

Synthesen und Charakterisierungen
Arylamin-haltiger Polymere:
Multifunktionelle hoch-T_g-Copolymere
für photorefraktive Anwendungen

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg Universität Mainz

Erik Hattemer
geboren in Mainz

Mainz 2000

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Prof. Dr. Rudolf Zentel in der Zeit von April 1996 bis Dezember 2000 am Institut für Organische Chemie der Johannes Gutenberg Universität Mainz und dem Institut für Materialwissenschaften der bergischen Universität Wuppertal GH durchgeführt.

Prüfungstermin:

13.01.2001

1	EINLEITUNG	1
1.1	Der Photorefraktive Effekt.....	3
1.1.1	Definition photorefraktiver Substanzen.....	4
1.1.2	Der Photorefraktive Effekt in anorganischen Kristallen	6
1.1.3	Der Photorefraktive Effekt in organischen Materialien	8
1.1.3.1	Photogenerierung der Ladungsträger	9
1.1.3.2	Ladungstransport	11
1.1.3.3	Fixierung der Ladungen	15
1.1.3.4	Modulation des Brechungsindex	16
1.1.4	Gütebetrachtungen für organische photorefraktive Materialien	19
1.1.5	Photorefraktive Systeme in der Literatur	24
1.2	Motivation und Zielsetzung.....	29
1.2.1	Motivation	29
1.2.2	Zielsetzung	33
2	SYNTHESEN UND CHARAKTERISIERUNGEN	35
2.1	Reaktiv-Polymer-Konzept	35
2.1.1	Monomer-Synthesen	37
2.1.1.1	Methylvinylisocyanat	37
2.1.1.2	Carbazol-funktionalisierte Maleinimide	39
2.1.1.2.1	Anhydrid-Route	40
2.1.1.2.2	Furan-Route.....	41
2.1.1.2.3	Mitsunobu-Variante.....	43
2.1.2	Chromophor-Synthese.....	44
2.1.3	Polymerisationen	45
2.1.4	Polymeranaloge Umsetzungen	48
2.1.5	Polymer-Charakterisierungen	53
2.1.5.1	Model-Polymere	56
2.1.5.1.1	Infrarot-Spektroskopie	56
2.1.5.1.2	Größenausschluss-Chromatographie.....	57
2.1.5.1.3	Differential-Kalorimetrie	57
2.1.5.1.4	UV/VIS-Spektroskopie	59
2.1.5.1.5	Cyclo-Voltametrie	59
2.1.5.2	Multifunktionelle Polymere	63
2.1.5.2.1	Kern-Resonanz-Spektroskopie.....	63
2.1.5.2.2	UV/VIS-Spektroskopie	64
2.1.5.2.3	Größenausschluss-Chromatographie.....	65
2.1.5.2.4	Differential-Kalorimetrie	65
2.1.5.2.5	Cyclo-Voltametrie	66
2.1.6	Photorefraktive Charakterisierungen	67
2.1.6.1	Zwei-Strahl-Kopplungs-Experiment	71
2.1.6.2	Vier-Strahl-Mischungs-Experiment	73
2.1.6.3	Diskussion der Messergebnisse	74
2.1.7	Erkenntnisse aus dem Reaktiv-Polymer-Konzept	79
2.2	Triphenylamin-Polymer-Konzept.....	82
2.2.1	Allgemeine Eigenschaften von Triphenylaminen	83
2.2.2	Monomer-Darstellung	84
2.2.3	Homopolymere	86
2.2.3.1	Spontane Polymerisation	89
2.2.3.2	Freie radikalische Polymerisation	90
2.2.3.3	Kontrollierte radikalische Polymerisation	92
2.2.4	Block-Copolymere	97
2.2.5	Polymeranaloge Umsetzungen	103
2.2.5.1	Polymeranaloge Umsetzungen an Homopolymeren	105
2.2.5.1.1	Polymeranaloge Tricyanovinylierung.....	105

