wirksamen Nanokompositen ist die Vermeidung von Agglomeration nach dem Herstellungsprozess der Nanopartikel oder während des Einmischens in eine Polymermatrix von zentraler Bedeutung. Dies kann durch die Anpassung der Nanopartikeloberfläche, beispielsweise mit der Variation der Polarität oder den hydrophoben bzw. hydrophilen Eigenschaften, an die später vorherrschenden Umgebungsbedingungen erfolgen [205, 286]. Bei der als Carboxylation vorliegenden organischen Hülle lässt sich diese Anpassung durch Ligandenaustauschreaktionen realisieren und somit das Eigenschaftsprofil der Kern/Schale Partikel gezielt einstellen. Diese Reaktion lässt sich auf Thiole, Phosphane, Amine und Fettsäuren anwenden und ist somit für eine Vielzahl an Verbindungen zugänglich [180, 185, 203].

Die in diesem Teil der Arbeit hergestellten organisch modifizierten Nanopartikel sollen mit den in Kapitel 4.2.2 und 4.3 hergestellten Polymeren zur Darstellung von optisch aktiven Nanokompositen verwendet werden. Für die polymeranaloge Umsetzung mit voluminösen schwefelhaltigen Substituenten kann dabei eine Erhöhung der Polarität der Polymerstruktur beobachtet werden. Entsprechend soll durch Ligandenaustausch mit 3-(3-Thienyl)acrylsäure und 4-Bromzimtsäure eine Anpassung der Polarität erfolgen, die den hergestellten Polymeren entspricht.

Den Ausgangspunkt für die Durchführung von Ligandenaustauschreaktionen (LAR) bilden die mit Ölsäure modifizierten LaF₃- und LaF₃:Yb,Er-Partikel mit einem

Durchmesser von 6,24 nm bzw. 7,24 nm. Die Reaktionen an diesen Partikeln wurden für 24h in 1,2-Dichlorbenzol (DCB) mit einem konstanten Partikel-Ligand Verhältnis von 120 mg zu 1 g durchgeführt. Die Reaktion mit Ricinolsäure wurde zur Vermeidung von unerwünschten Nebenreaktionen, verbunden mit dem Verlust der Reaktivität der Hydroxylgruppe, nicht oberhalb 80°C durchgeführt [180]. Die Umsetzung mit *trans*-3-(3-Thienyl)acrylsäure (TAS) und 4-Bromzimtsäure (BZS) erfolgte bei 100°C mit gleichen Masseverhältnis (Abb. 74).

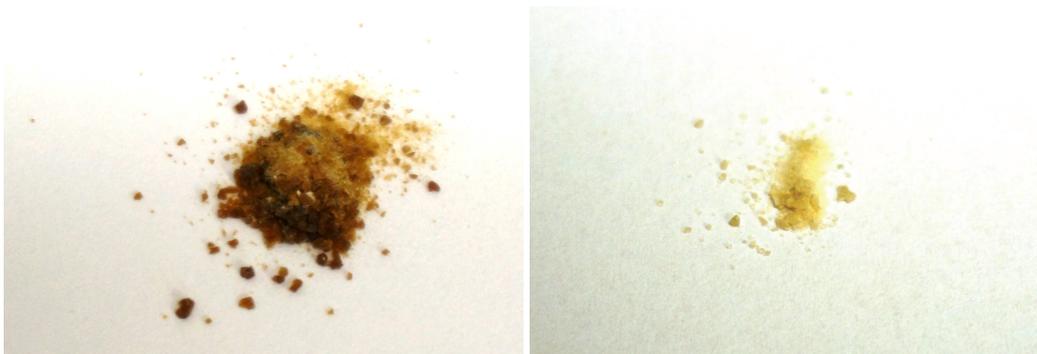


Abb. 74: Erhaltene Produkte nach der Ligandenaustauschreaktion von Ölsäure durch 3-(3-Thienyl)acrylsäure (links) und 4-Bromzimtsäure (rechts) an $\text{LaF}_3\text{:Yb,Er}$ -Partikeln

Nach dem Ligandenaustausch mit 3-(3-Thienyl)acrylsäure und 4-Bromzimtsäure konnte die Fällung der Nanopartikel nicht mit Ethanol oder Methanol erfolgen, da die Partikel vollständig dispergiert vorlagen und trotz der Verwendung einer Zentrifuge (16000 rpm für 20 min) nur bedingt Sedimentation zeigten. Unter diesen Bedingungen war die Separierung der Partikel nur unter Verlusten möglich. Stattdessen wurden 1-Butanol bzw. 1,4-Dioxan als Fällungsmittel verwendet, da diese eine deutlich niedrigere Polarität aufweisen. In diesen lassen sich die Carbonsäuren noch vollständig lösen, aber die modifizierten Partikel separieren.

Für den Ligandenaustausch der Ölsäure wurden deutliche Farbunterschiede an den Partikeln beobachtet (Abb. 74). Anstelle der weißen Farbe für Ölsäure stabilisierte LaF_3 Partikel wurden durch den Austausch gegen 3-(3-Thienyl)acrylsäure und 4-Bromzimtsäure hellgelb bzw. beige farbige Partikel erhalten. Für die Ölsäure stabilisierten lachsfarbenen $\text{LaF}_3\text{:Yb,Er}$ Partikel wurden dagegen für die Funktionalisierung mit 3-(3-Thienyl)acrylsäure bzw. 4-Bromzimtsäure goldbraune bzw. gelbe Partikel erhalten.

4.6.6 Charakterisierung des Ligandenaustauschs

Die Überprüfung des erfolgreich durchgeführten Ligandenaustauschs erfolgte durch IR-Spektroskopie. Die IR-Spektren der entsprechend hergestellten Partikelsysteme sind in Abbildung 75 dargestellt. In den Spektren werden keine Valenzschwingungen der Carboxygruppe im Bereich zwischen 1725 cm^{-1} - 1690 cm^{-1} beobachtet. Stattdessen liegen ausgeprägte Signalbanden bei 1562 cm^{-1} und 1420 cm^{-1} vor, welche Carboxylationen zugeordnet werden. Zudem liegen nach dem Ligandenaustausch für die eingeführten konjugierten und aromatischen Strukturen im Fingerprintbereich weitere Signale vor, so dass von einem erfolgreichen Austausch der Liganden ausgegangen wird.

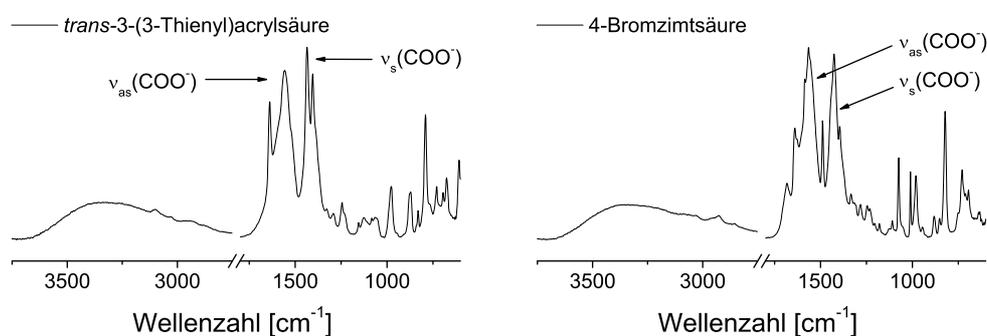
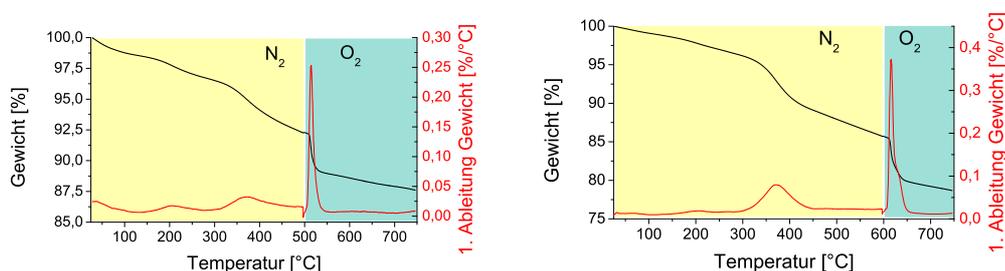


Abb. 75: IR-Spektren der *trans*-3-(3-Thienyl)acrylsäure (links) und 4-Bromzimtsäure (rechts) stabilisierten $\text{LaF}_3:\text{Yb,Er}$ -Partikel nach der Ligandenaustauschreaktion

Durch den Austausch der Fettsäuren gegen kurze aromatische Säuren ist für die Anordnung dieser an der Partikeloberfläche mit einer deutlichen Veränderung der Belegungsdichte zu rechnen. Fettsäuren besitzen aufgrund ihrer Kettenlänge unterschiedliche Konformationen, welche einen großen Rotationsradius beanspruchen. Für 3-(3-Thienyl)acrylsäure und 4-Bromzimtsäure liegen dagegen lediglich zwei aliphatische σ -Bindungen als Rotationsachsen vor. Zudem sind diese Strukturen deutlich kürzer, so dass im Gegensatz zu den Fettsäuren ein geringeres Belegungsvolumen der Partikeloberfläche angenommen werden kann.

Die Überprüfung dieser Annahme erfolgte durch thermogravimetrische Untersuchungen an den durch Ligandenaustausch hergestellten Partikelsystemen (Abb. 76). Anhand dieser Messkurven sind deutliche Unterschiede im Vergleich zu den

Fettsäuren zu beobachten. Aufgrund der Ligandenaustauschreaktion und der entsprechenden Aufarbeitung ist die Gewichtsabnahme zwischen 25°C und 250°C dem Verdampfen von eingeschlossenem Ethanol (Sdp.=78°C), 1,4-Dioxan (Sdp.=101°C) und DCB (Sdp.=179°C) als Lösungsmittelreste zuzuordnen. Zudem ist für das Abdampfen der konjugierten und aromatischen Liganden im Gegensatz zu den Fettsäuren nur ein Signal zwischen 250°C und 500°C in den Messkurven (Abb. 76, links) zu beobachten. Auch für die Ausdehnung des Messbereichs bis 600°C unter Stickstoffatmosphäre lässt sich kein zusätzliches Signal detektieren. Für reine 3-(3-Thienyl)acrylsäure liegt die maximale Gewichtsabnahme in der thermogravimetrischen Analyse bereits bei 205°C und für 4-Bromzimtsäure bei 240°C vor.



(a) LaF₃:Yb,Er Partikel mit 3-(3-Thienyl)-acrylsäure (b) LaF₃:Yb,Er Partikel mit 4-Bromzimtsäure

Abb. 76: Thermogravimetrische Messkurven nach Ligandenaustausch mit 3-(3-Thienyl)acrylsäure (links) und 4-Bromzimtsäure (rechts) an LaF₃:Yb,Er Partikeln

Als Ursache für die sekundär gebundenen Liganden wurden hydrophobe Wechselwirkungen genannt, welche für diese neuen Liganden, aufgrund der polaren aromatischen Struktur und dem fehlenden ausgedehnten aliphatischen Rest, nicht vorliegen. Ebenfalls liegen bei den aromatischen Liganden kürzere Gyrationradien vor, wodurch eine geringere Verhakung zwischen den Liganden möglich ist, welche für das Auftreten von sekundär gebundenen Molekülen verantwortlich sein könnte.

Die mittels thermogravimetrischer Analyse ermittelten Ergebnisse sind in Tabelle 28 dargestellt. Für die Ergebnisse aus dem Ligandenaustausch von Ölsäure durch Ricinolsäure ist ein deutlicher Unterschied zu den Werten aus der Partikelsynthese unter Verwendung von Ricinolsäure zu erkennen. So konnten für primär und sekundär gebundene Fettsäuren gleiche molare Anteile bestimmt werden. Im Vergleich zu den Ergebnissen der Partikelsynthese liegen die molaren Anteile für primär gebundene Moleküle zwischen und die Anteile an sekundär gebundenen Molekülen

oberhalb dieser Werte.

Für die Einführung der aromatischen Liganden spricht in den Messkurven die beobachtete Gewichtsabnahme. Diese ist den primär gebundenen Molekülen zuzuordnen, da im IR-Spektrum bereits die Signale der Carboxylationen der neu eingeführten Liganden nachgewiesen werden konnten.

Tab. 28: Thermogravimetrische Ergebnisse nach dem Ligandenaustausch (L) an LaF_3 und $\text{LaF}_3\text{:Yb,Er}$ Partikeln

Partikel	Reaktion	Ligand	Molarer Anteil	
			Primär [mmol/g]	Sekundär [mmol/g]
LaF_3	L	RS	$\sim 0,325$	$\sim 0,374$
	L	TAS	$\sim 0,448$	n.d.
	L	BZS	$\sim 0,340$	n.d.
$\text{LaF}_3\text{:Yb,Er}$	L	RS	$\sim 0,209$	$\sim 0,197$
	L	TAS	$\sim 0,302$	n.d.
	L	BZS	$\sim 0,340$	n.d.

Entsprechend sind in Tabelle 28 keine Anteile sekundär gebundener Liganden aufgelistet. Aus den ermittelten Anteilen an primär gebundenen Molekülen ist ersichtlich, dass für die $\text{LaF}_3\text{:Yb,Er}$ Partikel im Vergleich zu den LaF_3 Partikeln kleinere Mengen an gebundenen Liganden vorliegen, was mit dem geringfügig kleineren mittleren Durchmesser der Ausgangspartikel erklärt werden kann (Vgl. Tab. 25). Mit Ausnahme der Synthese von Ricinolsäure stabilisierten $\text{LaF}_3\text{:Yb,Er}$ Partikeln liegen durch die Einführung von aromatischen Liganden größere Anteile an primär gebundenen Molekülen vor. Dies entspricht der zuvor gemachten Annahme, wonach durch einen geringeren Platzbedarf der aromatischen Liganden eine höhere Ordnung an der Partikeloberfläche erzielt werden kann.

Einfluss auf Partikelgröße

Da für Ligandenaustauschreaktionen geringfügige Abnahmen der Partikelgrößen berichtet wurden [202, 205], erfolgte die Überprüfung der Beeinflussung der Partikelgröße und -form durch die Ligandenaustauschreaktion. Dies wurde mittels TEM Untersuchungen durchgeführt, wobei zur Angabe der Partikelgröße mindestens 600 Nanopartikel vermessen wurden. Die ermittelten Partikelgrößenverteilungen sind mit den aus der Synthese ermittelten Werten in Abbildung 77 dargestellt.

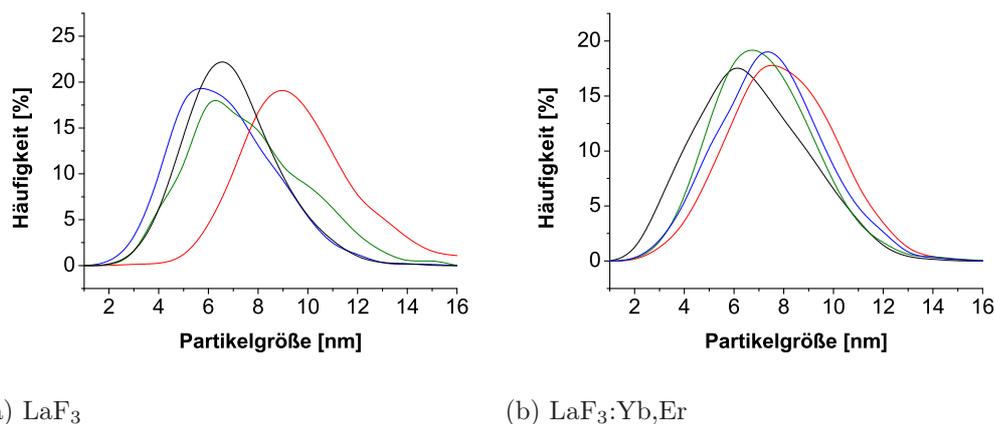
(a) LaF_3 (b) $\text{LaF}_3:\text{Yb,Er}$

Abb. 77: Größenverteilungen von Kern/Schale Partikeln nach der Synthese mit Ölsäure (Schwarz) und Ricinolsäure (Rot) bzw. nach der Ligandenaustauschreaktion durch 3-(3-Thienyl)acrylsäure (Grün) und 4-Bromzimsäure (Blau)

Aus den ermittelten Verteilungskurven der Partikelgrößen lässt sich lediglich für die Synthese von Ricinolsäure stabilisierten LaF_3 Partikeln eine geringfügige Verschiebung zu größeren Partikeldurchmessern beobachten. Die übrigen Verteilungsfunktionen zeigen nahezu gleiche Kurvenverläufe mit nahezu identischen Verteilungsmaxima. Die vorhandenen Verschiebungen der Verteilungsmaxima liegen dabei im Bereich der Standardabweichung. Zudem liegen für alle Partikelsysteme enge Partikelgrößenverteilungen zwischen 2 nm - 16 nm vor. Aus Abbildung 77 lassen sich keine signifikanten Unterschiede feststellen, die auf Ligandenaustauschreaktionen zurückgeführt werden können.

Partikelbelegung

Aus den ermittelten durchschnittlichen Partikeldurchmessern, sowie der Menge an gebundenen Liganden pro Messprobe lassen sich unter der Annahme ideal sphärischer Partikel weitere Charakterisierungsgrößen für die Kern/Schale Partikel berechnen (Tab. 29). Mit der Dichte von LaF_3 Partikeln ($\rho=5,936 \text{ g/cm}^3$) [287] lässt sich die Menge an Nanopartikeln pro Gramm Probe, die Oberfläche pro Partikel (kugelförmig) und die Menge bzw. Anzahl an gebundenen Ligandenmolekülen pro Partikeloberfläche berechnen.

Tab. 29: Berechnete Partikelcharakteristika von Kern/Schale Partikeln auf Basis von dotierten und undotierten LaF₃

Partikel	Ligand	Partikel pro 1g	Fläche pro Partikel [m ² /g]	Partikel- belegung [mmol/m ²]	Liganden pro Fläche [Moleküle/nm ²]
LaF ₃	ÖS	1,06 E+17	17,5	0,0147	9,14
	RS	5,20 E+16	13,8	0,0126	7,83
	TAS	1,14 E+17	18,0	0,0249	15,51
	BZS	1,71 E+17	20,5	0,0166	10,29
LaF ₃ :Yb,Er	ÖS	1,67 E+17	20,4	0,0107	6,68
	RS	9,82 E+16	17,1	0,0276	17,15
	TAS	1,32 E+17	18,8	0,0160	9,97
	BZS	1,17 E+17	18,1	0,0188	11,66

Aus den Werten ist ersichtlich, dass die Partikelzahl pro Gramm und die Oberfläche pro Partikel für alle undotierten und dotierten Proben in der gleichen Größenordnung liegen und lediglich für die Ricinolsäure stabilisierten LaF₃ Partikel eine signifikante Abweichung zeigen. Die Abweichungen dieser Proben sind mit den 2 nm größeren Partikeldurchmessern zu erklären, welche für die Berechnung der Partikeloberfläche und Partikelbelegung als Grundlage dienen. Die Belegungsdichte der Partikeloberfläche mit primär gebundenen Liganden zeigt ebenfalls Werte gleicher Größenordnung, wobei zwischen den einzelnen Proben erhebliche Abweichungen vorliegen. So sind für den Ligandenaustausch von Ölsäure durch kurze aromatische Liganden steigende Molmengen pro Partikelfläche zu beobachten, welche sich auch in der Molekülanzahl pro Oberfläche widerspiegeln. Diese Werte sind auf eine höhere Belegungsdichte durch die eingeführten Liganden und somit eine höhere Ordnung dieser Liganden zurückzuführen.

Polarität der Partikeloberfläche

Ein wesentliches Ziel des Ligandenaustauschs ist die Änderung der Polarität der Partikelhülle. Durch diese soll eine intensivere Wechselwirkung mit den polaren Homo- und Copolymeren und somit eine bessere Dispersion der Partikel in der jeweiligen Polymermatrix erzielt werden. Bei der Untersuchung des Stabilisatoreinfluss auf das Wachstumsverhalten der Partikel wurde aufgrund von TEM Aufnahmen mit zunehmender Polarität der Liganden eine Erhöhung der notwen-

digen Dispersionszeit beobachtet. Dieses Verhalten bestätigt sich auch für die durch Ligandenaustausch veränderten Partikel in der Reihe ihrer Funktionalisierung: Ricinolsäure < 3-(3-Thienyl)acrylsäure < 4-Bromzimtsäure.

Zur Überprüfung der Polaritätsänderung wurden an den LaF_3 und $\text{LaF}_3:\text{Yb,Er}$ Partikeln statische Gasadsorptionsmessungen und an LaF_3 Partikeln inverse Gaschromatographie (IGC) für die verschiedenen Liganden durchgeführt.

Für alle Gasadsorptionsmessungen wurde Stickstoff als unpolares Messgas verwendet. Vermessen wurden unmodifizierte LaF_3 Partikel, sowie die durch Synthese und Ligandenaustausch organisch modifizierten LaF_3 und $\text{LaF}_3:\text{Yb,Er}$ Partikel. Bei den mit Ölsäure- und Ricinolsäure stabilisierten Partikelproben konnten für undotierte und dotierte Partikel keine Adsorptionsisothermen ermittelt werden, da zu geringe Druckdifferenzen vorlagen, so dass diese nicht zur Auswertung verwendet werden konnten. Für die erfolgreich durchgeführten Adsorptionsmessungen sind die Adsorptionsisothermen der Partikelproben in Abbildung 78 (links) dargestellt.

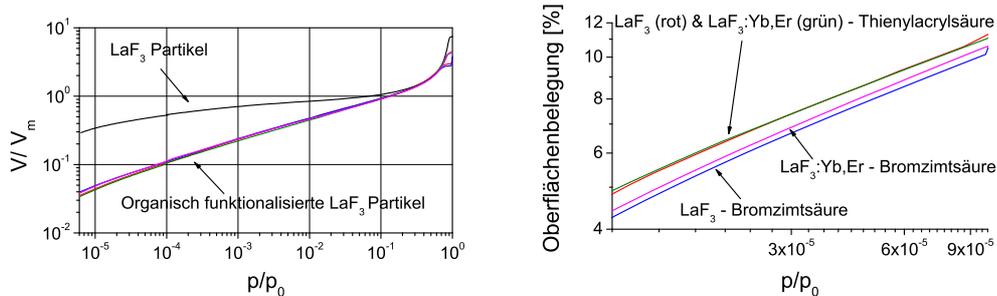


Abb. 78: Vergleichende Darstellung des normierten Adsorptionsverhalten von unmodifizierten und modifizierten LaF_3 (links) und der prozentualen Oberflächenbelegung durch die N_2 -Monolage auf modifizierten LaF_3 und $\text{LaF}_3:\text{Yb,Er}$ Partikeln (rechts)

Die Auftragung des normierten Adsorptionsvolumens über den normierten Druck lässt zunächst nur zwischen organisch modifizierten und nicht modifizierten Partikeln Unterschiede erkennen. So liegt für das organisch nicht modifizierte Material eine deutlich höhere Gasadsorption bei niedrigeren Drücken vor, welche ein Maß für die Aktivität der Oberfläche gegenüber den unpolaren Gasmolekülen ist. Somit lässt sich für die unmodifizierten LaF_3 Partikel eine deutlich höhere Oberflächenaktivität feststellen.

Bei der Vermessung der hergestellten Partikelsysteme überlagern sich Effekte der physikalischen Adsorption an der Partikeloberfläche und der Absorption aufgrund

von Wechselwirkungseffekten mit der organischen Hülle. Für unmodifizierte LaF_3 Partikel kann an der Partikeloberfläche ausschließlich physikalische Adsorption vorliegen. Durch die organische Modifizierung der Partikeloberfläche liegt zusätzlich eine Hülle mit unterschiedlichen Kettenlängen vor, in welcher Stickstoffmoleküle gelöst vorliegen und somit durch die Adsorption in der organischen Schicht eine höhere spezifische Oberfläche vortäuschen können.