2.2.5.1.2	Polymeranaloge Nitrierung	111
2.2.5.2	Polymeranaloge Umsetzungen an Block-Copolymeren	114
2.2.6	Cyclo-Voltametrie an Triphenylamin-Polymeren	120
2.2.6.1	Unsubstituierte TPA-Polymere.....	120
2.2.6.2	Tricyanovinyl-substituierte TPA-Polymere	125
2.2.7	Vortests zu photorefraktiven Untersuchungen	128
2.2.8	Ergebnisse des Triphenylamin-Polymer-Konzeptes	131
2.3	Strukturierung von Poly-p-(Diphenylamino)styrol	133
3	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	137
3.1	Zusammenfassung	137
3.2	Ausblick	140
4	EXPERIMENTELLER TEIL	141
4.1	Verwendete Chemikalien und Geräte.....	141
4.2	Reaktiv-Polymer-Systeme.....	142
4.2.1	Monomere.....	142
4.2.1.1	Methylvinylisocyanat MVI.....	142
4.2.1.2	N-(4-(N-Carbazolyl)phenyl)maleinimid (M1)	143
4.2.1.3	N-Hydroxyethyl-Carbazol	144
4.2.1.4	N-2-Tosylethylcarbazol (M2).....	145
4.2.1.5	N-(ω -Bromalkyl)-Carbazole: Allgemeine Beschreibung.....	145
4.2.1.6	3,6-Epoxy-1,2,3,6-tetrahydro-Phthalimid	147
4.2.1.7	N-substituierte Maleinimide: Allgemeine Beschreibung.....	148
4.2.1.8	2-(2,5-Dimethyl-4-(p-nitrophenylazo)phenoxy)ethanol (DMNPAPE).....	150
4.2.2	Polymerisationen	151
4.2.2.1	Reaktiv-Polymere: Allgemeines Verfahren	151
4.2.2.2	Model-Polymere P1-P7:.....	152
4.2.2.3	Multifunktionelle Polymere	153
4.3	Triphenylamin-Polymer-Systeme	155
4.3.1	Monomere.....	155
4.3.1.1	4-(Diphenylamino)styrol (DPAS).....	155
4.3.1.2	4,4'-Ditoluylphenylamin	156
4.3.1.3	p-(4,4'-Ditoluylamino)benzaldehyd	156
4.3.1.4	p-(4,4'-Ditoluylamino)styrol (DTAS).....	157
4.3.2	Polymerisationen	158
4.3.2.1	Freie Radikalische Polymerisationen.....	158
4.3.2.2	„Lebend“ Radikalische Polymerisationen	158
4.3.2.2.1	Unimer	159
4.3.3	Polymeranaloge Umsetzungen	160
4.3.3.1	Tricyanovinylisierung von PDPAS (PDPAS-TCE)	160
4.3.3.1.1	4-(Tricyanovinyl)phenyl-diphenylamin (TPA-TCE)	161
4.3.3.2	Nitrierung von PDPAS (PDPAS-NO ₂)	162
4.3.3.2.1	4-(Nitrophenyl)diphenylamin (TPA-NO ₂).....	163
5	LITERATURVERZEICHNIS	164

1 Einleitung

Die rasante Entwicklung der Informations-Technologie (IT) und ihre nachhaltige Auswirkung auf das alltägliche Leben beflügelt nicht nur die Fantasien der Technologie-Börsen und Kleinanleger, sie spiegelt sich auch in den Laboratorien wieder, in denen an neuen Materialien gearbeitet wird.

Bisher verband man die Funktion von IT-Geräten mit anorganischen Materialien: Schaltzentralen aus miniaturisierten Transistoren, basierend auf Silizium-Halbleitern, verknüpft von einem Netzwerk aus Kabeln und metallischen Leiterbahnen. Kunststoffe dienten hierbei lediglich als Isolatoren und Gehäuse-Bestandteile in der Peripherie.

Dieses klassische Bild vom Kunststoff als isolierendes Verpackungs-Material befindet sich jedoch im Umbruch. Der leichte und vielseitige Werkstoff hat in den Laboratorien das Leiten von Strom und Erzeugen von Licht „erlernt“. Indiz hierfür ist nicht zuletzt der Nobel-Preis in Chemie 2000 für die Entdeckung leitfähiger Polymere¹. Wenn Kunststoffe auch nicht die metallische Leitfähigkeit von Kupfer oder Gold erreichen werden, so finden halbleitende Kunststoffe längst vielseitige Anwendungen, z.B. in Batterien und Antistatik-Beschichtungen. Philips demonstrierte bereits integrierte Schaltkreise aufgebaut nur aus Polymeren. Photoleitfähige Polymere sind zentraler Bestandteil von Photokopier-Geräten und Laser-Druckern. Licht-emittierende Dioden (LED) auf Kunststoff-Basis finden Anwendung in vielen Alltagsgeräten und können bereits auf herkömmlichen Folien aufgebracht werden. Altbewährte Elektronenröhren-Monitore werden allmählich durch Platz sparende LCD Flachbildschirme ersetzt. In den Entwicklungsabteilungen arbeitet man bereits an großflächigen, faltbaren Beleuchtungs-Armaturen und Video-Folien.

Mit dem Wechsel von den magnetischen hin zu den optischen Datenträgern, wie er bei der Entwicklung von der Diskette (magnetisch beschichtete Kunststoffscheibe) über die Compact Disk (Aluminiumrelief in Polycarbonat-Disk) und die beschreibbare CD-ROM (photosensibler Farbstoff in Polycarbonat-Disk) hin zur Digital Versatile

¹ Nobel Preis der Königlich Schwedischen Akademie der Wissenschaften 2000 für die Entwicklung leitfähiger Polymere an A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid und H. Shirakawa.

Disk (DVD, mehrschichtige CD mit höherer Kapazität) beobachtet werden kann, gewinnen Kunststoffe weiter an Bedeutung. Ein interessantes Beispiel für den Wandel in der Verwendung von herkömmlichen Kunststoffen stellt die tesa-ROM dar. In eine handelsübliche 10m tesa-Film[®] Rolle konnte hierbei mit Hilfe eines Lasers 10 GB an Daten eingeschrieben und ausgelesen werden. Dadurch verwandelt sich eine alltägliche Klebefilm-Rolle in einen Hightech Datenspeicher.

Als nächsten Entwicklungsschritt erwartet man die Einführung von holographischen Datenspeichern¹, in denen Informationen nicht in Form von aufeinander folgenden Datenreihen, sondern als holographische Bilder gespeichert werden können. Jedes dieser Bilder besteht aus einer Matrix einzelner Daten. Während bei herkömmlichen Verfahren diese Daten in vielen einzelnen Rechenschritten nacheinander abgearbeitet werden, prozessiert die holographische Datenverarbeitung Bilder simultan (parallel) in einem einzigen Arbeitsschritt. Auf diese Weise werden wesentlich höhere Verarbeitungs-Geschwindigkeiten erzielt. Eine Methode um Hologramme in Funktionskunststoffe einzuschreiben, basiert auf dem Photorefraktiven^{II}-Effekt. Hierbei werden Bild-Informationen mit Hilfe eines Lasers in das Material übertragen und können als solche wieder ausgelesen, überschrieben oder miteinander verglichen werden.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese von neuen, photorefraktiven Polymer-Systemen. In der Einleitung werden physikalische Grundlagen und Mechanismen des Photorefraktiven-Effektes sowie die dafür benötigten chemischen Systeme und Strukturen erläutert.

^{II} Diese Arbeit orientiert sich an der Rechtschreibung, wie sie am 1. August 1998 in Kraft getreten ist. In der internationalen Fachliteratur wird der Photorefraktive-Effekt mit „PR“ abgekürzt, weshalb in diesem Fall die alte Schreibweise „Photo“ anstelle von „Foto“ beibehalten wird.

1.1 Der Photorefraktive Effekt

Die Entdeckung², dass ein Laserstrahl in manchen Materialien eine Änderung des Brechungsindex hervorrufen kann, liegt nun über drei Jahrzehnte zurück. Die so erzeugte Inhomogenität des Brechungsindex schwächte den transmittierten Laserstrahl durch Reflektion und wurde deshalb als eine Beschädigung des Materials durch den Laser aufgefasst, behinderte sie doch den Gebrauch interessanter Materialien für nicht-lineare Anwendungen.

Wenig später fand man³, dass diese "beschädigten" Materialien durch Bestrahlung mit homogenem Licht oder durch Erwärmen in ihren ursprünglichen, homogenen Zustand zurückversetzt werden können.

Anorganische Systeme standen zu Beginn der Erforschung des Photorefraktiven (PR)-Effektes im Zentrum des Interesses. 1966 wurden an LiNbO_3 -Kristallen die ersten PR-Eigenschaften⁴ entdeckt. In den darauffolgenden Jahren fanden sich weitere Verbindungen wie BaTiO_3 , Keramiken $((\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3)$ und Halbleiter (GaAs , InP)^{5,6,7}. 1990 wurde der erste PR-Effekt an organischen Kristallen⁸ bekannt und 1991 gelang es auch, ein polymeres PR-Material⁹ zu entwickeln. Seitdem hat sich die Zahl organischer, im Besonderen polymerer PR-Materialien, sprunghaft vergrößert.