Bei genauer Betrachtung der Adsorptionsisothermen für organisch modifizierte Partikelsysteme (Abb.78, rechts) sind ebenfalls Unterschiede zwischen diesen zu erkennen. Zur Verdeutlichung der Adsorptionsunterschiede wurde das adsorbierte Stickstoffvolumen in der entstehenden Monolage (V/V_m) als prozentuale Oberflächenbelegung der Partikel über dem normierten Druck dargestellt. Für die Verwendung von 4-Bromzimtsäure als organische Partikelhülle kann so im Vergleich zu 3-(3-Thienyl)acrylsäure bei gleichem Druck eine niedrigere Oberflächenbelegung und somit eine niedrigere Aktivität beobachtet werden. Bei der Verwendung von 3-(3-Thienyl)acrylsäure liegen sowohl für LaF_3 als auch $\text{LaF}_3:\text{Yb,Er}$ nahezu identische Adsorptionsisothermen vor. Dagegen ist für LaF_3 Partikel mit 4-Bromzimtsäure eine geringfügig niedrigere Isotherme zu beobachten, als für $\text{LaF}_3:\text{Yb,Er}$ Partikel. Entsprechend ergibt sich aus den mit Stickstoff gemessenen Adsorptionsisothermen für die LaF_3 und $\text{LaF}_3:\text{Yb,Er}$ Nanopartikel eine gesteigerte Oberflächenbelegung in der Reihenfolge: 4-Bromzimtsäure < 3-(3-Thienyl)acrylsäure < unmodifiziert.

Aus den Adsorptionsisothermen erfolgte zusätzlich die Bestimmung der in Tabelle 30 aufgetragenen BET-Oberflächen. Dabei ist zu beachten, dass durch die gebundenen Liganden an der Partikeloberfläche eine unbekannt Anzahl an aktiven Plätzen eingenommen wird, wodurch diese für die N_2 Moleküle nicht mehr zur Verfügung stehen. Somit variiert in Abhängigkeit der verwendeten Liganden und deren Ordnung an der Partikeloberfläche die Anzahl der freien aktiven Plätze für N_2 Moleküle, wodurch die Variation von V/V_m bzw. der BET Oberfläche bestimmt wird. Zusätzlich können durch gelöste N_2 Moleküle in der Ligandenhülle verfälschte BET-Oberflächen vorgetäuscht werden.

Für die Partikelsysteme LaF_3 und $\text{LaF}_3:\text{Yb,Er}$ sind anhand der BET Oberfläche (Tab. 30) deutliche Unterschiede zu erkennen. So liegen zwischen den LaF_3 Partikeln mit und ohne organischer Schale Flächenunterschiede zwischen $\approx 15 \text{ m}^2/\text{g}$ - $20 \text{ m}^2/\text{g}$ vor. Die reinen LaF_3 Partikel repräsentieren ausschließlich physikalische Adsorption. Im Rahmen der Arbeit wurde keine Partikelgrößenbestimmung für diese Partikel durchgeführt, so dass keine eindeutige Aussage über den Einfluss der Partikelgröße auf die BET-Oberfläche möglich ist. Jedoch kann durch

den Verzicht auf tensioaktive Moleküle während der Partikelsynthese von größeren Partikeln und breiteren Partikelgrößenverteilungen ausgegangen werden.

Tab. 30: Ermittelte BET-Oberflächen für organisch modifizierte LaF_3 und $\text{LaF}_3\text{:Yb,Er}$ Partikel

Partikel	Ligand	BET-Oberfläche [m ² /g]
LaF_3	ohne	85,1
	3-(3-Thienyl)acrylsäure	107,6
	4-Bromzimsäure	101,1
$\text{LaF}_3\text{:Yb,Er}$	3-(3-Thienyl)acrylsäure	89,6
	4-Bromzimsäure	92,0

Für die Untersuchung von organisch modifizierten und unmodifizierten Partikeln können in der Literatur sowohl steigende (Hydroxyapatit) [288] als auch sinkende (Aluminium) BET Oberflächen [289] durch die Einführung von organischen Hüllen beobachtet werden. Mit der Einführung von organischen Hüllen bei LaF_3 und $\text{LaF}_3\text{:Yb,Er}$ Partikeln werden dagegen deutlich höhere BET Oberflächen aus den Adsorptionsisothermen ermittelt. Diese Zunahme der spezifischen Oberfläche kann mit der Lösung von N_2 Molekülen in der organischen Hülle erklärt werden, wodurch eine höhere Strukturierung der Partikeloberfläche vorgetäuscht wird. Besonders deutlich wird dies durch die Verwendung von Thienylacrylsäure und Bromzimsäure bei LaF_3 Partikeln. Zwischen diesen liegt eine Differenz von 6 m²/g vor, obwohl gleiche Partikelgrößen und Partikelgrößenverteilungen vorliegen. Unterschiede in den Lösungsverhalten der N_2 Moleküle werden dabei scheinbar durch die Ligandenanzahl pro Oberflächeneinheit (Tab. 29) bestimmt, welche für Thienylacrylsäure deutlich höher ist. Das gleiche Verhalten zeigt sich für die $\text{LaF}_3\text{:Yb,Er}$ Partikel, wobei größere BET Oberflächen für Bromzimsäure funktionalisierte Partikel erhalten werden. Für diese liegen, im Gegensatz zu den Thienylacrylsäure funktionalisierten $\text{LaF}_3\text{:Yb,Er}$ Partikeln, größere Ligandendichten pro Oberfläche vor.

Durch den Vergleich zwischen den organisch modifizierten LaF_3 und $\text{LaF}_3\text{:Yb,Er}$ Partikeln sind für die LaF_3 Systeme deutlich höhere Werte zu beobachten. Für diese konnten bereits nach der Partikelsynthese geringfügig größere Partikeldurchmesser (Tab. 25) und größere Mengen an organisch gebundener Carbonsäure (Tab. 29) ermittelt werden. In der Literatur wurden für die Dotierung von LaF_3 in Abhängigkeit der verwendeten Art und Menge der Dotierung ebenfalls unterschiedliche

BET Oberflächen beobachtet. Für die Dotierung mit Yb und Er sinkt zunächst die BET Oberfläche, welche aber mit steigendem Dotierungsgehalt wieder ansteigt. Ab einem Yb und Er Gehalte von 10 wt% bzw. 2 wt% werden dabei gleiche BET Oberflächen berichtet wie für undotiertes LaF₃ [290]. Für die hergestellten LaF₃:Yb,Er Partikel wurden dagegen Yb- und Er-Anteile von 20 wt% und 5 wt% eingesetzt, so dass für die dotierten LaF₃ im Vergleich zu den undotierten Partikeln eine höhere BET Oberfläche der Partikel erwartet wurde.

Für die mittels TEM (Tab. 29) und Gasadsorption (Tab. 30) ermittelten Partikeloberflächen liegen deutliche Differenzen von $\approx 80 \text{ m}^2/\text{g}$ vor, welche durch die Beeinflussung der Adsorption durch gebundene Liganden zu erklären sind.

Zur Durchführung der inversen Gaschromatographie wurden Glaskapillaren mit gemahlene organisch modifizierten und unmodifizierten LaF₃ Partikelproben gefüllt und unter Stickstofffluß bei der jeweiligen Messtemperatur für 12h konditioniert. Als Sorbens wurden polare und unpolare Lösungsmittel verwendet, welche bei unendlicher Verdünnung pulsartig eingespritzt wurden. Aus den ermittelten Retentionszeiten und -volumina (V_N) wurden die freien Sorptionsenergien (ΔG_s^0) für die verwendeten Lösemittel in Abhängigkeit der vorliegenden Partikelsysteme berechnet (Gl. 4.10).

$$\Delta G_s^0 = -\Delta G_{ad}^0 = R \cdot T \cdot \ln V_N + C \quad (4.10)$$

Entsprechend ist in Abbildung 79 der Temperatureinfluss auf die freie Sorptionsenergie von Heptan und Aceton in Abhängigkeit der Partikelfunktionalisierung dargestellt.

Für die Liganden 3-(3-Thienyl)acrylsäure und 4-Bromzimsäure liegt eine niedrige Temperaturstabilität oberhalb 423,15 K vor, welche zu einer raschen Zersetzung der organischen Hülle führt. Aus den thermogravimetrischen Untersuchungen der reinen Liganden ist ersichtlich, dass die Zersetzungstemperatur für 3-(3-Thienyl)acrylsäure $\approx 35^\circ\text{C}$ unterhalb der von 4-Bromzimsäure liegt. Für LaF₃ mit 3-(3-Thienyl)acrylsäure konnten Messtemperaturen bis 443,15 K und für 4-Bromzimsäure bis 473,15 K nur in Ausnahmefällen verwendet werden. Aufgrund der raschen Zersetzung der Liganden und der sinkenden Sicherheit der Ergebnisse wurde jedoch auf die Angabe von Ergebnissen oberhalb 423,15 K verzichtet.

Zudem lagen bei reinen LaF₃ Partikeln für die polaren Lösemittel bei Temperaturen unterhalb von 473,15 K hohe Retentionszeiten oberhalb 120 min vor, so dass diese lediglich für Tetrahydrofuran ($t_R=27 \text{ min}$), Acetonitril ($t_R=38 \text{ min}$) und Ace-

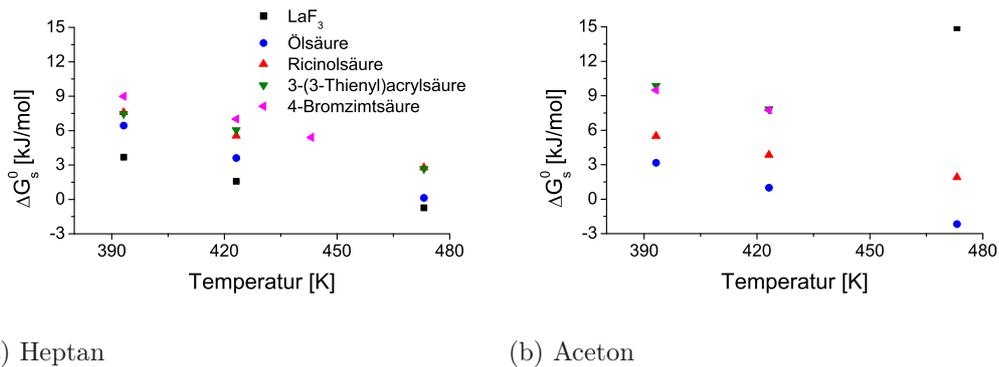


Abb. 79: Freie Sorptionsenergien von Heptan (links) und Aceton (rechts) für LaF₃ Partikel mit verschiedenen organischen Hüllen zwischen 390 K und 480 K

ton ($t_R=68$ min) ermittelt wurden.

Sowohl für das unpolare (Abb. 79, links) als auch polare (Abb. 79, rechts) Lösemittel ist mit steigender Messtemperatur eine Abnahme der freien Sorptionsenergie zu beobachten. Die Sorption ist ein exothermer Effekt, so dass mit steigender Temperatur die freie Energie (ΔG) sinkt.

Für Heptan werden die niedrigsten ΔG_s^0 Werte für die reinen LaF₃ Partikel ohne organische Reste ermittelt. Mit der Funktionalisierung der Partikel nehmen die freien Sorptionsenergien in der Reihenfolge Ölsäure<Ricinolsäure<Thienylacrylsäure<Bromzimtsäure zu, wobei Thienylacrylsäure und Ricinolsäure nahezu identische Werte aufweisen. Die Tendenz kehrt sich für Aceton um. Hier werden für reine LaF₃ Partikel die höchsten und für die Fettsäuren die niedrigsten ΔG_s^0 Werte erhalten. Thienylacrylsäure und Bromzimtsäure weisen für dieses Lösemittel nahezu identische Werte auf.

Ausgehend von dieser Beobachtung kann gefolgert werden, dass reines LaF₃ eine polare Partikeloberfläche aufweist, die durch freie Ladungsträger (Ion-Dipol Wechselwirkungen) oder Hydroxygruppen an der Oberfläche gegeben ist.

Aufgrund der aliphatischen Reste der Fettsäuren ist weiterhin für die unpolaren Lösemittel eine Löslichkeit in den organischen Hüllen der Partikel durch diese Reste anzunehmen. Für Ölsäure und Ricinolsäure ist zudem zu beachten, dass bereits durch die Thermogravimetrie (Abb. 72) der Nachweis von sekundär gebundenen (hydrophobe Wechselwirkung) Ligandenanteilen mit ungebundenen Säuregruppen als Endgruppen erfolgte. Die Thermogravimetrie zeigt, dass das Maximum der Zersetzung dieser Anteile erst oberhalb von 350°C auftritt. Für Ricinolsäure lie-

gen zudem zusätzliche polare Hydroxygruppen vor. Es ist anzunehmen, dass die Säure- und Hydroxygruppen die Löslichkeit und die Wechselwirkungen mit den aliphatischen Resten behindern, wodurch die niedrigen freien Sorptionsenergien für die Fettsäuren erklärt werden (Abb. 79, links). Zudem wird mit der steigenden Zahl an polaren Gruppen, durch den Austausch von Ölsäure durch Ricinolsäure, eine höhere freie Sorptionsenergie für polare Lösemittel beobachtet (Abb. 79, rechts), welche auf eine höhere Wechselwirkung zwischen den polaren Gruppen mit den polaren Lösemitteln zurückzuführen ist. Für die Thienylacrylsäure und Bromzimtsäure sind in Verbindung mit polaren Lösemitteln nahezu identische freie Sorptionsenergien zu beobachten. Diese zeigen aufgrund ihrer konjugierten und aromatischen Struktur, sowie ihrer polaren Endgruppe die höchsten freien Sorptionsenergien mit polaren Lösemitteln.

Durch die Verwendung von verschiedenen polaren und unpolaren Lösemitteln (Alkane, Ketone und Nitrile) als Adsorbat an der Partikeloberfläche konnte auch die Abhängigkeit der freien Sorptionsenergie der Lösemittel von ihrer Kohlenstoffzahl ermittelt werden. Dies ist insofern von Bedeutung, da es den Einfluss des polaren Charakters neben der Molekülgröße der Lösemittel betont. Exemplarisch ist dieser Zusammenhang für eine Messtemperatur von 120°C in Abbildung 80 dargestellt. In der Reihe der Alkane ist mit steigender Anzahl an Kohlenstoffatomen ein Anstieg der freien Sorptionsenergie zu beobachten, was auch bei anderen Füllstoffen beobachtet wurde [291, 292].

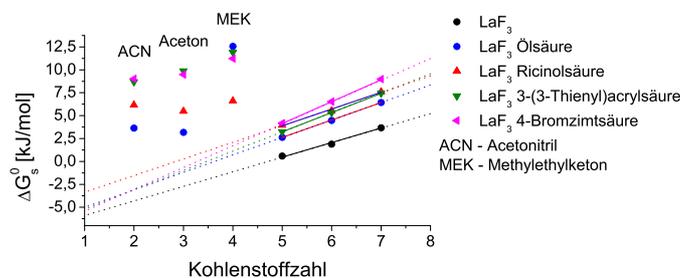


Abb. 80: Freie Sorptionsenergien von Alkanen und polaren Lösemitteln für LaF_3 Partikel mit verschiedenen organischen Hüllen bei einer Messtemperatur von 393,15 K

Bemerkenswert ist, dass polare Lösemittel mit niedriger Kohlenstoffzahl in allen Fällen eine deutlich höhere freie Sorptionsenergie aufweisen. Diese Energieunter-

schiede werden durch die Polaritätsunterschiede der Lösemittelmoleküle gegenüber den als Referenz dienenden Kohlenwasserstoffen hervorgerufen. Mit zunehmender Polarität der Partikeloberfläche sind diese Unterschiede größer, da eine stärkere Wechselwirkung vorliegt. Entsprechend sind für Partikel die mit polaren Liganden funktionalisiert wurden, wie Thienylacrylsäure und Bromzimtsäure, die höchsten ΔG_s^0 zu beobachten. Dieses Ergebnis unterstreicht, dass die angestrebte Erhöhung der Polarität von LaF_3 Partikeln durch Ligandenaustausch erfolgreich durchgeführt und stufenweise eingestellt werden kann.

4.6.7 Optische Eigenschaften durch Ligandenaustausch

Wie bei der Synthese von $\text{LaF}_3:\text{Yb,Er}$ Nanopartikeln wurden auch für den Ligandenaustausch Untersuchungen mittels UV-Vis Spektroskopie durchgeführt. Bereits durch die Verwendung verschiedener Stabilisatoren während der Partikelsynthese konnten unterschiedliche Extinktionskoeffizienten ermittelt werden. Für die neu eingeführten Liganden werden somit ähnliche Effekte erwartet. Da mit dem Austausch von Liganden eine Beeinflussung von Photolumineszenzeigenschaften einhergeht [293], können die Extinktionskoeffizienten der verwendeten Liganden von Interesse sein.

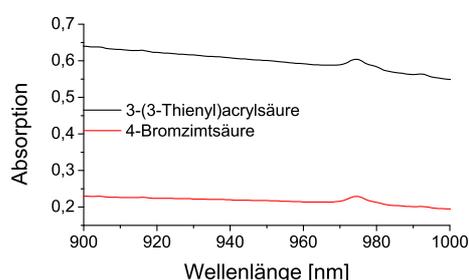


Abb. 81: Absorptionsverhalten von 3-(3-Thienyl)acrylsäure und 4-Bromzimtsäure modifizierten $\text{LaF}_3:\text{Yb,Er}$ Partikeln im Wellenlängenbereich von 900 - 1000 nm mit einer Konzentration von 20 mg/ml in THF

Die Absorptionsspektren für den Ligandenaustausch durch 3-(3-Thienyl)acrylsäure und 4-Bromzimtsäure sind in Abbildung 81 zwischen 900 nm und 1000 nm aufgetragen. Anhand dieser Spektren sind für die "Up-Conversion" Eigenschaft die Absorptionsbanden bei 975 nm zu erkennen. Neben dieser Absorption im langwelligeren Bereich liegt eine starke Streuung an den Nanopartikeln für kurzwelliges

Licht vor, wodurch sich keine Absorptionsbanden für die aromatischen Strukturen der eingeführten Liganden erkennen lassen.

Die für die Partikelsysteme ermittelten Extinktionskoeffizienten sind in Tabelle 31 aufgetragen. Für den Ligandenaustausch von Ölsäure können dabei nahezu gleiche Extinktionskoeffizienten für 3-(3-Thienyl)acrylsäure und 4-Bromzimtsäure ermittelt werden.

Tab. 31: Extinktionskoeffizienten für mit verschiedenen Ligandensystemen stabilisierte $\text{LaF}_3:\text{Yb,Er}$ Partikel bei einer Wellenlänge von 975 nm

Ligand	Konzentration [mol/ml]	Absorption	Extinktionskoeffizient [l/mol · cm]
3-(3-Thienyl)acrylsäure	0,00604	0,016	2649
4-Bromzimtsäure	0,00516	0,015	2908

Der Vergleich mit Tabelle 27 zeigt, dass die Werte gegenüber Ölsäure halb so groß und gegenüber Ricinolsäure doppelt so groß sind. Entsprechend sind für die organisch modifizierten $\text{LaF}_3:\text{Yb,Er}$ Partikel Unterschiede in ihren Lumineszenzverhalten zu erwarten.

Mit der UV-Vis Spektroskopie kann für alle dotierten LaF_3 Partikelsysteme die Absorptionsbande für die Lumineszenzanregung nachgewiesen werden, so dass diese Partikel zur Herstellung von optisch aktiven Nanokompositen geeignet sind.

4.7 Nanokomposite

Die Herstellung von optisch aktiven Nanokompositen erfordert die schrittweise Anpassung von Polymermatrix und Füllstoff aneinander, um Streu- und Beugungsverluste (Vgl. Kap. 3.6) der resultierenden Komposite zu minimieren. In den vorangegangenen Kapiteln dieser Arbeit konnte bereits erfolgreich die Variation der Polymer- (Kap. 4.2 und 4.3) und Partikeleigenschaften (Kap. 4.6.1) demonstriert werden, welche zur Anpassung aneinander notwendig sind.

Durch die Copolymerisation mit halogenhaltigen Monomeren und die polymeranaloge Umsetzung mit voluminösen schwefelhaltigen Substituenten konnte so für die Polystyrol- bzw. Polymethylmethacrylatmatrix eine sukzessive Steigerung des Brechungsindex realisiert werden. Diese Steigerung ermöglicht den Einsatz einer Vielzahl an optisch aktiven Nanopartikeln und somit einen breiten Einsatzbereich der Polymere zur Herstellung von optischen Nanokompositen.

Zudem wurden nanoskalige Kern/Schale Partikel mit einer engen Partikelgrößenverteilung und "Up-Conversion" Eigenschaft hergestellt, deren Oberflächenpolarität durch Ligandenaustausch variiert wurde. Dies war notwendig, da mit den Syntheseschritten zur Herstellung der Polymermatrix eine Steigerung der Polarität der Polymerketten verbunden war. Diese Anpassung soll eine bessere Verteilung der Nanopartikel in der Polymermatrix ermöglichen.

Im folgenden Abschnitt ist die Herstellung von Nanokompositen mittels Gießverfahren beschrieben. Hierfür wurde zunächst eine Suspension der Nanopartikel mittels Ultraschallsonde hergestellt. In dieser wurde unmittelbar nach der Ultraschallbehandlung ein zuvor hergestelltes Polymer gelöst und mittels Reagenzglaschüttler verteilt. Die im selben Lösemittel gelösten bzw. dispergierten Polymere und Nanopartikel wurden anschließend durch Spin-Coating als dünne Nanokompositschicht auf ein Quarzglassubstrat aufgetragen. Diese Präparationstechnik ist für die Arbeit von Vorteil, da planparallele Schichten vorliegen, welche mittels UV-Vis-NIR Spektroskopie hinsichtlich Brechungsindex und Absorptionsbanden untersucht werden können.

Komposite via Spin-Coating

Die Herstellung von Nanokompositen erfolgte mittels Spin-Coating. Hierfür wurden Probenlösungen mit einer Partikelkonzentration von $c_{Par}=2,5$ mg/ml und einer Polymerkonzentration von $c_{Pol}=50$ mg/ml in THF hergestellt. Von dieser Probenlösung wurden $60 \mu\text{l}$ bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 250 rpm auf Quarzglassubstrate aufgetragen.

Auf eine Variation der Partikelkonzentration wurde verzichtet, da im Vorversuch für P(St-co-BSt) mit einem Molverhältnis von 20/80 und mit Ölsäure stabilisierten LaF_3 gute Ergebnisse bezüglich der Partikelgröße und -verteilung erzielt wurden. Für die Kompositherstellung wurden die Polymere P(St-co-BrSt) und P(St-co-PBMA) in einem Molverhältnis von 50/50, die Polymere P(St-co-BrSt-co-DTPSt) und P(St-co-BrSt-co-DThPSt) mit einem Substitutionsgrad von 51 % bzw. 47 %, sowie die mit Ölsäure, Ricinolsäure, 3-(3-Thienyl)acrylsäure und 4-Bromzimtsäure funktionalisierten $\text{LaF}_3:\text{Yb,Er}$ Partikelsysteme verwendet.

Bei der Suspensionspräparation zur Kompositherstellung lag für alle funktionalisierten Partikel eine unvollständige Dispergierung der Nanopartikel in THF vor. Aufgrund dieser Problematik musste bei der Präparation von dünnen Schichten mit dem Auftreten von sichtbaren Partikeln oder Artefakten gerechnet werden. Zur Überprüfung der Probenqualität wurden die planparallelen Schichten einer Sicht-

prüfung unterzogen, wobei keine Trübungen oder Schleier und keine Partikel oder Artefakte erkannt werden konnten. Die so erhaltenen Proben wurden anschließend mit UV-Vis-NIR Spektroskopie und Rasterkraftmikroskop (AFM) untersucht.

Charakterisierung

Die Partikelgrößen und -verteilungen in den hergestellten Nanokompositen sind neben den optischen Eigenschaften die wichtigsten Eigenschaften für die Charakterisierung der Nanokomposite. Mit der optimalen Einstellung der Wechselwirkung zwischen Matrix und Füllstoff wird eine enge Partikelgrößenverteilung, homogene Verteilung der Partikel und eine Vielzahl an Partikeln in den Kompositenschichten angenommen.