1.1.1 Definition photorefraktiver Substanzen

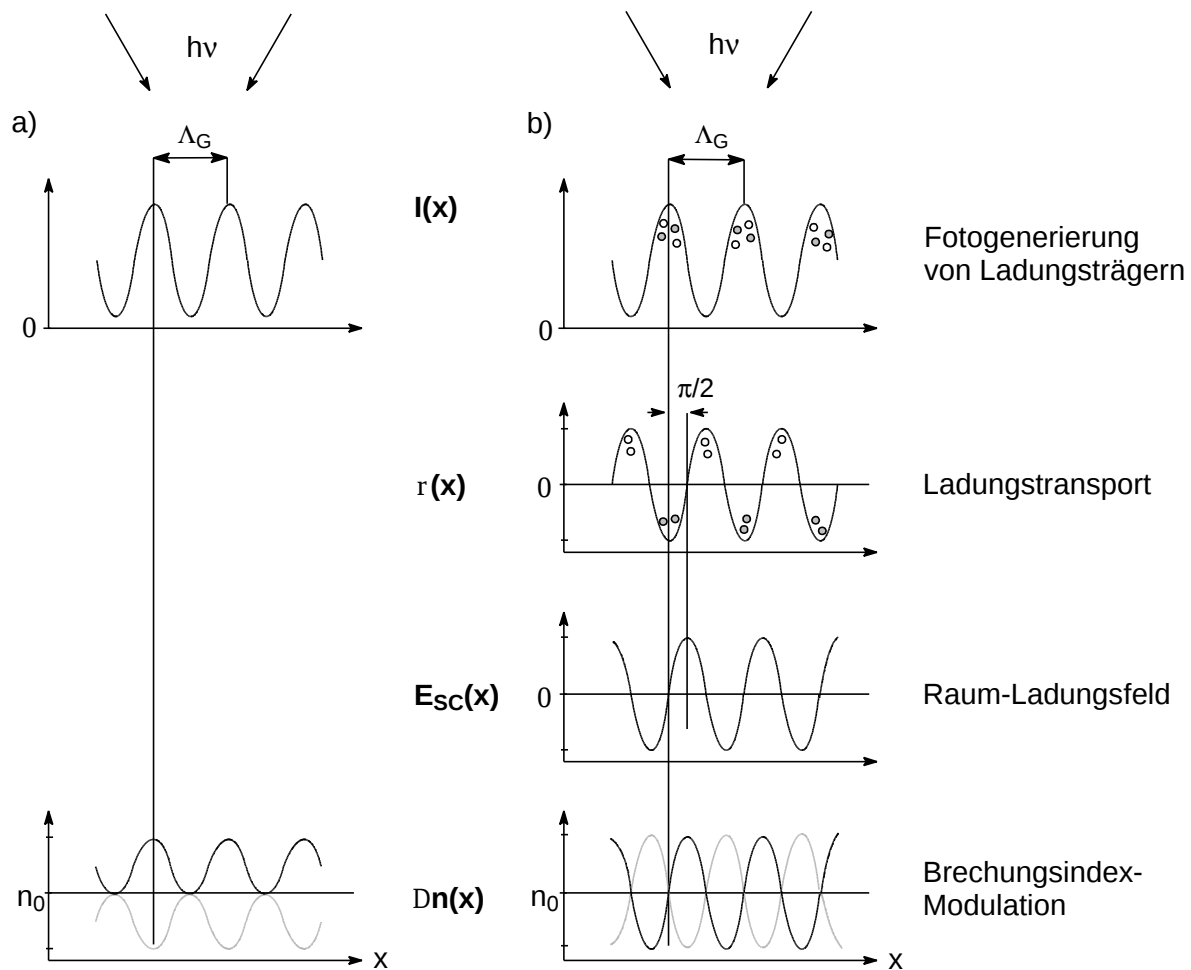
Auf den ersten Blick suggeriert der Ausdruck "Photo-Refraktiv" eine photoinduzierte Änderung des Brechungsindex. Dies ist zwar zutreffend, allerdings existieren viele Mechanismen, für die diese Definition ebenfalls gilt, die aber nicht als photorefraktiv bezeichnet werden können, wie zum Beispiel:

- Photochromie
- Photoisomerisierung (z.B. bei Azo-Verbindungen)
- Photobleichung
- Gittermuster erzeugt durch Photopolymerisation

Jeder dieser Mechanismen kann verwendet werden, um Hologramme zu erzeugen. Charakteristischerweise finden sich die so erzeugten Hologramme dann in Phase mit den ursprünglich eingestrahlten Abbildern (siehe Abbildung 1.1 a).

Im Gegensatz dazu benutzt man die Bezeichnung „photorefraktiv“ nur für Mechanismen, in denen die nicht-einheitliche Bestrahlung eines Materials zum Aufbau interner, elektrischer Raum-Ladungs-Felder führt, welche den Brechungsindex des Materials ebenfalls nicht-einheitlich modulieren. Hierbei ist das resultierende Brechungsindex-Muster nicht in Phase zum eingestrahlten Lichtmuster (siehe Abbildung 1.1 b). Einheitliche Bestrahlung führt zu keiner Änderung des Brechungsindex, vielmehr führt sie sogar zur Nivellierung vorhandener Indexmodulationen. Daraus ergibt sich die Definition¹⁰:

Substanzen, in denen das Einstrahlen nicht-einheitlicher Strahlung ein Raum-Ladungsfeld erzeugt, welches den Brechungsindex des Materials phasen-verschoben, nicht-einheitlich verändert, nennt man photorefraktiv.

**Abbildung 1.1**

Darstellung der Prozesse beim Aufbau holographischer Gitter

- a) Nicht-einheitliche Bestrahlung eines optisch einheitlichen Mediums mit der lokalen Intensität $I(x)$ und der Periode Λ_G führt zur Änderung des Brechungsindex an den Stellen maximaler Bestrahlung. Die schwarze (graue) Sinuskurve verdeutlicht die Zunahme (Abnahme) gegenüber dem Brechungsindex n_0 des unbestrahlten Materials.
- b) In PR-Materialien erzeugt die nicht-einheitliche Bestrahlung eine Photogenerierung von Ladungsträgern. Der Ladungstransport nur eines Ladungsträger-Typs (z.B. Löcher) in einem äußeren Feld resultiert in einer uneinheitlichen Raum-Ladungs-Verteilung $\rho(x)$. Dies führt zum Aufbau eines, gegenüber der Bestrahlungs-Intensität phasen-verschobenen, Raum-Ladungs-Feldes (space-charge-field) $E_{sc}(x)$, welches den Brechungsindex $n(x)$ moduliert.