Die Untersuchung der Nanokomposite erfolgte mittels AFM an dünnen Schichten. Mit dieser Methode wurden die Probenoberflächen im Kontakt Modus abgerastert und so ein Oberflächenprofil der Probe erstellt. Dabei ist zu beachten, dass die AFM Aufnahmen nur im Ansatz die Verteilung und Größe der Partikel widerspiegeln, da nur ein Teil der Partikel an der Probenoberfläche sichtbar ist und somit eine ungenaue Aussage über ihre Verteilung geliefert wird. Neben der Charakterisierung des Oberflächenprofils wurde, aufgrund der trägergebundenen Probenpräparation der Nanokomposite und der Wiederverwendung der Tantal beschichteten Quarzglassubstrate, auf eine Bestimmung der Kompositanteile mittels Thermogravimetrie verzichtet. Die Darstellung des Oberflächenprofils der Komposite erfolgte durch die zwei Messmoden: konstante Kraft und konstante Phase/Amplitude. Die Ergebnisse sind beispielhaft in Abbildung 82 vergleichend als Oberflächenbild (links) und Phasenbild (rechts) dargestellt.

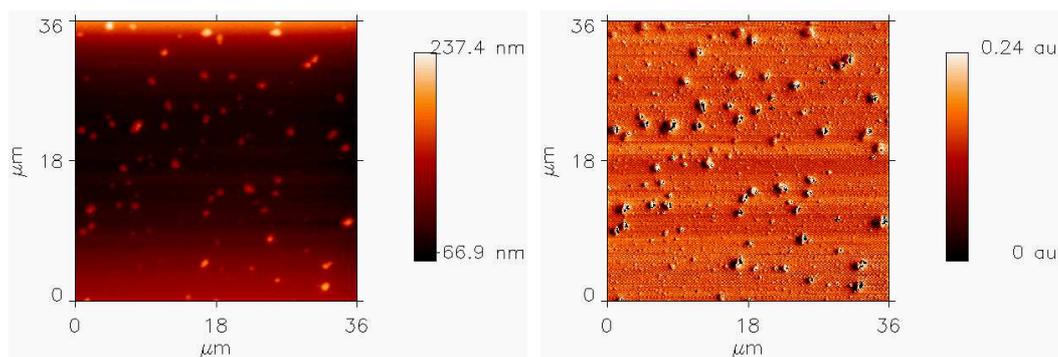


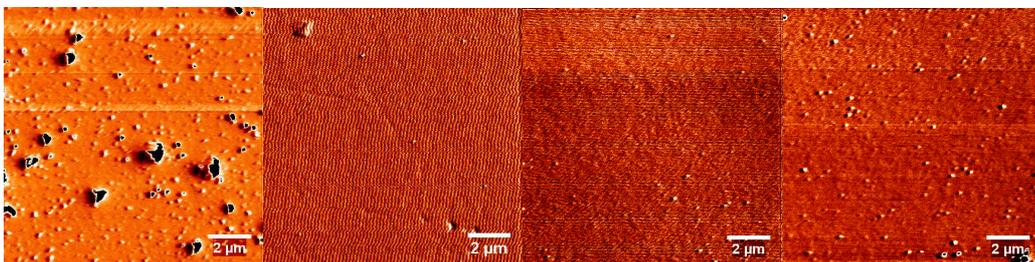
Abb. 82: AFM Aufnahmen des Kompositmaterials aus P(St-co-BrSt) und Ölsäure funktionalisierten $\text{LaF}_3\text{:Yb,Er}$ Partikeln im Kontakt Modus mit konstanter Kraft a) und konstanter Phase/Amplitude b)

Das Phasenbild (Abb. 82, rechts) zeigt bei gleichen räumlichen Grenzen eine verbesserte Strukturauflösung der abgerasterten Oberfläche. In diesem Modus werden die Amplitude und Phase der Cantileverschwingung als Auswertesignale verwendet. So werden durch die Elastizitäts- und Härteunterschiede der Probenoberfläche Phasenverschiebungen und Amplitudenvariationen erzeugt, detektiert und diese als Phasenbild dargestellt. Mit diesem Messmodus können somit auch geringfügig unter der Oberfläche liegende Strukturinformationen noch dargestellt werden, da diese die Elastizität und Härte beeinflussen können.

Zur Bestimmung der Partikelgröße und -verteilung wurden im Folgenden ausschließlich die Phasenbilder der AFM Untersuchungen verwendet.

Variation des Partikelsystems

Die Verteilung der Partikel an der Kompositoberfläche ist in Abbildung 83 für die Kombination aus P(St-co-BrSt) mit einem Molverhältnis von 50/50 und $\text{LaF}_3\text{:Yb,Er}$ Partikel mit verschiedenen organischen Hüllen vergleichend dargestellt. Für alle Proben wurden mindestens fünf AFM Aufnahmen an fünf verschiedenen Bereichen der Probenoberfläche angefertigt. Anhand der Bilder sind deutliche Unterschiede in der Verteilung, Größe und Menge an Nanopartikeln zu erkennen, welche für alle Aufnahmen reproduzierbar waren.



(a) Ölsäure (b) Ricinolsäure (c) Thienylacrylsäure (d) Bromzimsäure

Abb. 83: AFM Phasenbilder ($12 \mu\text{m} \times 12 \mu\text{m}$) für Kompositmaterialien aus P(St-co-BrSt) und $\text{LaF}_3\text{:Yb,Er}$ mit verschiedenen Liganden

Für die Verwendung von Ölsäure stabilisierten Partikeln (Abb. 83, a)) kann eine deutliche Variation der Partikelgröße beobachtet werden, so liegen wenige große Agglomerate neben vielen gut dispergierten Partikeln vor. Die Verteilung der Partikel über die gesamte Probenoberfläche ist dabei relativ regelmäßig. Für die mit Ricinolsäure (Abb. 83, b)) funktionalisierten Partikel sind dagegen kaum Partikel an der Oberfläche vorzufinden. Bei Kompositen mit Thienylacrylsäure (Abb. 83, c))

Funktionalisierung ist wiederum ein Anstieg der Partikelmenge zu beobachten. Die Probenoberfläche für die Verwendung von mit Bromzimsäure stabilisierten Partikeln (Abb. 83, d)) weist eine relativ gleichmäßige Partikelverteilung und homogene Partikelgröße auf, so dass diese Probe die besten und angestrebten Oberflächenverhältnisse zeigt.

Die Vermessung der Partikel anhand von AFM Aufnahmen liefert die in Tabelle 32 aufgetragenen Werte. Für die Bestimmung dieser Werte wurden AFM Aufnahmen von $6 \mu\text{m} \times 6 \mu\text{m}$ und einer Auflösung von 1024×1024 Pixel verwendet, so dass eine Bildauflösung von $5,86 \text{ nm}$ pro Pixel vorlag. Anhand dieser Auflösung ist zunächst ersichtlich, dass die bestimmten mittleren Partikeldurchmesser oberhalb der Ergebnisse aus den XRD Messungen (Tab. 25) und TEM Aufnahmen (Tab. 29) liegen werden. Diese Messbedingungen stellen jedoch aufgrund der langen Messzeit und dem Informationsgehalt der AFM Aufnahmen das Optimum dar, da für die Verwendung von höheren AFM Auflösungen keine Partikel im Größenverhältnis der TEM Aufnahmen (Tab. 29) auf den Kompositoberflächen beobachtet werden konnten.

Tab. 32: Partikelparameter für die hergestellten Nanokompositschichten unter Verwendung von P(St-co-BSt) und $\text{LaF}_3\text{:Yb,Er}$ Nanopartikeln mit verschiedenen Liganden

Polymer	Ligand	Partikelgröße [nm]			Standardabweichung [nm]
		Mittelwert	Max.	Min.	
P(St-co-BSt)	ÖS	151	776	47	92
	RS	214	809	70	158
	TAS	118	176	83	24
	BZS	117	263	71	35

Die Auswertung der AFM Aufnahmen ergibt größere Partikeldurchmesser (Tab. 32) als die Auswertung der TEM Aufnahmen bzw. XRD Diffraktogramme. Für die mit Ricinolsäure stabilisierten Partikel liegen circa zwanzig mal so große mittlere Partikeldurchmesser und für die übrigen Partikel circa zehnmal so große mittlere Partikeldurchmesser vor. Für alle vermessenen Partikel konnten dabei Größenordnungen kleiner $1 \mu\text{m}$ nachgewiesen werden.

Für die Verwendung der Thienylacrylsäure und Bromzimsäure funktionalisierten Partikel kann gegenüber den Ölsäure und Ricinolsäure stabilisierten Partikeln eine signifikante Reduzierung der mittleren Partikelgröße und der Standardabweichung

beobachtet werden. Dies deutet auf eine bessere Dispergierbarkeit der Partikel im THF/Polymer-Gemisch und eine bessere Matrix-Füllstoff-Interaktion hin. Mit einem mittleren Partikeldurchmesser von ≈ 120 nm liegen die Partikelgrößen nur geringfügig über dem geforderten Partikeldurchmesser von 100 nm (Vgl. Kap. 2). Bei der Betrachtung der Partikelgrößen ist neben der Bildauflösung (siehe oben) zu berücksichtigen, dass die Partikel nicht frei an der Oberfläche, sondern mit einer Polymerschicht überzogen, vorliegen. Je nach Ligandenhülle kann diese eine unterschiedliche Schichtdicke aufweisen. Ebenso liegen die Partikel in der Polymerschicht in unterschiedlichen Tiefen eingebaut vor, wodurch größere Partikel und breitere Größenverteilungen ermittelt werden. Nichtsdestotrotz konnte bereits gezeigt werden, dass die Partikel mit kleinen Partikelgrößen und engen Partikelgrößenverteilungen (Tab. 25) vorliegen. Die anhand der AFM Aufnahmen der Komposite ermittelten Partikelgrößenverteilungen der $\text{LaF}_3:\text{Yb,Er}$ Partikel sind in Abbildung 84 dargestellt.

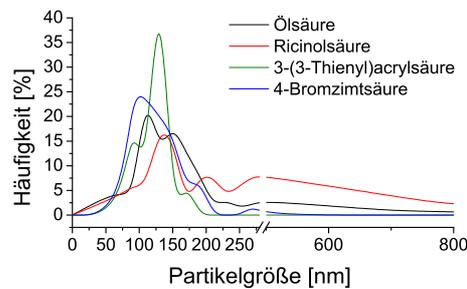


Abb. 84: Partikelgrößenverteilung der mittels AFM Aufnahmen im Nanokomposit nachgewiesenen $\text{LaF}_3:\text{Yb,Er}$ Partikel

Dabei ist für die Verwendung von Thienylacrylsäure funktionalisierten Partikeln die engste Verteilung zu beobachten, deren Maxima aber oberhalb der geringfügig breiteren Verteilung von Bromzimtsäure funktionalisierten Partikeln liegt. Für die Verwendung von Ölsäure und Ricinolsäure funktionalisierten Partikeln sind ausgeprägte multimodale bzw. breite Verteilungen zu beobachten. Für Ricinolsäure funktionalisierte Partikel liegen nur geringe Partikelmengen vor, welche einen signifikanten Anteil an Partikelgrößen größer gleich 200 nm besitzen. Dies ist insofern gravierend, da für die Komposite mittlere Schichtdicken zwischen 70 nm - 105 nm ermittelt wurden. Im Vergleich mit den bereits durch TEM Aufnahmen bestimmten Partikelgrößenverteilungen (Abb. 77) ist eine deutliche Verbreiterung

der Größenverteilung, sowie die Ausbildung von bi- und multimodalen Verteilungen für die Komposite zu erkennen.

Durch die Bestimmung des mittleren Abstands zwischen zwei benachbarten Partikeln lässt sich die Einheitlichkeit der Verteilung von Nanopartikeln im Komposit abschätzen (Tab. 33).

Tab. 33: Mittlere Partikelabstände für die hergestellten Nanokompositschichten unter Verwendung von P(St-co-BSt) und $\text{LaF}_3\text{:Yb,Er}$ Nanopartikeln mit verschiedenen Liganden

Polymer	Ligand	Partikelabstand [nm]	Standardabweichung [nm]
P(St-co-BSt)	ÖS	586	236
	RS	2430	1306
	TAS	1527	1073
	BZS	1277	660

Anhand der mittleren Partikelabstände sind die geringsten Abstände und homogensten Verteilungen für die Verwendung von Ölsäure stabilisierten Partikeln zu beobachten. Für diese lassen sich in den AFM Aufnahmen die meisten Partikel bzw. Agglomerate feststellen. Für die übrigen Partikelsysteme liegen größere Partikelabstände vor, welche in der Reihe Ricinolsäure>Thienylacrylsäure>Bromzimtsäure sukzessive abnehmen. Dies ist durch die Zunahme der Partikelzahl pro Fläche bedingt. Ebenso nehmen in dieser Reihe die Standardabweichungen ab, welche eine zunehmend homogene Verteilung der Partikel anzeigt. Es bleibt zu berücksichtigen, dass für die Verwendung von Ölsäure funktionalisierten Partikeln große Agglomerate vorliegen (Abb. 83), da bei der Bestimmung des Partikelabstands keine Unterscheidung zwischen Agglomerat und Partikel gemacht wurde.

Variation der Polymermatrix

Neben P(St-co-BrSt) wurden auch P(St-co-PBMA), P(St-co-BrSt-co-DTPSt) und P(St-co-BrSt-co-DThPSt) als Polymermatrix erprobt und mittels AFM untersucht.

Durch die Verwendung von P(St-co-PBMA) in Verbindung mit Thienylacrylsäure und Bromzimtsäure funktionalisierten $\text{LaF}_3\text{:Yb,Er}$ Partikeln bestätigen sich zunächst die Beobachtungen für die Verwendung von P(St-co-BrSt). So liegen für die Verwendung von Thienylacrylsäure funktionalisierten Partikeln geringere Partikel-

mengen an der Probenoberfläche vor und es können zudem für die Verwendung dieser Partikel kleinere mittlere Partikeldurchmesser bei gleichen Standardabweichungen (Tab. 34) festgestellt werden. Die Herstellung von Kompositen mit Ölsäure und Ricinolsäure funktionalisierten $\text{LaF}_3\text{:Yb,Er}$ Partikeln wurde nicht durchgeführt.

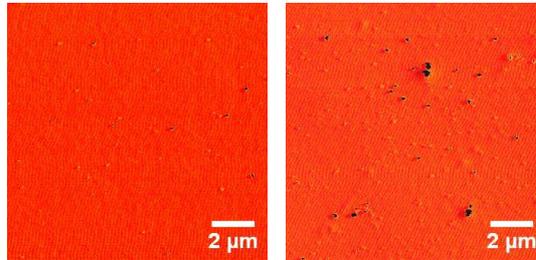


Abb. 85: AFM Phasenbilder ($12 \mu\text{m} \times 12 \mu\text{m}$) für P(St-co-PBMA) mit Thienylacrylsäure (links) und Bromzimtsäure (rechts) funktionalisierten $\text{LaF}_3\text{:Yb,Er}$ Partikeln

Anhand der Partikelgrößenverteilung (Abb. 86) sind sowohl für Thienylacrylsäure als auch Bromzimtsäure funktionalisierte Partikel nahezu identische Verteilungsfunktionen zu beobachten, wobei das Verteilungsmaximum bei Thienylacrylsäure um $\approx 40 \text{ nm}$ zu niedrigeren Partikeldurchmessern verschoben ist.

Tab. 34: Partikelparameter für die hergestellten Nanokompositschichten unter Verwendung von P(St-co-BSt) und $\text{LaF}_3\text{:Yb,Er}$ Nanopartikeln mit verschiedenen Liganden

Polymer	Ligand	Partikelgröße [nm]			Standardabweichung [nm]
		Mittelwert	Max.	Min.	
P(St-co-PBMA)	TAS	83	133	48	26
	BZS	118	184	75	25

Für Thienylacrylsäure funktionalisierte Partikel liegen mit $l=1078 \text{ nm}$, gegenüber $l=696 \text{ nm}$ für Bromzimtsäure funktionalisierte Partikel, größere mittlere Partikelabstände vor, welche durch die geringere Anzahl an Partikeln hervorgerufen werden. Ebenso liegt für Bromzimtsäure gegenüber Thienylacrylsäure eine geringere Standardabweichungen von 696 nm gegenüber 1078 nm vor, welche eine ähnlich gute Verteilung wie bei P(St-co-BSt) in Verbindung mit Bromzimtsäure funktionalisierten Partikeln zeigt (Tab. 33).

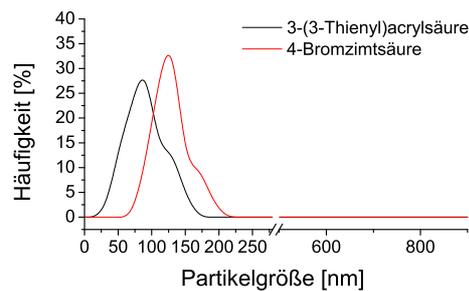


Abb. 86: Partikelgrößenverteilung der mittels AFM Aufnahmen im Polymer P(St-co-PBMA) nachgewiesenen $\text{LaF}_3:\text{Yb,Er}$ Partikel

Für die Verwendung von P(St-co-BrSt-co-DTPSt) und P(St-co-BrSt-co-DThPSt) als Polymermatrix konnte mittels AFM Aufnahmen keine Bestimmung von Partikeldurchmessern durchgeführt werden. Da die AFM Aufnahmen durch starke elektrische Aufladungen, die Abbildung von Artefakten (Abb. 87) oder die Veränderungen der Probenoberfläche durch den Cantilever (Abb. 88) verfälscht wurden, war keine Vermessung von Partikeln sinnvoll möglich.

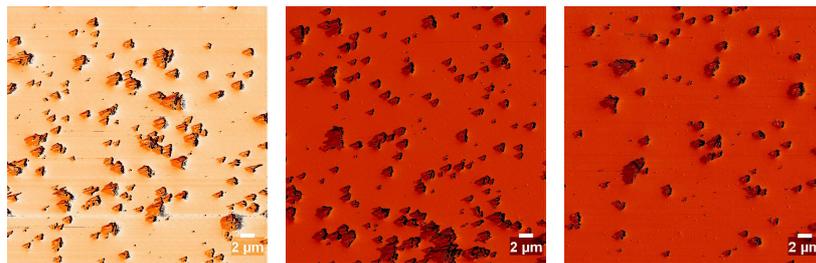


Abb. 87: AFM Phasenbilder ($36 \mu\text{m} \times 36 \mu\text{m}$) für P(St-co-BrSt-co-DTPSt) mit Ricinolsäure (links), Thienylacrylsäure (mitte) und Bromzimsäure (rechts) funktionalisierten $\text{LaF}_3:\text{Yb,Er}$ Partikeln

Abbildungsartefakte konnten nur für P(St-co-BrSt-co-DTPSt) in Verbindung mit Ricinolsäure, Thienylacrylsäure und Bromzimsäure funktionalisierten Partikeln (Abb. 87) und für noch nicht abgerasterte Probenoberflächen beobachtet werden. Für weitere Rasterschritte an der Probenoberfläche lagen Aufladungen oder Oberflächenverformungen vor, so dass eine bessere Auflösung der Strukturen nicht möglich war. Auffällig sind hierbei die Vorzugsrichtungen der abgebildeten größeren Strukturen in der Rasterichtung, welche neben fein verteilten Partikeln vorliegen. Diese könnten durch größere Agglomerate von Partikeln verursacht sein. Eine

Vermessung dieser Strukturen würde stark verfälschte Ergebnisse liefern, so dass darauf verzichtet wurde.

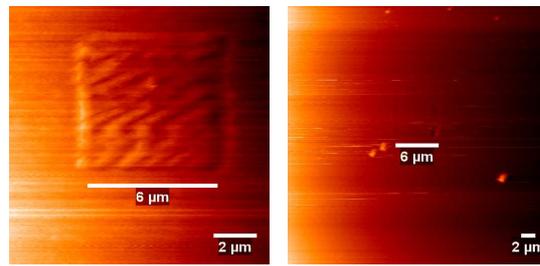


Abb. 88: AFM Oberflächenbilder für P(St-co-BrSt-co-DTPSt) mit Ölsäure (12 µm x 12 µm, links) und P(St-co-BrSt-co-DThPSt) mit Thienylacrylsäure (36 µm x 36 µm, rechts) funktionalisierten LaF₃:Yb,Er Partikeln

Die Veränderung der Probenoberfläche durch den Cantilever bzw. Oberflächenaufladungen sind in der Abbildung 88 für beide Polymere zu beobachten, wobei für P(St-co-BrSt-co-DTPSt) eine stärkere Oberflächenbeeinflussung vorliegt. Alle Proben wurden mindestens sieben Tage vor dem Anfertigen der AFM Messungen präpariert, so dass ein vollständiges Abdampfen von Lösemittelresten und Aushärten der Proben angenommen werden kann. Ebenso wurden die Proben zum Schutz vor UV-Licht unter Ausschluß von Licht bei Raumtemperatur ($\approx 20^\circ\text{C}$) gelagert. Zudem lagen für alle Proben mit Ölsäure stabilisierten Partikeln Aufladungseffekte vor, welche eine Auswertung der Bilder erschwerte bzw. unmöglich machte. Anhand der Ergebnisse zu den Nanokompositen ist die Notwendigkeit der Optimierung des Herstellungsprozesses und der Auswertung der Komposite ersichtlich. Eine Erweiterung der Probenpräparation und -charakterisierung wurde jedoch im Rahmen der Projektarbeit nicht durchgeführt.

Optische Eigenschaften

Die Herstellung der Nanokomposite als dünne Schichten ermöglicht die optische Untersuchung der Kompositschichten mittels UV-Vis-NIR Spektroskopie (Vgl. Kap. 4.4). Anhand von Transmissionsmessungen lassen sich so für die optischen Komposite gleichzeitig Streuungs- und Absorptionsanteile, Absorptionsbanden und Brechungsindizes bestimmen.

Die Bestimmung von Streuungs- und Absorptionsanteilen ist durch den Vergleich der Transmissionskurven von ungefüllten Polymer und Nanokomposit zugänglich (Abb. 89). Anhand der gemessenen Transmissionskurven konnten für die Verwen-

dung von P(St-co-BrSt-co-DTPSt) in Verbindung mit Ricinolsäure, Thienylacrylsäure und Bromzimsäure entsprechende Absorptions bzw. Streuungsanteile ermittelt werden, so dass diese Proben erneut in Reflexion gemessen wurden. Für diese Proben wurden in den AFM Aufnahmen Abbildungsartefakte (Abb. 87) festgestellt, welche eine Partikelgrößenbestimmung verhinderten. Die Differenzen in den Maxima der Transmissionskurven gegenüber P(St-co-BrSt-co-DTPSt) deuten auf schlecht dispergierte Partikel hin, welche als Agglomerate in der Polymermatrix vorliegen können.

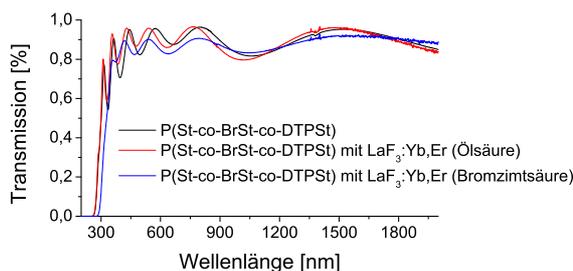


Abb. 89: UV-Vis-NIR Transmissionskurven für dünne Schichten aus P(St-co-BrSt-co-DTPSt) und P(St-co-BrSt-co-DTPSt)/LaF₃:Yb,Er Kompositmaterial

Der Vergleich von P(St-co-BrSt-co-DTPSt) mit P(St-co-BrSt-co-DTPSt) gefüllt mit Ölsäure funktionalisierten Partikeln (Abb. 89) zeigt dagegen keine Differenz in den Maxima, sondern eine Verschiebung der Maxima gegenüber der Wellenlänge, welche für die Variation des Brechungsindex verantwortlich ist.