1.1.2 Der Photorefraktive Effekt in anorganischen Kristallen

Im Folgenden werden kurz die physikalischen und chemischen Aspekte des PR-Effektes beschrieben, wie sie für anorganische Kristalle angenommen werden. Diese umfassend untersuchten Substanzen bilden die Grundlage für das Verständnis des PR-Effektes in organischen Materialien.

In PR-Materialien sind Photosensibilität, Photoleitfähigkeit und E-Feld-abhängige Änderung des Brechungsindex kombiniert. Die einzelnen Prozesse, die zum Aufbau eines PR-Musters führen, sind in Abbildung 1.1 b) dargestellt. Es soll noch einmal betont werden, dass die uneinheitliche Bestrahlung für PR-Materialien absolut notwendig ist. Einheitliche Bestrahlung des Materials führt zur Löschung vorhandener Muster und bildet somit die Grundlage für dynamische (reversible) Holographie.

In Bereichen hoher Bestrahlungsintensität $I(x)$ entstehen photoinduzierte Ladungsträger (bezeichnet als „Elektronen“ für negative Ladungen und „Löcher“ für positive Ladungen). In Bereichen geringer Intensität entstehen dagegen keine oder nur wenige Ladungsträger. Üblicherweise besitzt nur eines der entgegengesetzt geladenen Teilchen eine ausreichende Beweglichkeit im Medium. Diese mobile Spezies kann sich entlang eines äußeren, elektrischen Feldes bewegen oder diffundiert, getrieben durch den Konzentrations-Gradienten, in der Probe. Die weniger mobile Spezies verbleibt in den belichteten Bereichen. Der Ladungstransport wird limitiert durch die Anwesenheit von energetischen Fallen im Material. Als solche fungieren Verunreinigungen, Kristallfehler oder Domänengrenzen. In den belichteten Volumina werden die Ladungsträger aus solchen Fallen oft photo-reaktiviert und können sich weiter bewegen. In Dunkelbereichen reicht die thermische Energie allein dafür nicht aus. Auf diese Weise legen die mobilen Ladungsträger Strecken im Bereich von Mikrometern zurück und konzentrieren sich in den Dunkelbereichen. Mit der Zeit bildet sich so eine uneinheitliche Ladungsverteilung $\rho(x)$ und führt zum Aufbau eines internen, elektrischen Raum-Ladungs-Feldes (E_{sc}), welches phasenverschoben zum eingestrahnten Intensitäts-Muster ist.

Ein theoretisches Modell zur Beschreibung des PR-Effektes in anorganischen Materialien wurde von Kukhtarev¹¹ entwickelt, welches auf der Bänder-Theorie für den Ladungstransport basiert.

Als letzter Prozess wird der Brechungsindex im Raum-Ladungs-Feld moduliert. In anorganischen PR-Kristallen geschieht dies durch den linearen Elektrooptischen- (EO- oder Pockels-) Effekt, für den gilt:

$$\Delta n(x) = \frac{1}{2} (n^3 r_{\text{eff}} E_{\text{SC}}(x)) \quad \text{Gleichung 1.1}$$

mit n als gemitteltem Brechungsindex des Materials und r_{eff} als effektiven Elektrooptischen-Koeffizienten. Mikroskopisch basiert der EO-Koeffizient auf der nicht-linearen Suszeptibilität zweiter Ordnung. PR-Materialien benötigen nicht-zentrosymmetrische Strukturen, um makroskopische Effekte zu erzeugen. Für eine genauere Diskussion siehe Kapitel 1.1.3.4.

Die nicht-linearen Eigenschaften anorganischer Verbindungen werden hauptsächlich durch deren ionische Polarisierbarkeiten bestimmt. Hohe Nichtlinearitäten sind deshalb auch mit hohen Dielektrizitäts-Konstanten (ϵ bis zu 1000) verbunden. Als Gütefaktor Q verwendet man häufig die Beziehung:

$$Q = \frac{n^3 r_{\text{eff}}}{e} \quad \text{Gleichung 1.2}$$

Um hohe PR-Effekte zu erreichen, benötigt man also Materialien mit großen Brechungsindizes n und hohen elektrooptischen Koeffizienten r_{eff} . Dabei sollte das Material allerdings über eine geringe dielektrische Konstante ϵ verfügen¹².

Zum Aufbau eines starken Raum-Ladungs-Feldes E_{SC} benötigt man eine hohe Ladungsfallen-Dichte, welche durch Dotierung eingeführt wird. Dies lässt sich in Kristallen allerdings nur bedingt realisieren.