Aus den Transmissionskurven ist zudem ersichtlich, dass für die Verwendung von funktionalisierten LaF₃:Yb,Er Partikeln keine Absorptionsbanden bei $\lambda=975$ nm vorliegen, welche auf die Absorption durch "Up-Conversion" Effekte hinweisen. Diese Bande konnte für keine der hergestellten Kompositschichten beobachtet werden. Dies kann durch die niedrige Partikelkonzentration pro Volumen erklärt werden, da für hergestellte Schichtdicken von maximal 105 nm und einer Konzentration von 2,5 mg Partikel pro 50 mg Polymer nur geringe Mengen an Partikeln in den Polymerschichten vorliegen. Bei der UV-Vis Spektroskopie von Partikelsuspensionen in THF wurden zudem für hohe Partikelkonzentrationen von 20 mg/ml nur schwache Absorptionssignale festgestellt, so dass für die Kompositschichten die Absorptionssignale scheinbar im Untergrundrauschen verloren gehen.

Aufgrund der konstanten Brechungsindizes der hergestellten Polymere (Abb. 54)

und $\text{LaF}_3:\text{Yb,Er}$ Partikel ($n=1,640$ bei $\lambda=300$) sind für die Kompositschichten bei Verwendung der gleichen Polymermatrix und der gleichen Partikelkonzentration auf gleiche Brechungsindizes zu erwarten. Jedoch liegen für die Kompositschichten unterschiedliche Brechungsindizes vor, welche das Vorliegen von unterschiedlichen Partikelkonzentration in den Kompositschichten anzeigen. Besonders deutlich wird dieses Verhalten bei der Betrachtung der Komposite aus $\text{P}(\text{St-co-BrSt})$ und unterschiedlich funktionalisierten $\text{LaF}_3:\text{Yb,Er}$ Partikeln (Abb. 90).

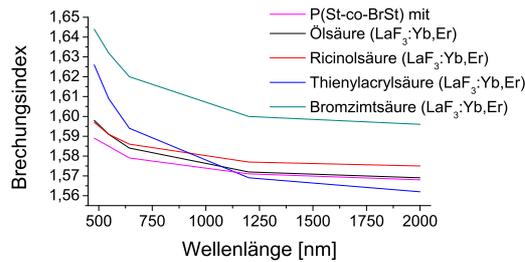


Abb. 90: Wellenlängen- und konzentrationsabhängige Brechungsindizes von $\text{P}(\text{St-co-BrSt})$ mit verschiedenen $\text{LaF}_3:\text{Yb,Er}$ Partikelsystemen

So besitzt das Komposit aus $\text{P}(\text{St-co-BrSt})$ und Bromzimsäure funktionalisierten $\text{LaF}_3:\text{Yb,Er}$ Partikeln den höchsten Brechungsindex, welcher bei $\lambda=2000$ nm eine Differenz von 0,03 (Δn) zum reinen Polymer aufweist. Der niedrigste Wert liegt für die Verwendung von Thienylacrylsäure funktionalisierten Partikeln vor, da bei $\lambda=2000$ nm ein niedrigerer Brechungsindex als für das reine Polymer gemessen wurde. Hierbei ist zu beachten, dass die Standardabweichung für die Bestimmung der Brechungsindizes aus den Transmissionskurven bei $\pm 0,015$ (Δn) liegt. Die Steigerung der Brechungsindizes mit der zunehmenden Polarität der Nanopartikel deutet auf einen zunehmenden Anteil von Nanopartikeln im Komposit hin.

Für die Kompositschichten (Abb. 91) mit hohen Anteilen an brom- und schwefelhaltigen Substituenten konnten dagegen leicht erniedrigte Brechungsindizes gegenüber den reinen Polymeren gemessen werden. Dies ist nicht überraschend, da die Brechungsindizes der Partikel im Vergleich zu den reinen Polymeren niedrigere Werte besitzen. Dabei konnten mit der Zunahme der Polarität an der Partikeloberfläche sinkende Brechungsindizes für die Komposite festgestellt werden, welche erneut auf einen zunehmenden Anteil an Nanopartikeln in den Kompositen hindeuten.

Für die Kompositschichten konnten nahezu identische Abbe-Zahlen ($v=\pm 3$) wie

für die reinen Polymere ermittelt werden, so dass eine parallele Verschiebung der Brechungsindexkurven vorliegt. Die erfolgreiche Herstellung von Kompositschichten konnte entsprechend für alle verwendeten Polymer-Partikel-Kombinationen gezeigt werden. Aufgrund von fehlenden Referenzwerten zu der Partikelkonzentration ist aus den Brechungsindizes der Kompositen kein Rückschluß auf eingebaute Partikelmengen möglich.

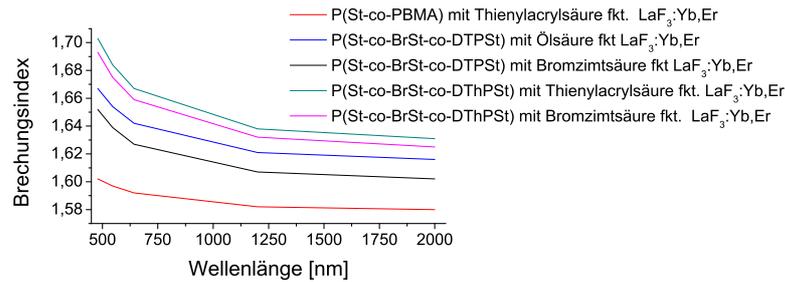


Abb. 91: Wellenlängenabhängige Brechungsindizes von brom- und schwefelhaltigen Copolymeren auf Basis von Polystyrol mit verschiedenen $\text{LaF}_3:\text{Yb,Er}$ Partikelsystemen

Für die Herstellung von Nanokompositschichten kann abschließend festgestellt werden, dass sich für die Verwendung von P(St-co-BSt) in Verbindung mit der Erhöhung der Polarität der Nanopartikel durch 3-(3-Thienyl)acrylsäure und 4-Bromzimsäure zunehmend kleinere und homogenere Partikelgrößen nachweisen lassen. Für Ölsäure und Ricinolsäure liegen dagegen deutlich breitere Partikelgrößenverteilungen vor. Mit der Verwendung von P(St-co-PBMA) und der damit verbundenen Steigerung der Polarität im Polymersegment kann eine weitere Reduzierung der Partikelgröße und des mittleren Partikelabstands für 3-(3-Thienyl)acrylsäure und 4-Bromzimsäure funktionalisierte Partikel beobachtet werden. Ein Nachweis für den Einfluss von voluminösen und schwefelhaltigen Substituenten in der Polymerstruktur auf die Verteilung und Dispersion der Nanopartikel in den Nanokompositen konnte nicht geführt werden.

Aufgrund der erfolgreichen Brechungsindexsteigerung der Polystyrol- und Polymethylmethacrylatderivate liegt für die verwendeten brom- und schwefelhaltigen Polymere ein breiter Variationsbereich des Brechungsindex vor. Durch die Herstellung von Kompositen in Verbindung mit $\text{LaF}_3:\text{Yb,Er}$ Partikeln sind für die Komposite so

entsprechende Steigerungen bzw. Senkungen des Brechungsindex zu beobachten. Mit Ausnahme der Kombination aus P(St-co-BSt) und Thienylacrylsäure funktionalisierten LaF₃:Yb,Er Partikeln konnten für alle Nanokomposite vergleichbare Dispersionseigenschaften wie für die reinen Polymere beobachtet werden.

Der Einfluss der Polaritätserhöhung der Nanopartikel auf die optischen Eigenschaften der Komposite ist nur bedingt sichtbar, da diese, neben der Verteilung und Größe der Nanopartikel, eine starke Abhängigkeit von der Konzentration in den Kompositen zeigen und für diese keine Werte vorliegen. Dennoch bekräftigt die Variation der Brechungsindizes der Nanokomposite die Annahme von steigenden Partikelkonzentrationen mit zunehmender Partikelpolarität in den Kompositen.

Mit Ausnahme von P(St-co-BrSt-co-DTPSt) in Verbindung mit Ricinolsäure, Thienylacrylsäure und Bromzimsäure funktionalisierten Partikeln konnten keine Streu- bzw. Absorptionsanteile in den Transmissionskurven festgestellt werden. Für den Einbau von funktionalisierten LaF₃:Yb,Er Partikeln sind aufgrund von zu niedrigen Partikelkonzentrationen keine zusätzlichen optischen Effekte, neben der Variation der Brechungsindizes, festzustellen.

5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden präparative Strategien aufgezeigt, um das Ziel, die Synthese von neuartigen Polymeren bzw. polymeren Nanokompositen mit möglichst niedrigen Streu- und Absorptionsverlusten, zu erreichen. In Verfolgung dieses Ziels wurden drei experimentelle Schwerpunkte bearbeitet:

1. Synthese von Polymeren mit gezielt einstellbaren Brechungsindizes,
2. Darstellung und Funktionalisierung von LaF_3 Nanopartikeln,
3. Herstellung von polymeren Nanokompositen.

Bei der Synthese der Polymere wurden aus kommerziellen Styrol- und Methylmethacrylatmonomeren durch radikalische Polymerisation entsprechende Homo- und Copolymere hergestellt. Bereits durch die Kombination der verschiedenen funktionalisierten Monomere konnten die optischen Eigenschaften variabel eingestellt und Struktur-Eigenschaftsbeziehungen aufgestellt werden, die zur Einstellung eines gewünschten Brechungsindex im Bereich $n=1,48$ bis $n=1,63$ führen.

Einen besonderen Schwerpunkt bildete die Anwendung der Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung, mit deren Hilfe speziell funktionalisierte Gruppen bei synthetisierten und bromierten Copolymeren eingeführt werden konnten. Die über diesen Weg erstmalig hergestellten Polymere zeichnen sich durch signifikant erhöhte Brechungsindizes aus, welche die in der Literatur beschriebenen Werte übersteigen.

Bei der naßchemischen Herstellung von LaF_3 Partikeln wurde zur besseren Steuerung der Partikelgröße und der Verträglichkeit bzw. Dispergierung in Polymermatrizes eine Tensid vermittelte Kofällung von undotierten und dotierten LaF_3 durchgeführt und so entsprechende Kern/Schale Nanopartikel ohne und mit "Up-Conversion" Effekt erhalten. Durch die Variation der organischen Funktionalisierung der Nanopartikel nach der Synthese durch Ligandenaustauschreaktionen konnte eine Verbesserung in der Dispergierbarkeit erzielt werden. Durch die entsprechende Variation der Ligandenhülle wurde eine Anpassung der Nanopartikel an die im ersten Schritt hergestellten Polymermatrizes möglich, deren Nachweis durch exakte Charakterisierung der physikalischen und chemischen Funktionalisierung erfolgte.

Die Präparation von Nanokompositen erfolgte in diesem Teil der Arbeit im Gießverfahren mittels Spin-Coating der in den beiden Schwerpunkten zuvor erhaltenen Polymere und Partikel. In diesem Schwerpunkt der Arbeit wurde die Machbarkeit des Konzeptes durch die Reduzierung der Partikelagglomeration unter Beweis gestellt, ohne materialspezifische und verfahrenstechnische Variationen zu unternehmen.

Mit der Auswahl an substituierten Styrol- und Methylnmethacrylatmonomeren wurde ein stufenweiser Anstieg der Brechungsindizes in den Polymeren erreicht und die Grundlage für den vollständigen Austausch der Substituenten durch Substitutionsreaktionen gelegt. Dabei wurde anhand von *para* fluorierten und bromierten Styrol, sowie von Pentabromphenylmethacrylat in Verbindung mit Styrol und Methylnmethacrylat der brechungsindexsteigernde bzw. -senkende Einfluss von Brom- bzw. Fluoratomen demonstriert. Durch die Copolymerisation der substituierten Monomere und der Variation der Molverhältnisse wurde eine variable Kontrolle des Brechungsindex über einen breiten Indexbereich erzielt, welcher bereits 27,5% des gesamt möglichen Variationsbereichs von Polymeren abdeckt.

Zur Beschreibung des Monomereinbaus, während der Copolymerisation und den daraus resultierenden Polymereigenschaften, erfolgte unter den angewendeten Prozessbedingungen die Bestimmung von Copolymerisationsparametern. Für die Monomerenpaare Methylnmethacrylat/*para*-Fluorstyrol, Methylnmethacrylat/Pentabromphenylmethacrylat und Styrol/ Pentabromphenylmethacrylat wurden dabei erstmals Copolymerisationsparameter ermittelt. Diese Parameter bilden die Grundlage zur Planung und kontrollierten Herstellung von Copolymeren mit variablem und stufenlos einstellbarem Brechungsindex auf Basis von Styrol- und Methylnmethacrylat-Copolymeren.

Eine Erweiterung des variablen Brechungsindexbereichs von $n=1,48$ bis $n=1,70$ auf Basis der hergestellten Copolymere, wurde durch polymeranaloge Umwandlung erzielt. Hierfür wurde die in der präparativen Polymerchemie bisher selten eingesetzte, polymeranaloge Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungsreaktion exemplarisch an Poly(styrol-co-*para*-bromstyrol) mit einem Molverhältnis von 50/50 durchgeführt. Für die polymeranaloge Umwandlung wurden Boronsäuren mit unterschiedlichem Schwefelgehalt, unterschiedlicher Größe des aromatischen bzw. konjugierten Systems und unterschiedlichen molaren Volumen verwendet, um Struktur-Eigenschaftsbeziehungen für die Brechungsindexsteigerung aufstellen zu können. Geeignete Substituenten wurden hierfür ebenfalls durch Suzuki-Miyaura-Kreuz-

kupplung hergestellt. So wurden in einer dreistufigen Reaktion unter Verwendung der Schutzgruppentechnik erstmalig die Produkte 3,5-Di(thiophen-3-yl)phenylboronsäure, 3,5-Di(dibenzothiophen-4-yl)phenylboronsäure und 3,5-Di(thianthren-1-yl)phenylboronsäure hergestellt. Neben diesen wurden zusätzlich 3-Thiophenboronsäure, 4-Dibenzothiophenboronsäure, 1-Thianthrenboronsäure als Substituenten für die polymeranaloge Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung verwendet, da diese die Grundlage der hergestellten Boronsäuren und eine sinnvolle Erweiterung zur Variation der Strukturparameter (Schwefelgehalt, Aromatizität und molares Volumen) darstellen.

Der Nachweis der erfolgreichen Synthese der Boronsäuren und des erfolgreichen Einbaus aller Substituenten in das Polymer wurde mittels Elementaranalyse, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ und HSQC-NMR Spektroskopie, sowie Gelpermeationschromatographie geführt. So konnten erstmalig Polymere auf Basis der hergestellten Substituenten realisiert werden. Zur Gestaltung einer maximal variablen Polymersynthese und einer entsprechend flexiblen Einstellung von Brechungsindizes wurde eine Parametervariation für die polymeranaloge Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung durchgeführt. Dabei wurden die optimalen Reaktionsbedingungen und die daraus möglichen maximalen Substitutionsgrade ermittelt. Hierdurch wurden hohe Substitutionsgrade von bis zu 78% nachgewiesen, so dass die polymeranaloge Umwandlung eine vollwertige Alternative zur Synthese von hochbrechenden Monomeren und der Herstellung von Polymeren aus diesen, darstellt.

Aufgrund der Variation der Strukturparameter in den Seitengruppen der Polymere konnte die Abhängigkeit des Brechungsindex vom Schwefelgehalt, der Größe des konjugierten Systems und dem molaren Volumen dargestellt werden. Hierbei wurde das Vorliegen von aromatischen Systemen als dominanter Einfluss identifiziert, so dass für die zunehmende Größe des aromatischen Systems die stärksten brechungsindexsteigernden Effekte ermittelt wurden, welche durch kondensierte Ringsysteme zusätzlich noch gesteigert wurden.

Für die Variation des Schwefelgehalts wurde ebenso eine Brechungsindexsteigerung erzielt, welche trotz des geringeren Anstiegs des molaren Volumens deutlich geringer ist, als durch die Vergrößerung des aromatischen Systems. Die effektivste Steigerung des Brechungsindex erfolgt dabei durch den Einbau der hergestellten bifunktionellen Boronsäuren. Für diese Substituenten nimmt die brechungsindexsteigernde Wirkung in der Reihe Thiophen < Dibenzothiophen < Thianthren zu, welche ebenso für monofunktionelle Boronsäuren gilt. Für die schrittweise Substitution von Bromatomen in der Polymerstruktur wurde eine sukzessive Steigerung des Brechungsindex für alle Substituenten nachgewiesen und eine Erweiterung des Va-

riationsbereichs auf 41,2% des möglichen Brechungsindexbereichs erzielt.

Aus den Ergebnissen der Copolymere wurden für die substituierten Struktursegmente die Brechungsindizes der Homopolymere interpoliert. Diese zeigen, dass die hergestellten Monomersegmente ein effektives Mittel zur Herstellung von hochbrechenden Polymeren darstellen, mit welchen Brechungsindizes um 1,8 erreichbar sind, die bisher nur bei speziellen, hochschmelzenden und schwer verarbeitbaren Produkten erzielt wurden [10, 11]. Durch die geeignete Auswahl von funktionellen brechungsindexsteigernden Seitengruppen wurden im Polymer neben hohen Brechungsindizes keine Absorptionsbanden im sichtbaren Wellenlängenbereich festgestellt.

Mit der Realisierung von hochbrechenden Polymeren auf Basis von Vinylmonomeren wurden durch gezielte polymeranaloge Reaktionen hohe Molekulargewichte der Polymere verwirklicht, welche durch klassische radikalische Polymerisationsreaktionen der entsprechend funktionalisierten Monomere so nicht zugänglich wären. Durch diese Synthesestrategie lassen sich vielfältige Funktionalitäten in variabler Anzahl in das Polymer einbauen und so neben den optischen Eigenschaften auch die Verarbeitungsbedingungen gezielt variieren. Hierfür wurden die thermischen Eigenschaften der hergestellten Polymere überprüft und für diese Glasübergangstemperaturen im Bereich von $100^{\circ}\text{C} < T_g < 180^{\circ}\text{C}$ ermittelt, so dass die hergestellten Polymere und entsprechenden Nanokomposite für thermische Verarbeitung durch Compoundierung geeignet sind.

Die Herstellung von optisch aktiven Nanopartikeln erfolgte auf Basis von LaF_3 , das mit Seltenen Erden dotiert wurde, um die benötigten Energieübergänge zur Ausbildung einer "Up-Conversion" Eigenschaft zu erzeugen. Der Nachweis der optischen Aktivität in Form von "Up-Conversion" wurde mittels UV-Vis Spektroskopie und dem Vorliegen der charakteristischen Absorptionsbande bei $\lambda=750$ nm durchgeführt. Durch die Verwendung einer Tensid vermittelten Kofällungsreaktion wurden Nanopartikel hergestellt, die in Abhängigkeit des verwendeten Tensids einen mittleren Partikeldurchmesser von $d=6$ nm - 9 nm sowie eine geringe Partikelgrößenverteilung von $d=\pm 7$ nm aufweisen. Mit dieser Synthesestrategie wurde neben der Prozesskontrolle auch gleichzeitig die Herstellung von Kern/Schale Nanopartikelsystemen realisiert, welche sich durch eine austauschbare organische Hülle auszeichnen. Zur besseren Dispergierbarkeit der Nanopartikel in den Polymermatrizes wurde der Austausch der organischen Hülle durch aromatische und zunehmend polare Liganden durchgeführt. Dadurch wurde eine schrittweise Stei-

gerung der Oberflächenpolarität der Nanopartikel in der Reihenfolge der Liganden Ölsäure<Ricinolsäure<3-(3-Thienyl)acrylsäure<4-Bromzimtsäure erreicht, welche mittels Inverser Gaschromatographie und Gasadsorptionsmessungen nachgewiesen wurde. Zur Beschreibung der Belegungsdichte der Nanopartikeloberfläche erfolgte die Untersuchung der Ligandenhüllen. Dabei wurde die Menge an gebundenen Liganden und die Art der Anbindung ermittelt. Für die verwendeten Fettsäuren wurden dabei Polylagen an Liganden beobachtet, welche sich in ihrem Bindungszustand (Ionische Bindung, Nebenvalenzkräfte) unterscheiden. Dagegen wurden für die aromatisch-konjugierten Liganden nur ionische Bindungsanteile ermittelt.

Anhand der Herstellung von polymeren Nanokompositen wurde die Umsetzung des Synthesekonzepts auf Basis von hochbrechenden Polymeren und der Anpassung von Partikeleigenschaften in Abhängigkeit der Polymermatrix an wenigen Beispielen erfolgreich gezeigt. Entsprechend wurde in der Reihe Ölsäure<Ricinolsäure<3-(3-Thienyl)acrylsäure<4-Bromzimtsäure als Ligandenhülle eine Reduzierung der Agglomeration und Verbesserung der Distribution unter gleichbleibend guter Dispersion in den verwendeten Polymeren erreicht. In Übereinstimmung mit dem Ziel der Arbeit wurden für die hergestellten polymeren Nanokomposite keine Streu- oder Absorptionsverluste im Vis-NIR Bereich festgestellt.

Mit der verwendeten Synthesestrategie auf Basis von Styrol- und Methylmethacrylatderivaten wird eine kostengünstige Alternative zur Synthese von hochbrechenden Polymeren beschrieben. Die Produkte zeigen dabei einen hohen Brechungsindex, welcher im Gegensatz zu teuren Spezialitäten auf Basis von Stufenwachstumsreaktionen stufenlos und gezielt durch Copolymerisation und polymeranaloge Reaktion eingestellt werden kann. In Abhängigkeit des verwendeten Füllstoffsystems und der späteren Anwendung kann so eine gezielte Eigenschaftsvariation auf Grundlage eines konstanten Polymersystems erfolgen. Zudem lassen sich durch die polymeranaloge Reaktionsführung mehrere verschiedene Substituenten und Funktionalitäten in einem Polymer flexibel kombinieren. Diese Synthesestrategie erweitert somit den Einsatz- und Anwendungsbereich der verwendeten Polymere durch ihre variable Eigenschaftsvariation und macht ebenfalls Polymersysteme mit hohen Molekulargewichten zugänglich, welche durch reine Polymerisationsreaktionen von klassischen hochbrechenden Monomeren nicht zugänglich sind. Die hergestellten Produkte auf Basis von Vinylmonomeren zeichnen sich ebenfalls durch eine gute Verarbeitbarkeit aus, welche für hochbrechende Produkte aus

Polykondensations- oder -additionsreaktionen meist problematisch ist. Durch die Verwendung der Inversen Gaschromatographie konnten für die hergestellten Nanopartikel mit konstanter Partikelgröße, durch den variablen Austausch der Ligandenhülle, signifikante Erhöhungen der Oberflächenpolarität nachgewiesen werden. Diese erfolgreiche Polaritätserhöhung führt zu einer reduzierten Agglomeration und verbesserten Distribution der Nanopartikel im resultierenden Nanokomposit, da die Herstellung von hochbrechenden Polymeren auf Basis von großen aromatischen und zudem elektronenziehenden bzw. -schiebenden Gruppen mit einer deutlichen Polaritätserhöhung verbunden ist. Zudem ist mit den verwendeten Kern/Schale-Nanopartikeln die Implementierung von weiteren optischen Eigenschaften möglich. Durch die erfolgreich dargestellte kombinierte Synthesestrategie aus hochbrechenden und variablen Polymeren, sowie nahezu monodispersen Nanopartikeln mit variabler Oberflächenpolarität lassen sich somit in polymeren Nanokompositen minimal mögliche Streu- und Absorptionsverluste realisieren.

6 Experimentelle Durchführung

Im Folgenden sind die verwendeten Materialien und Synthesevorschriften für die in der Arbeit beschriebenen Produkte aufgeführt, sowie die verwendeten Geräte und Messbedingungen zur Charakterisierung der hergestellten Produkte zusammengefasst.

6.1 Materialien

Alle Chemikalien für die durchgeführten Synthesen von Polymeren, Boronsäuren und Nanopartikeln wurden von den Firmen Sigma Aldrich, Alfa Aesar, Carl Roth und CG Chemikalien bezogen. Die in den Monomeren vorhandenen Reaktionsverzögerer und Stabilisatoren wurden durch Destillation oder Säulenchromatographie vor der Polymerisation von Homo- und Copolymeren entfernt.

6.2 Darstellung von Homopolymeren

6.2.1 Homopolymere via Massepolymerisation

Alle in diesem Abschnitt beschriebenen Homopolymerisationen zur Herstellung von Poly(methylmethacrylat), Poly(styrol), Poly(*para*-fluorstyrol) und Poly(*para*-bromstyrol) erfolgten als Massepolymerisation. Bis auf die eingesetzten Monomere und verwendeten Reaktionszeiten wurden die Reaktionen identisch durchgeführt, so dass die Synthesevorschrift exemplarisch für Poly(methylmethacrylat) beschrieben wird und für die übrigen Reaktionen lediglich die verwendeten Monomere und Reaktionszeiten angegeben werden.

Poly(methylmethacrylat) - Allgemeine Vorschrift

Zur Herstellung von Poly(methylmethacrylat) wurde unter konstantem Stickstofffluss Dibenzoylperoxid (0,2 %wt) in Monomer (Methylmethacrylat) gelöst und das Reaktionsgemisch unter Rühren für 60 min auf 90°C erhitzt. Nach Abschrecken in Eiswasser wurde die Reaktionslösung mit Toluol verdünnt und unmittelbar in Methanol gefällt. Die Entfernung von nicht umgesetzten Monomer- und Initiatorresten erfolgte durch zweifaches Umfällen des Feststoffs in Toluol/Methanol.

Durch Abfiltrieren wurde das Produkt separiert und anschließend im Vakuumtrockenschrank bei 40°C getrocknet.

Für die Herstellung der weiteren Homopolymerisate Poly(styrol), Poly(*para*-fluorstyrol) und Poly(*para*-bromstyrol) wurden Reaktionszeiten von 120 min, 150 min und 60 min verwendet.

6.2.2 Homopolymere via Lösungspolymerisation

Poly(pentabromphenylmethacrylat) - Allgemeine Vorschrift

Die Homopolymerisation von Pentabromphenylmethacrylat wurde als Lösungspolymerisation in Toluol durchgeführt. Dafür wurden Dibenzoylperoxid (1 %wt) und Pentabromphenylmethacrylat (5,389 mmol) unter Stickstofffluss in Toluol (0,142 mol) in einem Zweihalskolben mit aufgesetzten Rückflusskühler gelöst und für 50h auf 110°C erhitzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Lösung unter Rühren in Methanol gefällt. Die Entfernung von nicht umgesetzten Monomer- und Initiatorresten erfolgte durch zweifaches Umfällen des Feststoffs in Toluol/Methanol. Abschließend wurde das Produkt abfiltriert und im Vakuumtrockenschrank bei 40°C getrocknet.

6.3 Darstellung von Copolymeren

Im Folgenden werden die Synthesevorschriften zur Herstellung von Copolymeren durch Masse- und Lösungspolymerisation erläutert. Da die Synthesen in den jeweiligen Abschnitten Masse- (6.3.1) und Lösungspolymerisation (6.3.2), mit Ausnahme der verwendeten Monomerkombinationen und Reaktionszeiten, identisch sind, werden diese exemplarisch beschrieben. Für die weiteren Monomerkombinationen werden ausschließlich die eingesetzten Monomere und verwendeten Reaktionszeiten angegeben. Weiterhin wurden alle in diesem Abschnitt beschriebenen Synthesen für jeweils drei verschiedene Molverhältnisse ((a) 20/80 mol%, (b) 50/50 mol% und (c) 80/20 mol%) durchgeführt.

6.3.1 Copolymere via Massepolymerisation

Poly(styrol-co-*para*-bromstyrol) - Allgemeine Vorschrift

In einem Zweihalskolben wurden unter konstantem Stickstofffluss Styrol und *para*-Bromstyrol vorgelegt und Dibenzoylperoxid (0,02 %wt) unter Rühren darin gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend auf 90°C erhitzt. Nach der Re-

aktionszeit wurde das Reaktionsgemisch in Eiswasser abgeschreckt, mit Toluol verdünnt und unmittelbar in Methanol gefällt. Verunreinigungen wie nicht umgesetzte Monomer- und Initiatorreste wurden durch zweimaliges Umfällen in Toluol/Methanol entfernt. Durch Abfiltrieren wurde das Produkt separiert und abschließend im Vakuumtrockenschrank bei 40°C getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CHCl}_3\text{-d}_1$) [ppm]: $\delta=7,35 - 6,91$ (5H, $\text{H}_{\text{CH-}arom}$), $\delta=6,70 - 6,10$ (4H, $\text{H}_{\text{CH-}arom}$), $\delta=2,20 - 1,55$ (2H, $\text{H}_{\text{CH-chain}}$), $\delta=1,55 - 1,15$ (4H, $\text{H}_{\text{CH}_2\text{-}chain}$)

Neben Poly(styrol-co-*para*-bromstyrol) wurden zusätzlich Poly(styrol-co-methylmethacrylat), Poly(styrol-co-*para*-fluorstyrol), Poly(methylmethacrylat-co-*para*-fluorstyrol) und Poly(methylmethacrylat-co-*para*-bromstyrol) über Massepolymerisation hergestellt. Die Reaktionszeit für Poly(styrol-co-methylmethacrylat) betrug für alle Molverhältnisse 1440 min bei 60°C. Die weiteren Massepolymerisationen wurden, mit Ausnahme der Reaktion von Poly(methylmethacrylat-co-*para*-fluorstyrol) mit einem Molverhältnis von 50mol%/50mol%, bei 90°C für 60 min durchgeführt. Für diese Ausnahme wurde eine Reaktionszeit von 100 min bei 90°C verwendet.

6.3.2 Copolymere via Lösungspolymerisation

Die Lösungspolymerisationen für die Copolymere Poly(methylmethacrylat-co-pentabromphenylmethacrylat) und Poly(styrol-co-pentabromphenylmethacrylat) wurden auf identische Weise, mit Ausnahme der verwendeten Monomere und Reaktionszeiten, durchgeführt. Im Folgenden wird exemplarisch die Synthesevorschrift am Beispiel von Poly(methylmethacrylat-co-pentabromphenylmethacrylat) beschrieben und für alle weiteren Lösungspolymerisationen die verwendeten Reaktionszeiten (Tab.: 35) angegeben.

Poly(methylmethacrylat-co-pentabromphenylmethacrylat) - Allgemeine Vorschrift

Pentabromphenylmethacrylat und Dibenzoylperoxid (0,3 %wt) wurden unter konstantem Stickstofffluss in einem Zweihalskolben vorgelegt und Styrol, gelöst in Toluol, unter Rühren zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend für die in Tabelle 35 angegebenen Reaktionszeiten auf 90°C erhitzt. Unmittelbar nach dem Ende der Reaktionszeit wurde die Reaktionslösung unter Rühren in Methanol gefällt. Verunreinigungen, wie nicht umgesetzte Monomer- und Initiatorreste,

wurden durch zweimaliges Umfällen in Toluol/Methanol entfernt. Durch Abfiltrieren wurde das Produkt separiert und abschließend im Vakuumtrockenschrank bei 40°C getrocknet.

Tab. 35: Reaktionsparameter für durch Lösungspolymerisation hergestellte Copolymerisate

Polymer	Monomer 1 [mol%]	Monomer 2 [mol%]	Zeit [min]	Temperatur [°C]
P(St-co-PBMA)-(a)	St [20]	PBMA [80]	1440	90
P(St-co-PBMA)-(b)	St [50]	PBMA [50]	480	90
P(St-co-PBMA)-(c)	St [80]	PBMA [20]	480	90
P(MMA-co-PBMA)-(a)	MMA [20]	PBMA [80]	1440	90
P(MMA-co-PBMA)-(b)	MMA [50]	PBMA [50]	1440	90
P(MMA-co-PBMA)-(c)	MMA [80]	PBMA [20]	480	90

6.4 Synthese von schwefelhaltigen Boronsäuren

Die Synthese von schwefelhaltigen Boronsäuren als Substituenten für polymeranaloge Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung wurde als Drei-Stufenreaktion durchgeführt. Zunächst wurde 3,5-Dibromphenylboronsäure mit 1,8-Diaminonaphthalin geschützt, anschließend die geschützte Boronsäure mit den gewünschten Boronsäuren in einer Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung umgesetzt und abschließend die Schutzgruppe abgespalten.

DAN geschützte 3,5-Dibromphenylboronsäure

In einem Zweihalskolben mit aufgesetztem Wasserabscheider und daran angeschlossenen Rückflusskühler wurden 3,5-Dibromphenylboronsäure (1,500 g; 5,362 mmol) und 1,8-Diaminonaphthalin (1,272 g; 8,044 mmol) gegeben. Durch Zugabe von Toluol (50 ml) und unter Rühren wurden die Chemikalien gelöst und anschließend das Reaktionsgemisch auf 120°C erhitzt. Das abgetrennte Wasser wurde entfernt und die entsprechende Menge wieder mit Toluol aufgefüllt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels DC überprüft und nach vollständiger Umsetzung der Boronsäure wurde die Destillation beendet. Durch Abkühlen kristallisierte die geschützte Boronsäure aus und wurde im Anschluß durch Säulenchromatographie von 1,8-Diaminonaphthalinresten getrennt. Abschließend wurde das Produkt im Vakuum-

trockenschrank bei 40°C getrocknet.

Ausbeute: 99%; FT-IR $\bar{\nu}$ [cm⁻¹]: 3432 ν (N-H), 3049 ν (Aryl-H), 1629 δ (C-N-H), 1600 ν (C=C), 1585 δ (N-H), 1540 ν (C=C), 1508 ν (C=C); ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆)[ppm]: δ =8,45 (2H, s, H_{NH-sec.Amin}), δ =8,16 (2H, d, J⁴=1,76 Hz, H_{CH-Phenyl}), δ =7,93 (1H, t, J⁴=1,76 Hz, H_{CH-Phenyl}), δ =7,10 (2H, t, J³=7,92 Hz, H_{CH-Naphtha}), δ =6,93 (2H, d, J³=7,96 Hz, H_{CH-Naphtha}), δ =6,57 (2H, d, J³=7,20 Hz, H_{CH-Naphtha})

Rf [Toluol/Cyclohexan im Volumenverhältnis 1:1]: 0,43

DAN geschützte 3,5-Di(thiophen-3-yl)phenylboronsäure

In einem Dreihalskolben mit Septum und aufgesetztem Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre Thiophen-3-ylboronsäure (4,48 mmol), Pd₂(dba)₃ (0,045 mmol) und KF · 2 H₂O (9,67 mmol) gegeben. Anschließend erfolgte die Zugabe von zwei bereits vorbereiteten Lösungen. Lösung eins wurde durch Lösen von geschützter 3,5-Dibromphenylboronsäure (1,49 mmol) in THF (10 ml) hergestellt. Lösung zwei bestand aus in THF (10 ml) gelösten P(t-Bu)₃ (0,149 mmol). Lösung eins wurde unter Rühren in den Kolben zugegeben. Nachdem alle Reagenzien vollständig gelöst waren, wurden Lösung zwei und destilliertes Wasser (0,017 mmol) zugegeben. Die Reaktion wurde mittels DC überprüft und nach vollständiger Umsetzung abgebrochen. Anschließend wurde das Produkt mit Diethylether ausgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und abfiltriert. Nach dem Trocknen bei 40°C im Vakuumtrockenschrank wurde das Produkt über Säulenchromatographie gereinigt.

Ausbeute: 91%; FT-IR $\bar{\nu}$ [cm⁻¹]: 3434 ν (N-H), 3020 ν (C-H), 1627 δ (C-N-H), 1591 ν (C=C), 1527 ν (C=C), 1504 ν (C=C), 1400 ν (B-N);
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆)[ppm]: δ =8,39 (2H, s, H_{NH-sec.Amin}), δ =8,21 (2H, d, J⁴=1,24 Hz, H_{CH-Phenyl}), δ =8,14 (1H, t, J⁴=1,56 Hz, H_{CH-Phenyl}), δ =8,09 (2H, d, J⁴=1,36 Hz, H_{CH-arom}), δ =8,06 (2H, d, J⁴=2,52 Hz, H_{CH-Thio}), δ =7,81 (2H, d, J³=5,00 Hz, H_{CH-Thio}), δ =8,09 (2H, d, J³=5,40 Hz, H_{CH-Thio}); δ =7,13 (2H, t, J³=7,72 Hz, H_{CH-Naphtha}), δ =6,95 (2H, d, J³=8,20 Hz, H_{CH-Naphtha}), δ =6,63 (2H, d, J³=7,52 Hz, H_{CH-Naphtha});
¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆)[ppm]: δ =106,05 (C_{CH-Naphtha}), δ =116,83 (C_{CH-Naphtha}), δ =120,27, δ =121,74 (C_{CH-Thio}), δ =125,78 (C_{CH-Phenyl}), δ =127,22 (C_{CH-Thio}), δ =127,35 (C_{CH-Thio}), δ =128,18 (C_{CH-Naphtha}), δ =129,71 (C_{CH-Phenyl}), δ =135,60, δ =136,51, δ =142,23, δ =142,86;

Rf [Toluol/Cyclohexan im Volumenverhältnis 1:1]: 0,31 (monofunktional), 0,23 (bifunktional)

DAN geschützte 3,5-Di(dibenzothiophen-4-yl)phenylboronsäure

Die Herstellung von DAN geschützter 3,5-Di(dibenzothiophen-4-yl)phenylboronsäure erfolgte analog zur Herstellung von DAN geschützter 3,5-Di(thiophen-3-yl)phenylboronsäure, mit Ausnahme der für die Funktionalisierung verwendeten Boronsäure. Anstelle von 3-Thienylboronsäure (4,48 mmol) wurde 4-Dibenzothiophenboronsäure (4,48 mmol) im Kolben vorgelegt.

Ausbeute: 96 %; FT-IR $\bar{\nu}$ [cm^{-1}]: 3411 ν (N-H), 3048 ν (C-H), 1629 δ (C-N-H), 1598 ν (C=C), 1506 ν (C=C), 1407 ν (B-N);

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6)[ppm]: $\delta=8,51$ (2H, s, $\text{H}_{\text{NH-sec.Amin}}$), $\delta=8,47$ (2H, d, $J^4=7,92$ Hz, $\text{H}_{\text{CH- arom}}$), $\delta=8,44$ (2H, d, $J^3=6,60$ Hz, $\text{H}_{\text{CH-Phenyl}}$), $\delta=8,41$ (2H, d, $J^3=1,56$ Hz, $\text{H}_{\text{CH- arom}}$), $\delta=8,27$ (1H, t, $J^3=1,92$ Hz, $\text{H}_{\text{CH-Phenyl}}$), $\delta=8,04$ (2H, d, $J^3=7,40$ Hz, $\text{H}_{\text{CH-Dibenzo}}$), $\delta=7,81$ (2H, d, $J^3=7,92$ Hz, $\text{H}_{\text{CH-Dibenzo}}$), $\delta=7,74$ (2H, t, $J^3=7,36$ Hz, $\text{H}_{\text{CH-Dibenzo}}$), $\delta=7,55$ (2H, t, $J^3=6,80$ Hz, $\text{H}_{\text{CH-Dibenzo}}$), $\delta=7,53$ (2H, t, $J^3=7,12$ Hz, $\text{H}_{\text{CH-Dibenzo}}$), $\delta=7,10$ (2H, t, $J^3=7,76$ Hz, $\text{H}_{\text{CH-Naphtha}}$), $\delta=6,94$ (2H, d, $J^3=7,96$ Hz, $\text{H}_{\text{CH-Naphtha}}$), $\delta=6,60$ (2H, d, $J^3=7,48$ Hz, $\text{H}_{\text{CH-Naphtha}}$);

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6)[ppm]: $\delta=106,21$ ($\text{C}_{\text{CH-Naphtha}}$), $\delta=116,92$ ($\text{C}_{\text{CH-Naphtha}}$), $\delta=120,32$, $\delta=121,81$ ($\text{C}_{\text{CH-Dibenzo}}$), $\delta=122,75$ ($\text{C}_{\text{CH-Dibenzo}}$), $\delta=123,47$ ($\text{C}_{\text{CH-Dibenzo}}$), $\delta=125,39$ ($\text{C}_{\text{CH-Dibenzo}}$), $\delta=126,19$ ($\text{C}_{\text{CH-Dibenzo}}$), $\delta=127,77$ ($\text{C}_{\text{CH-Dibenzo}}$), $\delta=127,89$ ($\text{C}_{\text{CH-Dibenzo}}$), $\delta=128,15$ ($\text{C}_{\text{CH-Naphtha}}$), $\delta=128,79$ ($\text{C}_{\text{CH-Phenyl}}$), $\delta=132,83$ ($\text{C}_{\text{CH-Phenyl}}$), $\delta=135,72$, $\delta=136,40$, $\delta=136,66$, $\delta=138,10$, $\delta=139,00$, $\delta=140,40$, $\delta=142,74$;

Rf [Toluol/Cyclohexan im Volumenverhältnis 1:1]: 0,36 (monofunktional), 0,28 (bifunktional)

DAN geschützte 3,5-Di(thianthren-1-yl)phenylboronsäure

Die Herstellung von DAN geschützter 3,5-Di(thianthren-1-yl)phenylboronsäure erfolgte analog zur Herstellung von DAN geschützter 3,5-Di(thiophen-3-yl)phenylboronsäure, mit Ausnahme der für die Funktionalisierung verwendeten Boronsäure. Anstelle von 3-Thienylboronsäure (4,48 mmol) wurde 1-Thianthrenboronsäure (4,48 mmol) im Kolben vorgelegt.

Ausbeute: 95 %; FT-IR $\bar{\nu}$ [cm⁻¹]: 3386 ν (N-H), 3058 ν (C-H), 2921 ν (C-H), 1629 δ (C-N-H), 1596 ν (C=C), 1508 ν (C=C), 1405 ν (B-N);
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆)[ppm]: δ =8,43 (2H, s, H_{NH-sec.Amin}), δ =8,09 (2H, d, J⁴=1,56 Hz, H_{CH-Phenyl}), δ =7,68 (2H, d, J³=7,84 Hz, H_{CH-Thia}), δ =7,60 (2H, d, J³=7,76 Hz, H_{CH-Thia}), δ =7,54 (2H, d, J³=7,60 Hz, H_{CH-Thia}), δ =7,50 (2H, d, J³=8,04 Hz, H_{CH-Thia}), δ =7,49 (1H, t, H_{CH-Phenyl}), δ =7,48 (2H, t, J³=7,28 Hz, H_{CH-Thia}), δ =7,35 (2H, t, J³=7,76 Hz, H_{CH-Thia}), δ =7,27 (2H, t, J³=7,76 Hz, H_{CH-Thia}), δ =7,09 (2H, t, J³=7,76 Hz, H_{CH-Naphtha}), δ =6,92 (2H, d, J³=8,08 Hz, H_{CH-Naphtha}), δ =6,58 (2H, d, J³=7,4 Hz, H_{CH-Naphtha});
¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆)[ppm]: δ =106,15 (C_{CH-Naphtha}), δ =116,84 (C_{CH-Naphtha}), δ =120,26, δ =128,13 (C_{CH-Naphtha}), δ =128,27 (C_{CH-Thia}), δ =128,56 (C_{CH-Thia}), δ =128,62 (C_{CH-Thia}), δ =128,14 (C_{CH-Naphtha}), δ =128,26 (C_{CH-Thia}), δ =128,61 (C_{CH-Thia}), δ =128,86 (C_{CH-Thia}), δ =129,01 (C_{CH-Thia}), δ =129,08 (C_{CH-Thia}), δ =129,32 (C_{CH-Thia}), δ =130,29 (C_{CH-Phenyl}), δ =133,50 (C_{CH-Phenyl}), δ =134,65, δ =134,84, δ =135,36, δ =135,67, δ =136,41, δ =139,35, δ =139,65, δ =142,47, δ =142,76;
 Rf [Toluol/Cyclohexan im Volumenverhältnis 1:1]: 0,34 (monofunktional), 0,29 (bifunktional)

3,5-Di(thiophen-3-yl)phenylboronsäure

In einem Einhalskolben wurde DAN geschützte 3,5-Di(thiophen-3-yl)phenylboronsäure (0,985 mmol) in THF (0,111 mmol) gelöst. Anschließend wurde eine 2 molare wässrige H₂SO₄ Lösung (4,4 mmol) zugegeben. Nach Rühren des Reaktionsgemischs für 24h bei Raumtemperatur wurde das Produkt mittels Diethylether ausgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und abfiltriert. Das bei 40°C im Vakuumtrockenschrank getrocknete Produkt wurde abschließend über Säulenchromatographie gereinigt.

Ausbeute: 83%; FT-IR $\bar{\nu}$ [cm⁻¹]: 3103 ν (C-H), 1596 ν (C=C), 1332 ν (B-O);
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆)[ppm]: δ =8,21 (2H, s, H_{OH-Acid}), δ =8,07 (2H, d, J⁴=1,60 Hz, H_{CH-Thio}), δ =8,06 (1H, t, J⁴=1,48 Hz, H_{CH-Phenyl}), δ =7,93 (2H, t, J⁴=1,76 Hz, H_{CH-Phenyl}), δ =7,66 (2H, d, J³=4,84 Hz, H_{CH-Thio}), δ =7,66 (2H, d, J⁴=2,64 Hz, H_{CH-Thio});
¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆)[ppm]: δ =121,24 (C_{CH-Phenyl}), δ =125,89 (C_{CH-Thio}), δ =126,92 (C_{CH-Thio}), δ =127,43 (C_{CH-Thio}), δ =131,18 (C_{CH-Phenyl}), δ =135,30, δ =142,28;

3,5-Di(dibenzothiophen-4-yl)phenylboronsäure

Die Synthese von 3,5-Di(dibenzothiophen-4-yl)phenylboronsäure erfolgte analog zur Herstellung von 3,5-Di(thiophen-3-yl)phenylboronsäure, mit Ausnahme der eingesetzten Boronsäure. Anstelle von DAN geschützter 3,5-Di(thiophen-3-yl)phenylboronsäure wurde DAN geschützte 3,5-Di(dibenzothiophen-4-yl)phenylboronsäure (0,985 mmol) in THF (0,111 mmol) gelöst.

Ausbeute: 85 %; FT-IR $\bar{\nu}$ [cm^{-1}]: 3062 $\nu(\text{C-H})$, 1597 $\nu(\text{C=C})$, 1580 $\nu(\text{C=C})$, 1361 $\nu(\text{B-O})$;

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6)[ppm]: $\delta=8,42$ (4H, d, $J^3=7,20$ Hz, $\text{H}_{\text{CH-Dibenzo}}$), $\delta=8,36$ (2H, s, $\text{H}_{\text{OH-Acid}}$), $\delta=8,30$ (2H, t, $J^4=1,36$ Hz, $\text{H}_{\text{CH-Phenyl}}$), $\delta=8,20$ (1H, t, $J^4=2,00$ Hz, $\text{H}_{\text{CH-Phenyl}}$), $\delta=8,04$ (2H, d, $J^3=6,92$ Hz, $\text{H}_{\text{CH-Dibenzo}}$), $\delta=7,72$ (2H, d, $J^3=8,20$ Hz, $\text{H}_{\text{CH-Dibenzo}}$), $\delta=7,69$ (2H, t, $J^3=7,40$ Hz, $\text{H}_{\text{CH-Dibenzo}}$), $\delta=7,55$ (2H, t, $J^3=4,92$ Hz, $\text{H}_{\text{CH-Dibenzo}}$), $\delta=7,52$ (2H, t, $J^3=4,92$ Hz, $\text{H}_{\text{CH-Dibenzo}}$);

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6)[ppm]: $\delta=121,76$ ($\text{C}_{\text{CH-Dibenzo}}$), $\delta=122,71$ ($\text{C}_{\text{CH-Dibenzo}}$), $\delta=123,42$ ($\text{C}_{\text{CH-Dibenzo}}$), $\delta=125,36$ ($\text{C}_{\text{CH-Dibenzo}}$), $\delta=126,23$ ($\text{C}_{\text{CH-Dibenzo}}$), $\delta=127,67$ ($\text{C}_{\text{CH-Dibenzo}}$), $\delta=127,75$ ($\text{C}_{\text{CH-Dibenzo}}$), $\delta=129,11$ ($\text{C}_{\text{CH-Phenyl}}$), $\delta=134,08$ ($\text{C}_{\text{CH-Phenyl}}$), $\delta=135,74$, $\delta=136,41$, $\delta=136,64$, $\delta=137,89$, $\delta=138,92$, $\delta=140,09$;

3,5-Di(thianthren-1-yl)phenylboronsäure

Die Synthese von 3,5-Di(thianthren-1-yl)phenylboronsäure erfolgte analog zur Herstellung von 3,5-Di(thiophen-3-yl)phenylboronsäure, mit Ausnahme der eingesetzten Boronsäure. Anstelle von DAN geschützter 3,5-Di(thiophen-3-yl)phenylboronsäure wurde DAN geschützte 3,5-Di(thianthren-1-yl)phenylboronsäure (0,985 mmol) in THF (0,111 mmol) gelöst.