1.1.3 Der Photorefraktive Effekt in organischen Materialien

Anorganische Kristalle stellen derzeit noch die bevorzugten Materialien für holographische Anwendungen dar. Die Herstellung ausreichend großer, optisch reiner Kristalle ist jedoch sehr teuer und aufwendig. PR-Polymere gewinnen auf Grund ihrer strukturellen Flexibilität, einfacheren Verarbeitbarkeit und geringeren Kosten immer mehr an Aufmerksamkeit. Während im anorganischen Kristallverband das Kristallgitter enge Grenzen für Struktur-Variationen setzt, lassen sich an polymeren Systemen einzelne Funktionalitäten gezielt optimieren. Erste polymere Systeme, basierend auf Poly-N-vinylcarbazol^{13,14} (PNVC, Abbildung 1.2), erreichen oder übertreffen bereits die PR-Leistungen ihrer anorganischen Analoga.

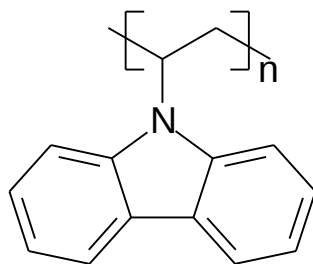


Abbildung 1.2

Struktur von Poly N-vinylcarbazol (PNVC).

Gegenüber den Mechanismen in photorefraktiven, anorganischen Kristallen ergeben sich für die organischen Materialien Veränderungen, welche die theoretische Beschreibung weiter komplizieren. So findet man unterschiedliche Absorptionsbereiche und Mechanismen, die zur Modulation des Brechungsindex führen. Auch erfordert der Aufbau von Polymeren aus ineinander verknäuelten Makromolekülen, verglichen mit den hochgeordneten Strukturen von PR-Kristallen, eine neue theoretische Beschreibung der Ladungsleitung. Im Folgenden wird nun näher auf die unterschiedlichen Prozesse und der damit verbundenen Materialien eingegangen, die zum Aufbau des PR-Effektes in organischen Substanzen beitragen. Weitergehende Informationen können aus den folgenden Übersichtsartikeln entnommen werden^{10,12,15}.

1.1.3.1 Photogenerierung der Ladungsträger

Der erste Schritt bei der Erzeugung von Ladungsträgern besteht aus der Absorption von Strahlung. Photoleiter sind nur im Bereich ihrer Absorption leitfähig. Die meisten organischen Photoleiter absorbieren allerdings im ultravioletten Bereich des Spektrums. Aus diesem Grund mischt man ihnen Photo-Sensibilisator-Farbstoffe oder Elektronen-Akzeptoren zu, welche in der Lage sind, Charge-Transfer-Komplexe mit Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich des Spektrums zu bilden. Typische Beispiele hierfür sind in Abbildung 1.3 aufgeführt.

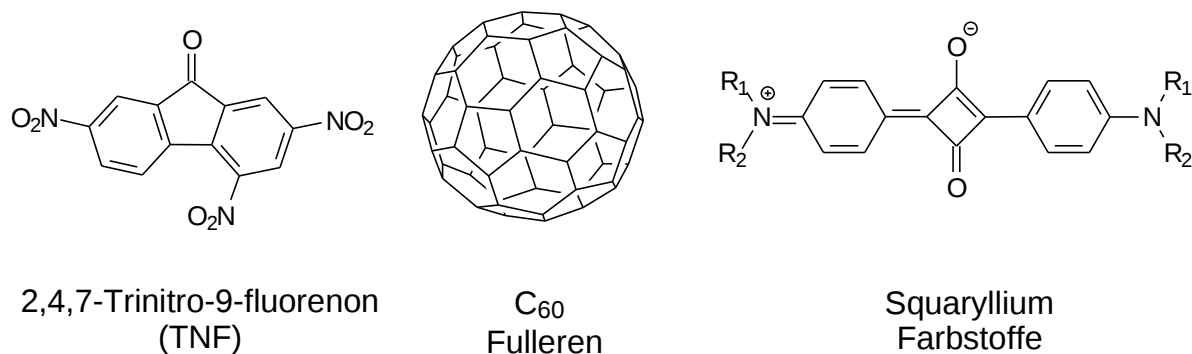
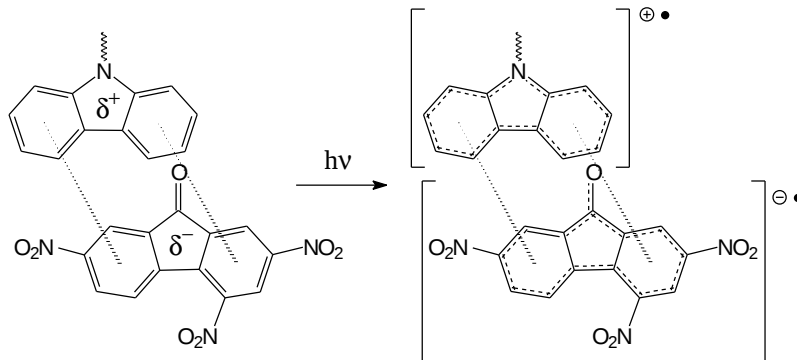


Abbildung 1.3

Beispiele für Photo-Sensibilisatoren in organischen Materialien.