Ausbeute: 85 %; FT-IR $\bar{\nu}$ [cm^{-1}]: 3052 $\nu(\text{C-H})$, 1599 $\nu(\text{C=C})$, 1503 $\nu(\text{C=C})$, 1353 $\nu(\text{B-O})$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6)[ppm]: $\delta=8,27$ (2H, s, $\text{H}_{\text{OH-Acid}}$), $\delta=7,94$ (2H, t, $J^4=1,88$ Hz, $\text{H}_{\text{CH-Phenyl}}$), $\delta=7,65$ (2H, d, $J^3=6,84$ Hz, $\text{H}_{\text{CH-Thia}}$), $\delta=7,60$ (2H, d, $J^3=7,60$ Hz, $\text{H}_{\text{CH-Thia}}$), $\delta=7,49$ (2H, d, $J^3=7,56$ Hz, $\text{H}_{\text{CH-Thia}}$), $\delta=7,48$ (1H, t, $J^4=2,08$ Hz, $\text{H}_{\text{CH-Phenyl}}$), $\delta=7,47$ (2H, d, $J^4=1,60$ Hz, $\text{H}_{\text{CH-Thia}}$), $\delta=7,46$ (2H, t, $J^3=7,68$ Hz, $\text{H}_{\text{CH-Thia}}$), $\delta=7,35$ (2H, t, $J^3=7,52$ Hz, $\text{H}_{\text{CH-Thia}}$), $\delta=7,28$ (2H, t, $J^3=7,44$ Hz, $\text{H}_{\text{CH-Thia}}$);

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6)[ppm]: $\delta=128,31$ ($\text{C}_{\text{CH-Thia}}$), $\delta=128,61$ ($\text{C}_{\text{CH-Thia}}$), $\delta=128,86$ ($\text{C}_{\text{CH-Thia}}$), $\delta=128,96$ ($\text{C}_{\text{CH-Thia}}$), $\delta=129,08$ ($\text{C}_{\text{CH-Thia}}$),

$\delta=129,29$ ($C_{CH-Thia}$), $\delta=130,17$ ($C_{CH-Thia}$), $\delta=131,78$ ($C_{CH-Phenyl}$), $\delta=134,43$,
 $\delta=134,85$, $\delta=135,00$ ($C_{CH-Phenyl}$), $\delta=135,31$, $\delta=135,79$, $\delta=138,99$, $\delta=142,44$;

6.5 Polymeranaloge Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung

Die in diesem Abschnitt beschriebenen polymeranalogen Synthesen an Copolymeren wurden, mit Ausnahme der eingesetzten Boronsäure, auf identische Weise durchgeführt, so dass die Synthesevorschrift exemplarisch für Poly(*para*-(thiophen-3-yl)styrol) besprochen wird. Für die übrigen Synthesen werden lediglich die eingesetzten Boronsäuren und Reaktionstemperaturen angegeben.

Poly(styrol-co-*para*-(thiophen-3-yl)styrol) - Allgemeiner Vorschrift

In einen Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler wurden Thiophen-3-ylboronsäure (3,018 mmol), Kaliumfluorid Dihydrat (8,616 mmol) und ein Katalysatorgemisch aus $Pd_2(dba)_3/HP(t-Bu)_3BF_4$ (0,028 mmol) mit einem Molverhältnis von 1:1,2 vorgelegt. Unter Stickstofffluss wurde anschließend eine Lösung aus Poly(Styrol-co-*para*-Bromstyrol) (2,626 mmol) gelöst in THF (0,296 mol) zugegeben. Nachdem alle Reagenzien vollständig gelöst waren, wurde zusätzlich destilliertes Wasser (0,017 mol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend für Reaktionszeiten von 2h, 5h und 24h auf 25°C, 50°C oder 80°C unter Rühren erhitzt und nach der Reaktionszeit in Methanol gefällt. Durch Abfiltrieren wurde das Produkt separiert und zur Entfernung von Salzen, nicht umgesetzten Boronsäuren und Katalysatorenresten zweimalig in THF-Wasser/Methanol umgefällt. Abschließend wurde das Produkt im Vakuumtrockenschrank bei 40°C getrocknet.

EA: Siehe Tabelle 36

1H -NMR (400 MHz, $CHCl_3-d_1$)[ppm]: $\delta=7,49 - 7,24$ (3H, $H_{CH-Thio}$), $\delta=7,29 - 6,85$ (5H, $H_{CH-arom}$), $\delta=6,85 - 6,06$ (4H, $H_{CH-arom}$), $\delta=2,22 - 1,65$ (2H, $H_{CH-chain}$), $\delta=1,65 - 1,06$ (4H, $H_{CH_2-chain}$);

Poly(styrol-co-*para*-(3,5-di(thiophen-3-yl)phenyl)styrol)

Für die Darstellung von Poly(*para*-(3,5-di(thiophen-3-yl)phenyl)styrol) wurde 3,5-Di(thiophen-3-yl)phenylboronsäure, hergestellt in Abschnitt: 6.4, mit Poly(Styrol-co-*para*-Bromstyrol) umgesetzt. Die Reaktion wurde bei 80°C für 2h, 5h, und 24h durchgeführt.

EA: Siehe Tabelle 37

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CHCl}_3\text{-d}_1$)[ppm]: $\delta=7,84 - 7,61$ und $\delta=7,61 - 7,29$
($\text{H}_{\text{CH-3,5-Thio}}$), $\delta=7,24 - 6,84$ (5H, $\text{H}_{\text{CH-arom}}$), $\delta=6,84 - 6,10$ (4H, $\text{H}_{\text{CH-arom}}$),
 $\delta=2,25 - 1,65$ (2H, $\text{H}_{\text{CH-chain}}$), $\delta=1,65 - 1,15$ (4H, $\text{H}_{\text{CH}_2\text{-chain}}$);

Poly(styrol-co-*para*-(dibenzothiophen-4-yl)styrol)

Für die Darstellung von Poly(*para*-(dibenzothiophen-4-yl)styrol) wurde Dibenzothiophen-4-ylboronsäure mit Poly(styrol-co-*para*-bromstyrol) umgesetzt. Die Reaktion wurde bei 25°C, 50°C und 80°C für 2h, 5h, und 24h durchgeführt.

EA: Siehe Tabelle 38

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CHCl}_3\text{-d}_1$)[ppm]: $\delta=8,22 - 7,86$ und $\delta=7,70 - 7,23$
($\text{H}_{\text{CH-Dibenzo}}$), $\delta=7,23 - 6,87$ (5H, $\text{H}_{\text{CH-arom}}$), $\delta=6,87 - 6,11$ (4H, $\text{H}_{\text{CH-arom}}$),
 $\delta=2,32 - 1,80$ (2H, $\text{H}_{\text{CH-chain}}$), $\delta=1,80 - 1,01$ (4H, $\text{H}_{\text{CH}_2\text{-chain}}$);

Poly(styrol-co-*para*-(3,5-di(dibenzothiophen-4-yl)phenyl)styrol)

Für die Darstellung von Poly(*para*-(3,5-di(dibenzothiophen-4-yl)phenyl)styrol) wurde 3,5-Di(dibenzothiophen-4-yl)phenylboronsäure, hergestellt in Abschnitt: 6.4, mit Poly(styrol-co-*para*-bromstyrol) umgesetzt. Die Reaktion wurde bei 80°C für 2h, 5h, und 24h durchgeführt.

EA: Siehe Tabelle 39

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CHCl}_3\text{-d}_1$)[ppm]: $\delta=8,28 - 7,92$ und $\delta=7,92 - 7,30$
($\text{H}_{\text{CH-3,5-Dibenzo}}$), $\delta=7,30 - 6,82$ (5H, $\text{H}_{\text{CH-arom}}$), $\delta=6,82 - 6,01$ (4H,
 $\text{H}_{\text{CH-arom}}$), $\delta=2,21 - 1,65$ (2H, $\text{H}_{\text{CH-chain}}$), $\delta=1,65 - 1,01$ (4H, $\text{H}_{\text{CH}_2\text{-chain}}$);

Poly(styrol-co-*para*-(thianthren-1-yl)styrol)

Für die Darstellung von Poly(*para*-(thianthren-1-yl)styrol) wurde Thianthren-1-ylboronsäure mit Poly(styrol-co-*para*-bromstyrol) umgesetzt. Die Reaktion wurde bei 25°C, 50°C und 80°C für 2h, 5h, und 24h durchgeführt.

EA: Siehe Tabelle 40

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CHCl}_3\text{-d}_1$)[ppm]: $\delta=7,59 - 7,33$ ($\text{H}_{\text{CH-Thian}}$), $\delta=7,33 - 6,86$
(5H, $\text{H}_{\text{CH-arom}}$), $\delta=6,86 - 6,11$ (4H, $\text{H}_{\text{CH-arom}}$), $\delta=2,33 - 1,83$ (2H, $\text{H}_{\text{CH-chain}}$),
 $\delta=1,83 - 1,02$ (4H, $\text{H}_{\text{CH}_2\text{-chain}}$);

Poly(styrol-co-*para*-(3,5-di(thianthren-1-yl)phenyl)styrol)

Für die Darstellung von Poly(*para*-(3,5-di(thianthren-1-yl)phenyl)styrol) wurde 3,5-Di(thianthren-1-yl)phenylboronsäure, hergestellt in Abschnitt: 6.4, mit Poly(styrol-co-*para*-bromstyrol) umgesetzt. Die Reaktion wurde bei 80°C für 2h, 5h, und 24h durchgeführt.

EA: Siehe Tabelle 41

¹H-NMR (400 MHz, CHCl₃-d₁)[ppm]: $\delta=7,83 - 7,60$ und $\delta=7,60 - 7,29$ ($H_{CH-3,5-Thian}$), $\delta=7,29 - 6,80$ (5H, $H_{CH-arom}$), $\delta=6,80 - 6,04$ (4H, $H_{CH-arom}$), $\delta=2,13 - 1,55$ (2H, $H_{CH-chain}$), $\delta=1,55 - 1,02$ (4H, $H_{CH_2-chain}$);

Aufreinigung von polymeranalogen Produkten

Bei der Aufreinigung von polymeranalog funktionalisierten Polymeren wurden bei 39 mg (0,0308 mmol) eingesetzten Pd₂(dba)₃/HP(*t*-Bu)₃BF₄ Katalysatorsystem (Verhältnis 1:1,2) das zehnfache an *N,N*-Diethylphenylazothioformamid (DPAF, 0,3085 mol, 68,3 mg) bzw. Tetramethylthiuramdisulfid (TMTD, 0,3085 mol, 74,2 mg) eingesetzt. Hierzu wurde das Polymer in 3 ml THF gelöst und DPAF oder TMTD zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 3h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch einen Spritzenvorfilter mit einer Porengröße von 0,2 μ m in Methanol eingetropft. Nach Umfällung in THF/Methanol wurde das Polymer abfiltriert bzw. bei 5000 u/min für 5 min zentrifugiert und im Vakuumtrockenschrank bei 40°C getrocknet.

6.6 Synthese anorganischer Nanopartikel**Synthese von LaF₃ Core/Shell Partikeln**

Zur Synthese von LaF₃ Nanopartikeln wurde in einem Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler Natriumfluorid (12,00 mmol) in destilliertem Wasser (4,99 mol) gelöst. Anschließend erfolgte die Zugabe von Ethanol (1,03 mol) und Ölsäure (63,02 mmol). Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren und konstantem Stickstofffluss auf 75°C erhitzt bis die Lösung transparent wurde. Anschließend wurde die zweite Reaktionslösung, bestehend aus in destilliertem Wasser (0,55 mol) gelösten LaCl₃ · 7H₂O (3,98 mmol), tropfenweise zum Reaktionsgemisch zugegeben. Die Reaktion wurde dann für weitere 5h bei 75°C geheizt und nach der Reaktionszeit auf Raumtemperatur abgekühlt. Um die verbliebenen Salze und die unreaktierte

Tab. 36: Ergebnisse der Elementaranalyse für die polymeranaloge Umsetzung von Thiophen-3-ylboronsäure mit P(St-co-BSt)

Nr.	Temperatur [°C]	Zeit [min]	$\frac{H_2O}{R-Br}$	C [%]	H [%]	Br [%]	S [%]
1	25	120	6,4	66,76	5,33	23,15	1,50
2	25	120	35,3	65,83	5,26	24,96	1,19
3	25	300	6,4	66,97	5,32	26,90	1,40
4	25	300	35,3	66,22	5,25	24,60	1,18
5	25	120	9,8	68,40	5,46	25,00	1,12
6	25	300	9,8	68,91	5,52	24,70	1,34
7	25	1440	9,8	68,71	5,49	23,50	1,38
8	50	120	9,8	67,77	5,37	25,30	1,76
9	50	300	9,8	67,71	5,40	24,50	2,24
10	50	1440	9,8	79,96	5,60	9,43	4,18
11	79	120	9,8	69,95	5,57	21,00	3,21
12	79	300	9,8	72,45	5,72	17,90	3,11
13	79	1440	9,8	75,49	5,84	11,60	5,19

Tab. 37: Ergebnisse der Elementaranalyse für die polymeranaloge Umsetzung von 3,5-Di(thiophen-3-yl)phenylboronsäure mit P(St-co-BSt)

Nr.	Temperatur [°C]	Zeit [min]	$\frac{H_2O}{R-Br}$	C [%]	H [%]	Br [%]	S [%]
1	79	120	9,8	63,23	4,59	23,56	4,14
2	79	300	9,8	68,02	5,03	14,91	4,82
3	79	1440	9,8	56,02	4,20	12,67	7,29

Tab. 38: Ergebnisse der Elementaranalyse für die polymeranaloge Umsetzung von Dibenzothiophen-4-ylboronsäure mit P(St-co-BSt)

Nr.	Temperatur [°C]	Zeit [min]	$\frac{H_2O}{R-Br}$	C [%]	H [%]	Br [%]	S [%]
1	25	120	6,4	70,70	5,28	18,95	2,60
2	25	120	35,3	69,21	5,28	22,00	2,24
3	25	300	6,4	71,38	5,31	20,50	2,87
4	25	300	35,3	67,84	5,22	25,70	1,63
5	25	120	9,8	69,17	5,39	24,30	0,88
6	25	300	9,8	71,06	5,45	20,40	1,70
7	25	1440	9,8	71,10	5,31	16,20	2,79
8	50	120	9,8	68,48	5,40	22,05	4,73
9	50	300	9,8	73,94	5,46	16,80	4,49
10	50	1440	9,8	77,34	5,48	12,40	5,86
11	79	120	9,8	78,14	5,62	11,20	6,11
12	79	300	9,8	81,12	5,67	6,98	6,41
13	79	1440	9,8	79,86	5,55	5,72	6,18

Tab. 39: Ergebnisse der Elementaranalyse für die polymeranaloge Umsetzung von 3,5-Di(dibenzothiophen-4-yl)phenylboronsäure mit P(St-co-BSt)

Nr.	Temperatur [°C]	Zeit [min]	$\frac{H_2O}{R-Br}$	C [%]	H [%]	Br [%]	S [%]
1	79	120	9,8	59,83	4,67	21,69	3,34
2	79	300	9,8	64,17	4,78	18,30	3,65
3	79	1440	9,8	48,55	3,51	8,72	7,29

Tab. 40: Ergebnisse der Elementaranalyse für die polymeranaloge Umsetzung von Thianthren-1-ylboronsäure mit P(St-co-BSt)

Nr.	Temperatur [°C]	Zeit [min]	$\frac{H_2O}{R-Br}$	C [%]	H [%]	Br [%]	S [%]
1	25	120	0	53,11	4,07	10,08	8,92
2	25	120	6,4	75,83	5,40	5,67	11,90
3	25	120	35,3	71,04	5,15	15,70	8,32
4	25	300	0	58,26	4,25	6,74	10,25
5	25	300	6,4	75,23	5,19	7,28	10,81
6	25	300	35,3	70,72	5,14	16,60	7,34
7	25	120	9,8	74,81	5,45	9,23	7,23
8	25	300	9,8	76,18	5,46	5,64	8,00
9	25	1440	9,8	72,54	5,19	4,60	8,42
10	50	120	9,8	76,12	5,45	5,08	8,90
11	50	300	9,8	77,15	5,47	3,62	10,77
12	50	1440	9,8	67,07	4,85	3,83	10,47
13	79	120	9,8	75,32	5,45	7,69	8,22
14	79	300	9,8	76,97	5,46	4,23	10,41
15	79	1440	9,8	76,81	5,43	4,00	9,75

Tab. 41: Ergebnisse der Elementaranalyse für die polymeranaloge Umsetzung von 3,5-Di(thianthren-1-yl)phenylboronsäure mit P(St-co-BSt)

Nr.	Temperatur [°C]	Zeit [min]	$\frac{H_2O}{R-Br}$	C [%]	H [%]	Br [%]	S [%]
1	79	120	9,8	70,35	5,05	14,70	6,6
2	79	300	9,8	71,72	4,80	9,07	12,20
3	79	1440	9,8	69,71	4,61	8,02	11,20

Ölsäure zu entfernen, wurde die Ölphase abgetrennt, die Nanopartikel mit Ethanol gefällt und wiederholt mit Ethanol unter Ultraschallbehandlung gewaschen. Die erhaltenen Partikel wurden durch Zentrifugieren bei 10000 u/min für 10 min abgetrennt und im Vakuumtrockenschrank bei 40°C getrocknet.

XRD: 23,97° (002), 24,94° (110), 28,22° (111), 35,66° (112), 44,66° (300), 45,63° (113), 51,36° (302), 53,22° (221)

Synthese von LaF₃:Yb,Er Core/Shell Partikeln

Die Synthese von Ytterbium und Erbium dotierten LaF₃ Nanopartikeln erfolgte analog der Synthese von undotierten LaF₃ Nanopartikeln in Abschnitt (6.6), mit Ausnahme der zugegebenen zweiten Reaktionslösung. Für die Herstellung dotierter LaF₃ Partikel enthielt diese neben LaCl₃ · 7H₂O (3,98 mmol) zusätzlich ErCl₃ · 6H₂O (0,27 mmol) und YbCl₃ · 6H₂O (1,06 mmol) gelöst in destilliertem Wasser (0,55 mol).

XRD: 24,08° (002), 24,72° (110), 27,79° (111), 35,09° (112), 43,67° (300), 44,57° (113), 50,58° (302), 52,63° (221)

6.7 Ligandenaustausch an Nanopartikeln

Die Ligandenaustauschreaktionen für die Substituenten: Ölsäure, Ricinolsäure, 3-(3-Thienyl)acrylsäure und 4-Bromzimtsäure, wurden für LaF₃ und dotierte LaF₃ auf identische Weise in 1,2-Dichlorbenzol (DCB) durchgeführt.

Die mit Ölsäure funktionalisierten Nanopartikel (120 mg) wurden in DCB (15 ml) unter Rühren und Umgebungsluft in einem Einhalskolben dispergiert. Anschließend wurde die Suspension auf 80°C - 100°C geheizt und der gewünschte Ligand in Form einer Carbonsäure (1 g) zugegeben. Durch Zugabe von Ethanol bzw. 1,4-Dioxan (60 ml) wurden die Nanopartikel nach 24h Rühren bei 80°C aus dem Reaktionsgemisch gefällt. Separiert wurden die Partikel durch Zentrifugation bei 10000 u/min für 10 min. Um verbliebene und nicht reagierte Reste zu entfernen wurden die Partikel durch erneutes Dispergieren in DCB und Fällen in Ethanol bzw. 1,4-Dioxan gewaschen. Die Trocknung erfolgte in einem Vakuumtrockenschrank für 24h bei 40°C.

6.8 Kompositherstellung

Zur Herstellung von Kompositen wurden Nanopartikel zunächst mittels Ultraschallbehandlung im Lösemittel dispergiert. Hierfür wurde ein Ultraschallprozessor UP200S mit Sonotrode S7 der Firma Hielscher Ultrasonics GmbH verwendet, welche eine Schalleistungsdichte von 300 W/cm^2 , eine Arbeitsfrequenz von 24 kHz und einer maximalen Amplitude von $175 \mu\text{m}$ besitzt. Die Dispergierung wurde für 15 Minuten mit einer Amplitude von 55% und einem Impulszyklus von 0.5 (0,5 Sekunden Impulsabgabe und 0,5 Sekunden Pause) durchgeführt. Die Partikelsuspensionen wurden mit einer Konzentration von 2,5 mg/ml hergestellt. Anschließend wurde in einem Eppendorf Tube 1 ml der Suspension gegeben und 40 mg Polymer darin gelöst. Hierfür wurde die Partikel-Polymersuspension für 2 min mittels Reagenzglasschüttler Reax top der Firma Heidolph geschüttelt.

Die Kompositherstellungen erfolgten als dünne Schichten mittels Spin-Coating.

Spin-Coating

Die Herstellung dünner Schichten aus den Polymerproben erfolgte mit Hilfe eines Spin-Coaters SCI-50 der Firma Novocontrol. Hierfür wurden Polymerlösungen mit einer Konzentration von $c=0,04 \text{ g/ml}$ in THF angefertigt. Mittels Eppendorfpipette erfolgte das Auftropfen von $60 \mu\text{l}$ Lösungen bei einer Drehzahl von $n=250 \text{ rpm}$ auf mit Thanthal beschichteten Quarzglassubstraten. Durch zusätzliches Rotieren der Substrate für 2 min erfolgte das Trocknen der Proben.

6.9 Messmethoden

FT-IR Spektroskopie

FT-IR ATR Messungen erfolgten mit einem Nicolet Nexus 670FTIR der Firma ThermoElectron. Alle Spektren wurden mit der ATR Methode (abgeschwächte Totalreflexion) auf einem Diamantkristall im Wellenzahlenbereich zwischen 4000 cm^{-1} - 650 cm^{-1} in Transmission aufgenommen. Für jedes Messspektrum erfolgte eine Korrektur durch Abzug des Hintergrundspektrums. Ein Messspektrum wurde aus 32 Einzelmessungen addiert.

Elementaranalyse (EA)

Die Bestimmung von Atommasseanteilen erfolgte durch die Firma Analytische Laboratorien Prof. Dr. H. Malissa und G. Reuter GmbH. Die Bestimmung von Koh-

lenstoff und Wasserstoff wurde mit der Prüfnorm ASTM D 5291 durchgeführt. Für die Bestimmung von Brom und Schwefel erfolgte zunächst der Aufschluss der Proben mit Grothe-Krekeler Verbrennung, anschließend wurde der Gehalt an Brom durch Titration mit Silbernitrat und an Schwefel durch Ionenchromatographie bestimmt. Die Nachweisgrenzen für die Elemente Brom und Schwefel lagen durch die verwendeten Analysemengen bei ≈ 200 ppm und für Palladium bei ≈ 100 ppm.