Durch die Absorption von Photonen entstehen eng gebundene Elektron-Loch-Paare. Im Fall von Carbazol und TNF (siehe Abbildung 1.4) handelt es sich dabei um das Radikal-Kathion des Carbazols und das Radikal-Anion des TNF, welche durch photoinduzierten Einelektronen-Übertrag entstehen.

**Abbildung 1.4**

Photoinduzierter Einelektronen-Übertrag im Charge-Transfer-Komplex Carbazol/ TNF.

Der Schlüsselprozess, welcher über die Effizienz der Ladungsträger-Erzeugung entscheidet, ist nun die Separation dieser Paare in freie Ladungsträger. Die Trennung der beiden Ladungsträger steht in Konkurrenz zur ihrer Rekombination und ist abhängig von der Intensität des eingestrahlt Lichtes. Je höher die Intensität, desto größer ist die Anzahl der erzeugten Ladungsträger und in Folge dessen auch die Wahrscheinlichkeit ihrer Rekombination. Die Quantenausbeute der Ladungsträger-Bildung η wird dazu benutzt, diesen Prozess zu beschreiben. Sie ist definiert als die Anzahl der freien Elektronen und Löcher, welche bei der Absorption eines Lichtquants entstehen und kann durch die Messung von Photoströmen bestimmt werden.

Da polymere Materialien geringe dielektrische-Konstanten besitzen, existieren Ladungswechselwirkungen über große Distanzen. Durch Anlegen eines äußeren Feldes kann die Ladungstrennung unterstützt werden. Ohne äußere, elektrische Felder findet man üblicherweise geringe Quantenausbeuten in polymeren Photoleitern, welche dann mit zunehmender Feldstärke superlinear ansteigen. Eine theoretische Beschreibung dieses Prozesses liefert die Onsager-Theorie für die Dissoziation von Ionen-Paaren in Anwesenheit eines elektrischen Feldes¹⁶. So findet man in reinem PNVC bei Raumtemperatur und der Anregungswellenlänge von 345nm einen Anstieg der Quantenausbeute von 0,01% bei 10^4V/cm auf 6% bei 10^6V/cm . Durch Zumischung von TNF (siehe Abbildung 1.3) kann die Quantenausbeute stark gesteigert werden. 1970 verwendete das erste kommerzielle,

mit organischen Photoleitern arbeitende Kopiergerät, der IBM Kopierer I, dieses Materialgemisch¹⁷. In moderneren Geräten finden mehrschichtige Strukturen aus niedermolekularen Triphenylaminen in Polycarbonat-Matrizes Anwendung.

1.1.3.2 Ladungstransport

Die Leitfähigkeit von unterschiedlichen Substanzen kann über mehr als 25 Zehnerpotenzen (10^6 - 10^{-20} S/cm) variieren (siehe Abbildung 1.5). Metallische Leiter und anorganische Halbleiter besitzen Ladungsträger in Form von Elektronen, welche in einem äußeren Feld hohe Beweglichkeiten entlang der elektronischen Bänderstrukturen aufweisen. In konjugierten Polymeren (z.B.: Polyacetylen, Polyanilin, Polyphenylen, Polypyrrol, Polythiophen) können Radikal-Kationen durch Dotierung mit starken Oxidationsmitteln (z.B. AsF_5 , I_2 , TCNQ) erzeugt werden, welche sich entlang des konjugierten π -Systems der Polymerketten bewegen.

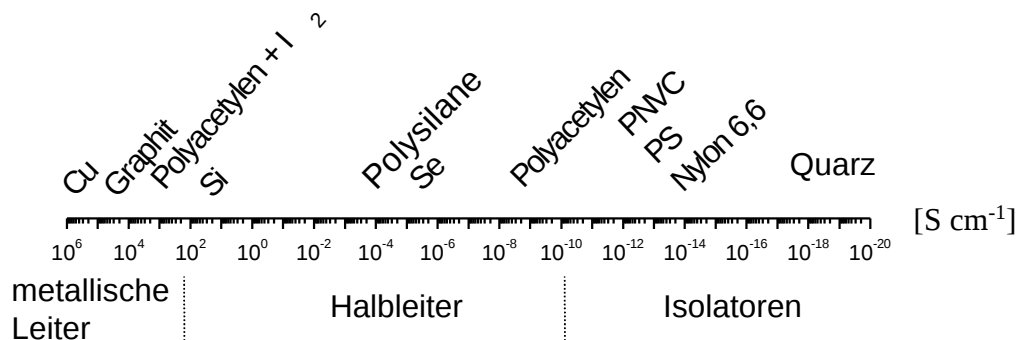
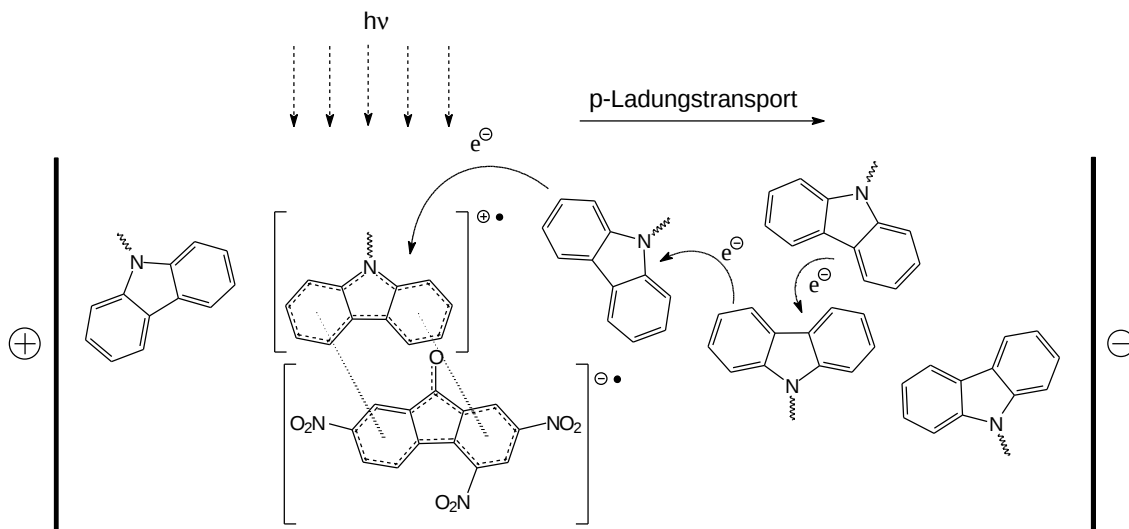