$^1\text{H-NMR}/^{13}\text{C-NMR}$ Spektroskopie

^1H - und ^{13}C -Kernresonanzspektroskopie wurde mit einem DPX 400 MHz der Firma Bruker am Institut für Organische Chemie der Universität Hannover durchgeführt. Die Messproben wurden mit einer Konzentration von 10 mg/ml bei niedermolekularen Verbindungen und 20 mg/ml bis 30 mg/ml bei makromolekularen Verbindungen in deuterierten Chloroform oder DMSO angefertigt. Die Messungen erfolgten mit einer Messfrequenz von 400 MHz bei Raumtemperatur.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Größenausschluss-Chromatographie wurde an einem Agilent 1100 Series der Firma Agilent durchgeführt. Für alle Proben wurde THF als Eluent und Lösemittel verwendet. Die Messlösungen wurden mit einer Konzentration von 36 mg/ml vermessen. Messungen wurden mit einer Fließrate von 1,0 ml/min mit einem Messvolumen von 100 μl durchgeführt. Die Kalibration erfolgte mit Poly(styrol).

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

DSC Messungen wurden an einer DSC 2920CE der Firma TA-Instruments durchgeführt. Gemessen wurde von 25°C bis 200 °C unter Stickstoffatmosphäre, wobei die Aufheizrate 10°C/min betrug. Nach dem Aufheizen wurden die Proben mit flüssigen Stickstoff abgeschreckt und die Messung wiederholt. Alle Messungen wurden mindestens zweimal durchgeführt.

Thermogravimetrie (TGA)

TGA Messungen erfolgten an einer TGA 2950CE-Hi-Res der Firma TA-Instruments. Die Messungen erfolgten unter konstanten Gasfluss von 60 ml/min im Bereich von 25°C bis 750°C. Bis 500°C wurde unter Stickstoff und ab 500°C unter Sauerstoff gemessen. Die Aufheizrate betrug 10°C/min.

Brechungsindexmessung

Die Bestimmung von Brechungsindizes erfolgte durch Absorptionsmessungen an dünnen Polymerschichten auf Quarzglassubstraten mit Hilfe eines UV-Vis-NIR Spektrometer Lambda 950 der Firma PerkinElmer. Die erhaltenen Absorptionsspektren im Wellenlängenbereich von 200 nm bis 2000 nm wurden durch das Cauchy-Sellmeier Model angefitet und die Cauchy-Sellmeier Koeffizienten bestimmt. Durch Einsetzen der Koeffizienten in die Cauchy-Sellmeier Gleichung wurden die wellenlängenabhängigen Brechungsindizes berechnet.

UV-Vis Spektroskopie

UV-Vis Spektroskopie an verdünnten Lösungen wurden mit einem Evolution 300 der Firma ThermoScientific durchgeführt. Die Spektren wurden für den Messbereich von 200 nm bis 1100 nm mit einer Auflösung von 1 nm und einer Messgeschwindigkeit von 120 nm/min vermessen. In Abhängigkeit von den zu vermessenden Proben wurden THF, DCM, DCB und Toluol als Lösemittel verwendet.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen wurden mit einem Libra 120 (120 kV) der Firma Carl Zeiss aufgenommen. Alle Proben wurden durch Verdampfen von Lösemitteln aus verdünnten Partikelsuspensionen auf Kupfernetzen angefertigt. Die Lösungen wurden durch Dispergieren von Nanopartikeln in Toluol mittels Ultraschallprozessor UP200S mit Sonotrode S7 der Firma Hielscher Ultrasonics GmbH hergestellt.

Röntgendiffraktometrie (XRD)

Röntgendiffraktometrie wurde an einem StadiP Diffraktometer der Firma Stoe in Transmission durchgeführt. Alle Partikel wurden als Pulver mit monochromatischer Cu-K α Strahlung mit einer Wellenlänge $\lambda=1.54060 \text{ \AA}$ vermessen. Als Schrittweite wurde $0,05^\circ$ und als Messzeit 20 Sekunden pro Messschritt gewählt. Für undotierte und dotierte LaF₃ Partikel erfolgte die Messung im 2θ -Bereich von $5^\circ - 60^\circ$.

Gasadsorption

Gasadsorptionsmessungen wurden an einem BelSorp-max der Firma BEL Japan hergestellt. Um den Probenraum für die Messungen von Gasen zu reinigen, wurde dieser zyklisch evakuiert und mit Helium geflutet. Anschließend wurden alle Messungen mit Stickstoff als Adsorptionsgas bei einer Messtemperatur von 77 K im Bereich zwischen 10^{-6} Pa bis 10^0 Pa durchgeführt.

Inverse Gaschromatographie

Retentionszeitmessungen zur Bestimmung von Oberflächenenergien und -aktivitäten wurden durch Inverse Gaschromatographie an einem GC 8000 series mit Steuereinheit MFC 800 der Firma Fisons Instruments durchgeführt. Als Detektor diente ein Flammenionisationsdetektor mit EL 980 Steuerungseinheit der Firma CE Instruments. Die Proben wurden unter permanenten Heliumstrom bei den Messtemperaturen 120°C, 150°C, 170°C bzw. 200°C für 12h konditioniert. Als Messmedien dienten Pentan, Hexan, Heptan, 2-Butanon, Essigsäuremethylester, Aceton, Acetonitril, Isopropanol und Tetrahydrofuran, welche unter konstantem Luft- und Wasserstoffstrom eingespritzt wurden. Als Säule diente ein U-förmiges Glasrohr mit einem Durchmesser von 0,3 mm und einer Länge von 15 mm, welches mit der gemahlene Probe gefüllt wurde. Die Fließgeschwindigkeit des Transportgases wurde mit einem Seifenblasen-Durchflussmesser ermittelt.

Rasterkraftmikroskopie

Der Nachweis von Nanopartikeln und die Bestimmung von Partikelgrößen in Nanokompositen erfolgte mittels Rasterkraftmikroskopie. Die Messungen wurden an planparallelen mit Polymer oder Nanokomposit beschichteten Quarzglassubstraten bei einer konstanten Temperatur von 23°C durchgeführt. Der Messbereich lag zwischen $36 \mu\text{m} \times 36 \mu\text{m}$ und $6 \mu\text{m} \times 6 \mu\text{m}$ und wurde mit einer Messgeschwindigkeit von 0,45 Linie/Sek. und einer Auflösung von 1024×1024 Pixel abgerastert. Als Messverfahren wurden der Kontakt-Modus mit konstanter Kraft und konstanter Phase/Amplitude verwendet und so Oberflächen- und Phasenbilder erhalten.

Literaturverzeichnis

- [1] Duncan, T. V. *J. Colloid Interf. Sci.* **2011**, *363*, 1.
- [2] Schaefer, H.-E. *Nanoscience - The Science of the Small in Physics, Engineering, Chemistry, Biology and Medicine*; Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
- [3] Li, Y.-Q.; Fu, S.-Y.; Mai, Y.-W. *Polymer* **2006**, *47*, 2127.
- [4] Edgar, K. J., Heinze, T., Buchanan, C. M., Eds. *Polysaccharide Materials: Performance by Design*; American Chemical Society, 2009.
- [5] Abdullah, M.; Lenggoro, I. W.; Okuyama, K. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 1957.
- [6] Beecroft, L. L.; Ober, C. K. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1302.
- [7] Träger, F., Ed. *Springer Handbook of Lasers and Optics*; Springer Science + Business Media, 2012.
- [8] Yang, X., Ed. *Semiconducting Polymer Composites*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.
- [9] Bergmann, L., Schaefer, C., Eds. *Lehrbuch der Experimentalphysik - Band 3: Optik (Wellen- und Teilchenoptik)*; Walter de Gruyter & Co., 10 ed., 2004.
- [10] Li, C.; Li, Z.; Liu, J.-G.; Zhao, X.-J.; Yang, H.-X.; Yang, S.-Y. *Polymer* **2010**, *51*, 3851.
- [11] Huang, X.; Huang, W.; Fu, L.; Yan, D. *J. Polym. Res.* **2012**, *19*, 1.
- [12] Odian, G. *Principles of Polymerization*; Wiley-Interscience, 4 ed., 2004.
- [13] Tieke, B. *Makromolekulare Chemie - Eine Einführung*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2 ed., 2005.
- [14] Vanmaekelbergh, D.; Liljeroth, P. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 299.

-
- [15] Gu, Z.; Yan, L.; Tian, G.; Li, S.; Chai, Z.; Zhao, Y. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3758.
- [16] Haase, M.; Schäfer, H. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2011**, *50*, 5808.
- [17] Kuznetsov, A. I.; Kiyani, R.; Chichkov, B. N. *Opt. Express* **2010**, *18*, 21198.
- [18] Rie, O.; Shinji, A.; Mitsuru, U. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4017.
- [19] Maheswara, M.; Oh, S.; Ju, J.; Park, S. K.; Park, S.; Do, J. Y. *Polym. J.* **2010**, *42*, 249.
- [20] Vollhardt, K. P. C.; Schore, N. E. *Organische Chemie*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [21] Vollmert, B. *Grundriss der Makromolekularen Chemie - Band 1 - 4*; E. Vollmert Verlag Karlsruhe, 1979.
- [22] Jacobi, M. M.; Vigânico, M. E.; Schuster, R. H. *Kaut. Gummi Kunstst.* **2004**, *57*, 82.
- [23] Brahm, M. *Polymerchemie kompakt - Grundlagen, Struktur der Makromoleküle, Technisch wichtige Polymere und Reaktionssysteme*; S. Hirzel Verlag Stuttgart, 2 ed., 2009.
- [24] Batzer, H., Ed. *Polymere Werkstoffe in 3 Bd. - Bd. 1. Chemie und Physik*; Georg Thieme Verlag, 1985.
- [25] Lechner, M. D.; Gehrke, K.; Nordmeier, E. H. *Makromolekulare Chemie - Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*; Birkhäuser Verlag, 3 ed., 2003.
- [26] Simon, E. *Liebigs Ann. Chem.* **1839**, *31*, 265.
- [27] Blyth, J.; Hofmann, A. W. *Liebigs Ann. Chem.* **1845**, *53*, 289.
- [28] Linnemann, A. *Helv. chim. acta* **1872**, *163*, 369.
- [29] Moreau, C.; Murat, M.; Tampier, J. *Ann. chim.* **1921**, *15*, 231.
- [30] Flory, J. P. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press, 1953.
- [31] Szwarz, M. *Nature* **1956**, *178*, 1168.

- [32] Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721.
- [33] Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614.
- [34] Degirmenci, M. *J. Macromol. Sci. A* **2005**, *42*(1), 21.
- [35] Moad, G.; Rizzardo, E. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8722.
- [36] Hatamzadeh, M.; Jaymand, M.; Massoumi, B. *Polym. Int.* **2014**, *63*, 402.
- [37] Chiefari, J.; Ercole, Y. K. Y. K. C.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559.
- [38] Chong, Y. K.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2071.
- [39] Sykes, P. *Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie - Eine Einführung*; VCH Verlagsgesellschaft, 2001.
- [40] Coote, M. L.; Davis, T. P. *Prog. Polym. Sci.* **1999**, *24*, 1217.
- [41] Schulz, G. V. In *Polymerization Kinetics and Technology*, Advances in Chemistry; N. Platzer, 1973.
- [42] Schmidt-Naake, G.; Schmalfuß, A.; Woecht, I.; Glück, T. *Chem.-Ing.-Tech.* **2009**, *81*(4), 459.
- [43] Natta, C. *J. Polym. Sci.* **1960**, *48*(150), 219.
- [44] Röthemeyer, F.; Sommer, F. *Kautschuktechnologie*; Hanser, 2001.
- [45] Rienäcker, R.; Göthel, G. F. *Angew. Chem.* **1967**, *79*(19), 862.
- [46] Baysal, B.; Tobolsky, A. V. *J. Polym. Sci.* **1952**, *8*(5), 529.
- [47] Jr., T. A.; Goldfinger, G. *J. Chem. Phys.* **1944**, *12*, 205.
- [48] Mayo, F. R.; Lewis, F. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*(9), 1594.
- [49] Elias, H.-G. *An Introduction to Polymer Science*; VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1997.
- [50] Fineman, M.; Ross, S. D. *J. Polym. Sci.* **1950**, *5*(2), 259.

- [51] Kelen, T.; Tüdös, F. J. *J. Macromol. Sci. A* **1975**, *9*(1), 1.
- [52] Tidwell, P. W.; Mortimer, G. A. *J. Polym. Sci. A1* **1965**, *3*, 369.
- [53] Walling, C.; Briggs, E. R.; Wolfstirn, K. B.; Mayo, F. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*(4), 1537.
- [54] Greenley, R. Z.; Bloch, D. R.; Foussier, J. P. *Polymer Handbook*; John Wiley and Sons Inc., 1999.
- [55] Ji, B.; Liu, C.; Huang, W.; Yan, D. *Polym. Bull.* **2005**, *55*, 181.
- [56] Kellou, M.; Jenner, G. *Eur. Polym. J.* **1977**, *13*(1), 9.
- [57] Rzaev, Z. M. O.; Güner, A.; Kibare, G.; Can, H. K.; Asici, A. *Eur. Polym. J.* **2002**, *38*, 1245.
- [58] Matsumoto, A.; Mohri, Y. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1999**, *37*, 2803.
- [59] Liang, K.; Hutchinson, R. A. *Macromolecules* **2010**, *43*, 6311.
- [60] Özaltın, T. F.; Dereh, B.; Karahan, .; Salman, S.; Aviyente, V. *New. J. Chem.* **2014**, *38*, 170.
- [61] Ledwith, A.; Galli, G.; Chiellini, E.; Solaro, R. *Polym. Bull.* **1979**, *1*(7), 491.
- [62] Blaszk, C.; Grünitz, J.; Möller, M.; Pauer, W.; Moritz, H.-U.; Schwede, C. *Macromol. Symp.* **2007**, *259*, 348.
- [63] Kwon, J. Y.; Kim, B. G.; Do, J. Y. *Macromol. Res.* **2007**, *15*(6), 533.
- [64] Gaynor, J.; Schueneman, G.; Schuman, P.; Harmon, J. P. *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *50*, 1645.
- [65] Lyutakov, O.; Svorčík, V.; Huttel, I.; Siegel, J.; Kasálková, N.; Slepicka, P. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2008**, *19*, 1064.
- [66] Williams, D. J. *Thin Solid Films* **1992**, *216*, 117.
- [67] Hatada, K., Kitayama, T., Vogl, O., Eds. *Macromolecular Design of Polymeric Materials*; Marcel Dekker, Inc., 1997.
- [68] Nalwa, H. S.; Miyata, S. *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*; CRC Press Inc., 1997.

- [69] Marks, T. J.; Ratner, M. A. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 167.
- [70] Long, N. J. *Angew. Chem. Int. Edit.* **1995**, *34*, 21.
- [71] Bosshard, C.; Sutter, K.; Prêtre, P.; Hullinger, J.; Flärsheimer, M.; Koatz, P.; Günter, P. *Organic nonlinear optical materials - Advances in nonlinear optics*; OPA (Overseas Publishers Association) Amsterdam B,V,, 2001.
- [72] Rogers, H. G.; Gaudiana, R. A.; Hollinsed, W. C.; Kalyanaraman, P. S.; Manello, J. S.; McGowan, C.; Minns, R. A.; Sahatjian, R. *Macromolecules* **1985**, *18*, 6.
- [73] Guan, X.-L.; Zhang, L.-Y.; Zhang, Z.-L.; Z.Shen.; Chen, X.-F.; Fan, X.-H.; Zhou, Q.-F. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 3728.
- [74] Han, K.; Jang, W.-H.; Rhee, T. H. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *77*, 2172.
- [75] Matsuda, H.; Tanabe, Y. In *Macromolecular Science and Engineering - New Aspects*; Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1999.
- [76] Bicerano, J. *Prediction of Polymer Properties*; Marcel Dekker, Inc., 3 ed., 2002.
- [77] Grazulevicius, J. V.; Strohriegel, P.; Pielichowski, J.; Pielichowski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1297.
- [78] Singer, K. D.; Kuzyk, M. G.; Sohn, J. E. *J. Opt. Soc. Am. B* **1987**, *4*, 968.
- [79] W-Groh.; Zimmermann, A. *Macromolecules* **1991**, *24*, 6660.
- [80] Bosc, D.; Rousseau, A.; Morand, A.; Benech, P.; Tedjini, S. *Opt. Mater.* **1999**, *13*, 205.
- [81] Liu, J.-G.; Ueda, M. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 8907.
- [82] Olshavsky, M. A.; Allcock, H. R. *Macromolecules* **1995**, *28*, 6188.
- [83] Murase, S.; Horie, K. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1103.
- [84] Yoshimura, R.; Hikita, M.; Tomaru, S.; Imamura, S. *J. Lightwave Technol.* **1998**, *16*(6), 1030.
- [85] Böhm, J.; Haußelt, J.; Henzi, P.; Litfin, K.; Hanemann, T. *Adv. Eng. Mater.* **2004**, *6*(1, 2), 52.

-
- [86] Kamat, S. V.; Tamboli, S. H.; Puri, V.; Puri, R. K.; Yadav, J. B.; Joo, O. S. *J. Optoelectron. Adv. M.* **2010**, *12*, 2301.
- [87] Kussmaul, B. *Modifizierung von Silikonelastomeren mit organischen Dipolen für Dielektrische Elastomer Aktuatoren* PhD thesis, Universität Potsdam.
- [88] Patel, M. P.; Davy, K. W. M.; Braden, M. *Biomaterials* **1992**, *13*(9), 643.
- [89] Tojo, Y.; Arakwa, Y.; Watanabe, J.; Konishi, G.-I. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 3807.
- [90] Kang, S.; Nakajima, S.; Arakawa, Y.; Tokita, M.; Watanabe, J.; Konishi, G.-I. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 2253.
- [91] Yang, C.-J.; Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1276.
- [92] Ingham, J. D.; Lawson, D. D. *J. Polym. Sci.* **1965**, *A3*(7), 2707.
- [93] Binboga, N.; Kısakürek, D.; Baysal, B. M. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **1985**, *23*, 925.
- [94] Hadjichristidis, N.; Fetters, L. J. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **1982**, *20*, 2163.
- [95] Barrall, E. M.; Cantow, M. J. R.; Johnson, J. F. *J. Appl. Polym. Sci.* **1968**, *12*, 1373.
- [96] Hersberger, A. B.; Reid, J. C.; Heiligmann, R. G. *Ind. Eng. Chem.* **1945**, *37*(11), 1073.
- [97] Cohen, S. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 17.
- [98] Natta, G.; Danusso, F.; Sianesi, D. *Makromolekul. Chem.* **1958**, *28*(1), 253.
- [99] Kobatake, A.; Yamada, B. *Polym. J.* **1996**, *28*(6), 535.
- [100] Beecroft, L. L.; Ober, C. K. *J. Macromol. Sci. A* **1997**, *A34*(4), 573.
- [101] Matsuda, T.; Funae, Y.; Yamamoto, M. Y. T.; Takaya, T. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *76*, 45.
- [102] McGrath, J. E.; Rasmussen, L.; Schultz, A. R.; Shobha, H.; Sankarapandian, M.; Glass, T.; Pasquale, T. E. L. A. *J. Polymer* **2006**, *47*, 4042.
- [103] Organometallic monomers and high refractive index polymers derived therefrom. Paulsaari, J.; Rantala, J. T. **2012**.

- [104] Polymerizable compound and its application. Otsuji, A.; Naruse, H.; Nakamura, M. **2006**.
- [105] Elias, H.-G. *Makromoleküle - Struktur-Eigenschaft-Synthesen-Stoffe*; Hüthig & Wepf Verlag Basel - Heidelberg, 1975.
- [106] Mei, J.; Bao, Z. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 604.
- [107] Li, X.; ShamsiJazeyi, H.; Pesek, S. L.; Agrawal, A.; Hammouda, B.; Verduzco, R. *Soft Matter* **2014**, *10*(12), 2008.
- [108] Vallin, D.; Huguet, J.; Vert, M. *Polym. J.* **1980**, *12*, 113.
- [109] Glöckner, G.; Meissner, R. *Acta Polym.* **1980**, *31*(3), 191.
- [110] Balamurugan, S.; Mandale, A. B.; Badrinarayanan, S.; Vernekar, S. P. *Polymer* **2001**, *42*, 2501.
- [111] Jacobi, M. M.; Neto, C. P.; Schneider, C. G.; Rocha, T. L. A. C.; Schuster, R. H. *Kaut. Gummi Kunstst.* **2002**, *55*, 590.
- [112] Lowry, G. G. *J. Polym. Sci.* **1958**, *31*(122), 187.
- [113] Danton, F. S.; Ivin, K. J. *Nature* **1948**, *162*(4122), 705.
- [114] Raudino, A.; Fragalà, M. E.; Compagnini, G.; Puglisi, O. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*(4), 1721.
- [115] Shin, J.; Chang, Y.; Nguyen, T. L. T.; Noh, S. K.; Bae, C. *J. Polym. Sci. A1* **2010**, *48*, 4335.
- [116] Park, K. H.; Kwak, M. G.; Jahng, W. S.; Lee, C. J.; Kim, N. *React. Funct. Polym.* **1999**, *40*, 41.
- [117] Godt, A.; Fréchet, J. M. J.; Beecher, J. E. *Macromol. Chem. Physic.* **1995**, *196*, 133.
- [118] Brückner, R. *Reaktionsmechanismen - Organische Reaktionen, Stereochemie, Moderne Synthesemethoden*; Elsevier Spektrum Akademischer Verlag, 2004.
- [119] Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *36*, 3437.
- [120] Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.

- [121] Smith, G. B.; Dezeny, G. C.; Hughes, D. L.; King, A. O.; Verhoeven, T. R. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 8151.
- [122] Uenishi, J.; Beau, J. M.; Armstrong, R. W.; Kishi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4756.
- [123] Felpin, F.-X.; Ayad, T.; Mitra, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *12*, 2679.
- [124] Bellina, F.; Carpita, A.; Rossi, R. *ChemInform* **2005**, *36*(6).
- [125] Miyaura, N.; Ishiyama, T.; Sasaki, H.; Ishikawa, M.; Satoh, M.; Suzuki, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 314.
- [126] Sabounchei, S. J.; Pourshahbaz, M.; Ahmadi, M.; Hashemi, A.; Khavasi, H. R. *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *36*, 39.
- [127] Castiñeiras, A.; Fernández-Hermida, N.; García-Santos, I.; Gómez-Rodríguez, L. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13486.
- [128] Tobisu, M.; Chatani, N. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2009**, *48*, 3565.
- [129] Littke, A. F.; Dai, C.; Fu, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4020.
- [130] Schlüter, A. D. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1533.
- [131] Noguchi, H.; Hojo, K.; Suginome, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*(4), 758.
- [132] Noguchi, H.; Shioda, T.; Chou, C.-M.; Suginome, M. *Org. Lett.* **2008**, *10*(3), 377.
- [133] Gillis, E. P.; Burke, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*(43), 14084.
- [134] Kaupp, G.; Naimi-Jamal, M. R.; Stepanenko, V. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4156.
- [135] Davidson, K.; Ponsonby, A. M. *Synthetic Met.* **1999**, *102*, 1512.
- [136] Li, Y.; Vamvounis, G.; Yu, J.; Holdcroft, S. *Macromolecules* **2001**, *34*, 3130.
- [137] Helgesen, M.; Krebs, F. C. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1253.
- [138] Chang, Y.; Lee, H. H.; Kim, S. H.; Jo, T. S.; Bae, C. *Macromolecules* **2013**, *46*, 1754.

- [139] Kell, R. J.; Hodge, P.; Nisar, M.; Williams, R. T. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2001**, *1*, 3403.
- [140] Paul, D. R.; Newman, S. *Polymer Blends*; Academic Press Inc., New York, 1978.
- [141] Wei, Y.; Zong, C.; Wang, F. *e-Polymers* **2010**, *10*(1), 1110.
- [142] Thomas, S., Joseph, K., Malhotra, S. K., Goda, K., Sreekala, M. S., Eds. *Polymer Composites - Volume 2: Nanocomposites*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.
- [143] Merharl, L., Ed. *Hybrid Nanocomposites for Nanotechnology*; Springer Science + Business Media, 2009.
- [144] Ostrowski, A. D.; Chan, E. M.; Gargas, D. J.; Katz, E. M.; Han, G.; Schuck, P. J.; Milliron, D. J.; Cohen, B. E. *ACS Nano* **2012**, *6*, 2686.
- [145] Ajayan, P. M.; Schadler, L. S.; Braun, P. V. *Nanocomposite Science and Technology*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.
- [146] Okamoto, N.; Tashiro, S. *Opt. Commun.* **1988**, *66*(2, 3), 93.
- [147] Tyagi, M.; Suri, G.; Chhabra, P.; Seshadri, G.; Malik, A.; Aggarwal, S.; Khandal, R. K. *e-Polymers* **2009**, *100*, 1.
- [148] Obreja, P.; Kusko, M.; Cristea, D.; Purica, M.; Comanescu, F. In *Proceedings of the Symposium on Photonics Technologies for 7th Framework Program*, 2006.
- [149] Bao, Y.; Luu, Q. A. N.; Zhao, Y.; Fong, H.; Maya, P. S.; Jiang, C. *Nanoscale* **2012**, *4*, 7369.
- [150] Tanio, N.; Irie, M. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2008**, *19*, 1064.
- [151] Althues, H. *Lumineszierende, transparente Nanokomposite - Synthese und Charakterisierung* PhD thesis, Technische Universität Dresden, **2007**.
- [152] Hong, J. I.; Cho, K. S.; Chung, C. I.; Schadler, L. S.; Siegel, R. W. *J. Mater. Res.* **2002**, *17*(5), 940.
- [153] Sooklall, K.; Hanus, L. H.; Ploehn, H. J.; Murphy, C. J. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1083.

- [154] Edmondson, S.; Osborne, V. L.; Huck, W. T. S. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 14.
- [155] Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103.
- [156] Kundu, T. K.; Chakravorty, D. *Appl. Organometal. Chem.* **1999**, *13*, 353.
- [157] Milovzorov, D. E.; Ali, A. M.; Inokuma, T.; Suzuki, Y. K. T.; Hasegawa, S. *Thin Solid Films* **2001**, *382*, 47.
- [158] Liang, Y.; Liu, P.; Li, H. B.; Yang, G. W. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*(9), 4487.
- [159] Kylian, O.; Kratochvil, J.; Hanus, J.; Polonskyi, O.; Solar, P.; Biederman, H. *Thin Solid Films* **2014**, *550*, 46.
- [160] Sepelak, V.; Düvel, A.; Wilkening, M.; Heitjans, K.-D. B. P. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7507.
- [161] Düvel, A.; Bednarcik, J.; Sepelak, V.; Heitjans, P. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 7117.
- [162] Menéndez-Manjón, A.; Schwenke, A.; Steinke, T.; Meyer, M.; Giese, U.; Wagener, P.; Barcikowski, S. *Appl. Phys. A-Mater.* **2012**, *2*(110), 343.
- [163] Steinke, T. *Funktionalisierte, superparamagnetische Magnetit-Nanopartikel zum Einsatz in polymeren Kompositmaterialien* PhD thesis, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, **2012**.
- [164] Capek, I. *Nanocomposite Structure and Dispersions - Science and Nanotechnology - Fundamental Principles and Colloidal Particles*; Elsevier, 2006.
- [165] Soloviev, M., Ed. *Nanoparticles in Biology and Medicine*; Springer Science + Business Media, 2012.
- [166] Dhlamini, M. S.; Terblans, J. J.; Ntwaeaborwa, O. M.; Swart, H. C. *Surf. Rev. Lett.* **2007**, *14*(4), 697.
- [167] Pileni, M. P. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6961.
- [168] Swithart, M. T. *Curr. Opin. Colloid In.* **2003**, *8*, 127.

- [169] Khanna, P.; Subbarao, V.; Wagh, M.; Jadhav, P.; Patil, K. *Mater. Chem. Phys.* **2005**, *93*, 91.
- [170] Gyergyek, S.; Makovec, D.; Drofenik, M. *J. Colloid Interf. Sci.* **2011**, *354*, 498.
- [171] Chow, G.-M., Noskova, N. I., Eds. *Nanostructured Materials - Science & Technology*; Springer Science + Business Media, 1998.
- [172] Zeng, J.-H.; Su, J.; Li, Z.-H.; Yan, R.-X.; Li, Y.-D. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2119.
- [173] Narayanan, R., Ed. *Interfacial Process and Molecular Aggregation of Surfactants*; Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
- [174] Steigerwald, M. L.; Alivisatos, A. P.; Gibson, J. M.; Harris, T. D.; Kortan, R.; Muller, A. J.; Thayer, A. M.; Duncan, T. M.; Douglas, D. C.; Brus, L. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3046.
- [175] Wang, J.; Hu, J.; Tang, D.; Liu, X.; Zhen, Z. *J. Mater. Chem.*, **2007**, *17*, 1597.
- [176] Kyprianidou-Leodidou, T.; Cesari, W.; Suter, U. W. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 8992.
- [177] Murray, C. B.; Sun, S.; Gaschler, W.; Doyle, H.; Betley, T. A.; Kagan, C. R. *IBM J. Res. Dev.* **2001**, *45*(1), 47.
- [178] Sun, S.; Murray, C. B.; Doyle, H. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1999**, *577*, 385.
- [179] Qu, L.; Peng, Z. A.; Peng, X. *Nano Lett.* **2001**, *1*(6), 333.
- [180] Lattuada, M.; Hatton, T. A. *Langmuir* **2007**, *23*(4), 2158.
- [181] Woehrle, G. H.; Brown, L. O.; Hutchison, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2172.
- [182] Wang, F.; Zhang, Y.; Fan, X.; Wang, M. *Nanotechnology* **2006**, *17*(5), 1527.
- [183] Pöselt, E.; Fischer, S.; Foerster, S.; Weller, H. *Langmuir* **2009**, *25*(24), 13906.
- [184] Barber, D.; Pollock, C. R.; Beecroft, L. L.; Ober, C. K. *Opt. Lett.* **1997**, *22*(16), 1247.

- [185] Owen, J. S.; Park, J.; Trudeau, P.-E.; Alivisatos, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12279.
- [186] Gordillo, H.; Suárez, I.; Abargues, R.; Rodríguez-Cantó, P.; Albert, S.; Martínez-Pastor, J. P. *J. Nanomater.* **2012**, *2012*, 1.
- [187] Gaponik, N.; Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Eychmüller, A.; Weller, H. *Nano Lett.* **2002**, *2*(8), 803.
- [188] Rogach, A. L.; Talapin, D. V.; Shevchenko, E. V.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*(10), 653.
- [189] Wang, F.; Liu, X. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*(4), 976.
- [190] Guy, S.; Joubert, M. F.; Jacquier, B.; Bouazaoui, M. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*(17), 11001.
- [191] de Wild, J.; Meijerink, A.; Rath, J. K.; van Sark, W. G. J. H. M.; Schropp, R. E. I. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4835.
- [192] Chen, G.; Qiu, H.; Fan, R.; Hao, S.; Tan, S.; Yang, C.; Han, G. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 20190.
- [193] Teng, X.; Zhu, Y.; Wei, W.; Wang, S.; Huang, J.; Naccache, R.; Hu, W.; Tok, A. L. Y.; Han, Y.; Zhang, Q.; Fan, Q.; Huang, W.; Capobianco, J. A.; Huang, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8340.
- [194] Zhang, X.; Wang, M.; Ding, J.; Gao, D.; Shia, Y.; Song, X. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 8357.
- [195] Wang, G.; Peng, Q.; Li, Y. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*(5), 322.
- [196] Zhou, J.; Wu, Z.; Zhang, Z.; Liu, W.; Dang, H. *Wear* **2001**, *249*, 333.
- [197] Stouwdam, J. W.; van Veggel, F. C. J. M. *Nano Lett.* **2002**, *2*(7), 733.
- [198] DiMaio, J. R.; Kokuoz, B.; James, T. L.; Ballato, J. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3266.
- [199] Li, F.; Li, C.; Liu, X.; Bai, T.; Dong, W.; Zhang, X.; Shi, Z.; Feng, S. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 2015.
- [200] Wang, X.; Li, Y. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5627.

- [201] Sun, X.; Zhang, Y.-W.; Y.-P.-Du.; Yan, Z.-G.; Si, R.; You, L.-P.; Yan, C.-H. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*(8), 2320.
- [202] Fritzing, B.; Capek, R. K.; Lambert, K.; Martins, J. C.; Hens, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *132*, 10195.
- [203] Dahl, J. A.; Maddux, B. L. S.; Hutchison, J. E. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2228.
- [204] Guo, R.; Song, Y.; Wang, G.; Murray, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*(8), 2752.
- [205] Lin, W.; Fritz, K.; Guerin, G.; Bardajee, G. R.; Hinds, S.; Sukhovatkin, V.; Sargent, E. H.; Scholes, G. D.; Winnik, M. A. *Langmuir* **2008**, *24*, 8215.
- [206] Bonchev, D.; Rouvray, D. H. *Chemical Graph Theory: Introduction and Fundamentals*; CRC Press Inc., 1991.
- [207] Bicerano, J. *J. Macromol. Sci. R. M. C.* **1996**, *C36*(1), 161.
- [208] van Krevelen, D. W. *Properties of Polymers: Their Estimation and Correlation with Chemical Structure, 4rd Edition*; Elsevier B.V., 2009.
- [209] Gladstone, J. H.; Dale, T. P. *Trans. Roy. Soc. (Lond)* **1858**, *A148*, 887.
- [210] Lorentz, H. A. *Wied. Ann. Phys.* **1880**, *9*, 641.
- [211] Lorenz, L. V. *Wied. Ann. Phys.* **1880**, *11*, 70.
- [212] Vogel, A. *Chem. Ind.* **1950**, page 358.
- [213] Vogel, A. *Chem. Ind.* **1951**, page 376.
- [214] Looyenga, H. *Mol. Phys.* **1965**, *9*, 501.
- [215] Agrawal, A. K.; Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 95.
- [216] Balaban, A. T. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *89*, 399.
- [217] Estrada, E. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1995**, *35*, 701.
- [218] Bonchev, D. *J. Mol. Graph. Model.* **2001**, *20*, 65.
- [219] Harary, F. *Graph Theory*; Addison-Wesley, Reading, 1969.
- [220] Ivanciuc, O. *Rev. Roum. Chim.* **1989**, *34*(6), 1361.

- [221] Veljan, Z. M. I.; Amic, D.; Nikolic, S.; Plavsic, D.; Trinjastic, . N. *J. Math. Chem.* **1992**, *11*, 223.
- [222] m. V. Diudea.; Parv, B.; Gutman, I. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1997**, *37*, 1101.
- [223] v. R. Schleyer, P., Allinger, N. L., Clark, T., Gasteiger, J., Kollman, P. A., Schaefer, H. F., Schreine, P. R., Eds. *The Encyclopedia of Computational Chemistry*; John Wiley & Sons, Chichester, 1998.
- [224] Gordon, M.; Scantlebury, G. R. *Trans. Faraday Soc.* **1964**, *60*, 604.
- [225] Hosoya, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 2332.
- [226] Hu, Q.-N.; Liang, Y.-Z.; Fang, K.-T. *J. Data Sci.* **2003**, *1*, 361.
- [227] Todeschini, R.; Consonni, V. *Handbook of Molecular Descriptors*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [228] Randic, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*(23), 6609.
- [229] Randic, M. *Croat. Chem. Acta* **2004**, *77*, 1.
- [230] Balaban, A. T.; Ivanciuc, O. *Topological Indices and Related Descriptors in QSAR and QSPR*; Gordon and Breach Science Publishers, The Netherlands, 1999.
- [231] Kier, L. B.; Murray, W. J.; Randic, M.; Hall, L. H. *J. Pharm. Sci.* **1976**, *65*(8), 1226.
- [232] Hall, L. H.; Kier, L. B.; Murray, W. J. *J. Pharm. Sci.* **1974**, *64*(12), 1974.
- [233] Murray, W. J.; Hall, L. H.; Kier, L. B. *J. Pharm. Sci.* **1975**, *64*, 12.
- [234] Kier, L. B.; Hall, L. H.; Murray, W. J.; Randic, M. *J. Pharm. Sci.* **1975**, *64*(12), 1971.
- [235] Kier, L. B.; Murray, W. J.; Hall, L. H. *J. Med. Chem.* **1975**, *18*(2), 1272.
- [236] Murray, W. J.; Kier, L. B.; Hall, L. H. *J. Med. Chem.* **1976**, *19*(5), 573.
- [237] Kier, L. B.; Hall, L. H. *J. Pharm. Sci.* **1976**, *65*(12), 1806.
- [238] Kier, L. B.; Hall, L. H. *J. Pharm. Sci.* **1983**, *72*(10), 1170.

- [239] Hall, L. H.; Kier, L. B. *J. Mol. Graph. Model.* **2001**, *20*, 4.
- [240] Cohen, E. R.; Cvitas, T.; Frey, J. G.; Holmström, B.; Kuchitsu, K.; Marquardt, R.; Mills, I.; Pavese, F.; Quack, M.; Stohner, J.; Strauss, H. L.; Takami, M.; Thor, A. J. *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry, IUPAC Green Book, 3rd Edition*; IUPAC & RSC Publishing, Cambridge, 2008.
- [241] deGennes, P.-G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*; Cornell University Press, Ithaca, New York, 1979.
- [242] Stroppe, H. *Physik für Studenten der Natur- und Technikwissenschaften*; Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag, 11 ed., 1999.
- [243] Beer, A. *Ann. Phys.* **1852**, *86*, 78.
- [244] Novotny, L.; Hecht, B. *Principles of Nano-Optics*; Cambridge University Press, 2012.
- [245] Burchard, W.; Fischer, M.; Kreibich, U. T.; Schmid, R.; Wegner, G. *Polymere Werkstoffe in 3 Bd. - Bd. 1. Chemie und Physik*; Georg Thieme Verlag, 1985.
- [246] Judovits, L. H.; Bopp, R. C.; Gaur, U.; Wunderlich, B. *J. Polym. Sci. Pol. Phys* **1986**, *24*, 2725.
- [247] Fox, T. G.; Flory, P. J. *J. Polym. Sci.* **1954**, *14*(75), 315.
- [248] Kamide, K.; Matsuda, S.; Kowsaka, K. *Polym. J.* **1988**, *20*(3), 231.
- [249] Brostow, W.; Chiu, R.; Kalogeras, I. M.; Vassilikou-Dova, A. *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 3152.
- [250] Sumrell, G.; Campbell, P. G.; Ham, G. E.; Schramm, C. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4310.
- [251] Iwadate, N.; Suginome, M. *Org. Lett.* **2009**, *11*(9), 1899.
- [252] Lee, J. C. H.; Hall, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5544.
- [253] Hall, D. G.; Ishiyama, T.; Miyaura, N.; Suzuki, A.; Suginome, M.; Ohmura, T.; Valente, C.; Organ, M. G.; Berthon-Gelloz, G.; Hayashi, T.; Qiao, J. X.; Lam, P. Y. S. *Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis and Medicine - Volume 1*grg, Vol. 1; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.

- [254] Stuart, B. H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*; John Wiley & Sons, Chichester, 2004.
- [255] Lou, S.; Fu, G. C. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2081.
- [256] Takahashi, Y.; Ito, T.; Sakai, S.; Ishii, Y. *Chem. Commun.* **1970**, *786*, 1065.
- [257] de Meijere, A. *Palladium-Catalyzed Coupling of Organyl Halides to Alkenes - the Heck Reaction*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1998.
- [258] Holleman, F. A.; Wiberg, E.; Wiberg, N. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; Walter de Gruyter & Co., 2007.
- [259] Nielsen, K. T.; Bechgaard, K.; Krebs, F. C. *Macromolecules* **2005**, *38*, 658.
- [260] Lewis, R. T.; Blackaby, W. P.; Blackburn, T.; Jennings, A. S. R.; A. Pike, R. A. W.; Hallett, D. J.; Cook, S. M.; Ferris, P.; Marshall, G. R.; Reynolds, D. S.; Sheppard, W. F. A.; Smith, A. J.; Sohal, B.; Stanley, J.; Tye, S. J.; Wafford, K. A.; Atack, J. R. *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 2600.
- [261] Lou, S.; Fu, G. C. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*(11-12), 2081.
- [262] Littke, A. F.; Fu, G. C. *Angew. Chem. Int. Edit.* **1998**, *37*(24), 3387.
- [263] Liu, J.-G.; Nakamura, Y.; Shibasaki, Y.; Ando, S.; Ueda, M. *Polym. J.* **2007**, *39*, 543.
- [264] Baysal, B. M.; Aras, L. *Macromolecules* **1985**, *18*, 1693.
- [265] Poelman, D.; Smet, P. F. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2003**, *36*, 1850.
- [266] Haynes, W. M., Ed. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press Inc., 95th ed., 2014.
- [267] Dislich, H.; Jacobsen, A. *Angew. Chem. Int. Edit.* **1973**, *12*(6), 439.
- [268] Sultanova, N.; Kasarova, S.; Nikolov, I. *Acta Physica Polonica, A* **2009**, *116*(4), 585.
- [269] Johnson, P. B.; Christy, R. W. *Phys. Rev. B* **1974**, *9*(12), 5056.
- [270] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*; Georg Thieme Verlag, 2005.

- [271] Daimon, M.; Masumura, A. *Appl. Opt.* **2002**, *41*, 5272.
- [272] Qian, L.; Zai, J.; Chen, Z.; Zhu, J.; Yuan, Y.; Qian, X. *CrystEngComm* **2010**, *12*, 199.
- [273] Tan, M. C.; Al-Baroudi, L.; Riman, R. E. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 3910.
- [274] Laihoa, R.; Lakkisto, M. *Phil. Mag. B* **1983**, *48*, 203.
- [275] Malitson, I. H.; Dodge, M. J. *J. Opt. Soc. Am.* **1969**, *59*, 500A.
- [276] Ganguli, A. K.; Vaidya, S.; Ahmad, T. *Bull. Mater. Sci.* **2008**, *31*(3), 415.
- [277] Barnes, N. P.; Gettemy, D. J. *J. Opt. Soc. Am.* **1980**, *70*, 1244.
- [278] Zelmon, D. E.; Small, D. L.; Page, R. *Appl. Opt.* **1998**, *37*, 4933.
- [279] Shi, H. S.; Zhang, G.; Shen, H. Y. *J. Synthetic Cryst.* **2001**, *30*, 85.
- [280] Malitson, I. H.; Dodge, M. J. *J. Opt. Soc. Am.* **1972**, *62*, 1405.
- [281] Briehl, H. *Chemie der Werkstoffe*; Springer Science + Business Media, 2014.
- [282] Zalkin, A.; Templeton, D. H. *Acta Crystallogr.* **1989**, *B 41*, 91.
- [283] Spieß, L.; Teichert, G.; Schwarzer, R.; Behnken, H.; Genzel, C. *Moderne Röntgenbeugung - Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker (2. Auflage)*; Vieweg + Teubner, 2009.
- [284] Qu, Y.; Li, M.; Zhang, L.; Zhao, L. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *258*, 34.
- [285] Woehrle, G. H.; Warner, M. G.; Hutchison, J. E. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9979.
- [286] Zhang, Q.; Song, K.; Zhao, J.; Kong, X.; Sun, Y.; Liu, X.; Zhang, Y.; Zeng, Q.; Zhang, H. *J. Colloid Interf. Sci.* **2009**, *336*, 171.
- [287] Perry, D. L. *Handbook of Inorganic Compounds, Second Edition*; CRC Press Inc., 2011.
- [288] Pramanik, N.; Tarafdar, A.; Pramanik, P. *J. Mater. Process. Tech.* **2007**, *184*, 131.
- [289] Branton, P. J.; Hall, P. G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*(7), 1139.

- [290] Zhang, F.; Wan, Y.; Shi, Y.; Tu, B.; Zhao, D. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3778.
- [291] Ho, R.; Heng, J. Y. Y. *KONA* **2013**, *30*, 2013.
- [292] Lloyd, D. R., Ward, T. C., Schreiber, H. P., Pizana, C. C., Eds. *Inverse Gas Chromatography*; ACS Symposium Series 391, 1988.
- [293] Janssens, S.; Williams, G.; Clarke, D.; Sharp, M. *Phys. Status Solidi B* **2011**, *248*(2), 439.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich auf meinem bisherigen Lebensweg und im Rahmen der Promotion begleitet und motiviert haben.

Ein herzlicher Dank gilt dabei allen ehemaligen Kollegen/innen vom Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V. (DIK), die mir jederzeit hilfsbereit mit Rat und Tat zur Seite standen und auch zwischendurch immer Zeit für einen kurzen Plausch und Kaffee fanden. Für die abwechslungsreichen und unterhaltsamen Gespräche danke ich meinen Bürokollegen Jenny, Ben und Viktor. Danken möchte ich auch Nina Eggers, die mir bei der Vorbereitung der Fachkenntnisprüfungen geholfen hat und mir so einen leichteren Zugang zur Organischen Chemie ermöglicht hat.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Schuster, der mir neben seinem Vertrauen in meine Arbeit jederzeit mit Ratschlägen, Anregungen und auch Kritik zur Seite stand. Ein ebenso besonderer Dank gilt Herrn Prof. Giese für die Überlassung des Promotionsthemas und das ebenso große Vertrauen.

Danken möchte ich auch Herrn Prof. Behrens für die Übernahme des Koreferats und Herrn Prof. Boysen für die Übernahme des Amtes als Vorsitzender der Promotionskommission.

Für die Anfertigung externer Messungen möchte ich mich bei Melanie Gauch vom Laserzentrum Hannover und Herrn Dr. Fohrer sowie dem Team der Abteilung Kernresonanzspektroskopie des Instituts für Organische Chemie bedanken.

Ein besonderer Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden, die mich erfolgreich motiviert als auch abgelenkt haben und durch diese ausgewogene Mischung sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Sehr dankbar bin ich dabei meiner Freundin Romy, die immer Verständnis hatte und mir jederzeit den Rücken freigehalten hat. Meinem Sohn Florian Kaspar danke ich für die Ablenkung während des Schreibens dieser Arbeit.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Uwe Schneider

Geburtsort: Altenburg

Geburtsdatum: 03.07.1984

Persönlicher Werdegang

1991 - 2001 Grund- und Regelschule Lgl.-Niederhain
(Mittlere Reife)

2001 - 2004 Lerchenberggymnasium Altenburg
(Allgemeine Hochschulreife)

2005 - 2010 Friedrich-Schiller-Universität Jena
(Dipl.-Ing. für Materialwissenschaften)

Seit 2012 Gottfried-Wilhelm-Leibniz-Universität Hannover
(Promotionsstudent)

Beruflicher Werdegang

2010 - 2014 Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e.V.
Wissenschaftlicher Mitarbeiter

Seit 2015 REHAU AG + Co.
Chemical Engineering Automotive
Materialspezialist

Publikationen

Posterbeiträge

1. "Tailor-made refractive index polymers based on Methyl methacrylate and Styrene"
Uwe Schneider, Robert H. Schuster
Kautschuk Herbst Kolloquium (KHK) 2012, Hannover, Germany, November 7-9, 2012
2. "Functionalized LaF₃ and PbS particle for incorporation in polar polymers for optical applications"
Uwe Schneider, Robert H. Schuster
Eurofillers 2013, Bratislava, Slovakia, August 25-29, 2013

Vorträge

1. "Evaluation of Light-Colored Rubber Compounds Homogeneity"
Benjamin Klie, Uwe Schneider, Robert H. Schuster
183rd Technical Meeting, Rubber Division, American Chemical Society, April 22-24, 2013, Akron, OH, USA

Publikationen

1. "Synthese und Charakterisierung von Nanopartikeln auf Basis von photoaktiven Dextranestern"
Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2010

Erklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit "Polymere Nanokomposite mit gezielt einstellbaren optischen Eigenschaften" selbständig und ausschließlich unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen angefertigt habe. Sie wurde weder im Ganzen noch in Teilen an der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover oder einer anderen Universität zur Erlangung des akademischen Grades *doctor rerum naturalium* (Dr. rer. nat.) vorgelegt.

Hannover, 23.04.2015

Ort, Datum

Uwe Schneider