Abbildung 1.5

Leitfähigkeiten einiger anorganischer und polymerer, organischer Substanzen.

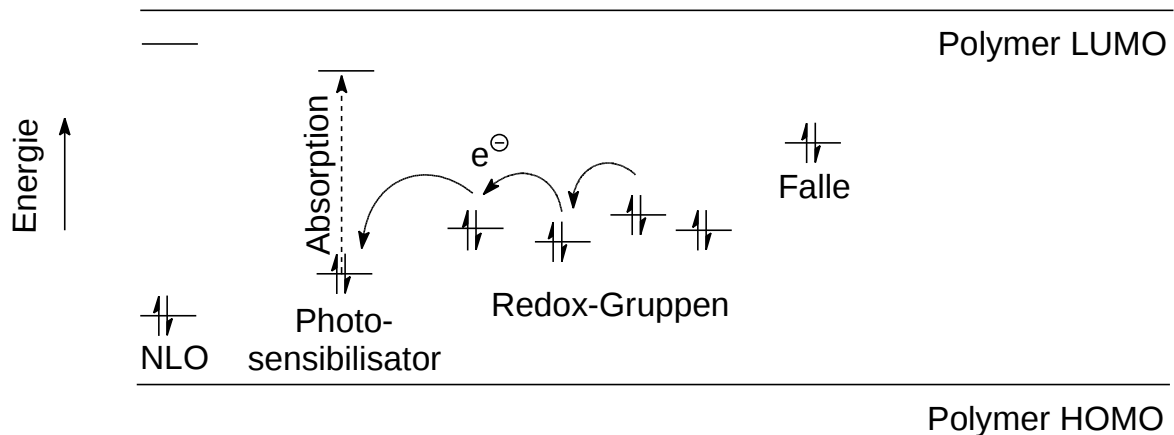
In nicht-konjugierten Photoleitern findet der Ladungstransport durch thermisch-aktivierte Hüpfprozesse statt. Hierbei fließen die Ladungen mittels eines reversiblen Redox-Mechanismus (siehe Abbildung 1.6). Das mobile Radikal-Kation kann ein Elektron von einer benachbarten redox-aktiven Gruppe aufnehmen und bewegt sich durch wiederholten Elektronen-Transfer entlang des äußeren, elektrischen Feldes fort.

**Abbildung 1.6**

Redox-Mechanismus des Ladungstransportes von Photoleitern im elektrischen Feld.

Während der Ladungsmigration bewegen sich die Ladungsträger nicht mit einer einheitlichen Geschwindigkeit, sondern verharren größtenteils auf lokalisierten Stellen, welche auch als Fallen bezeichnet werden. Diese Fallen weisen unterschiedliche Energien auf und tragen dazu bei, dass Photoleiter geringe Leitfähigkeiten mit hoher Ladungsträger-Dispersivität besitzen. Für PNVC wurden bei Raumtemperatur Ladungsträger-Beweglichkeiten von $3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bis $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einem elektrischen Feld von $E = 10^5 \text{ V/cm}$ publiziert¹⁸. Triarylamin-haltige Systeme besitzen noch höhere Ladungsträger-Beweglichkeiten in der Größenordnung von $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bis $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei vergleichbaren elektrischen Feldstärken ($2,5 \times E = 10^5 \text{ V/cm}$)¹⁹.

In organischen Materialien überwiegt die p-Ladungsleitung, da Carbo-Kationen eine höhere chemische Stabilität (vor allem gegenüber Sauerstoff und Wasser) aufweisen als Carbo-Anionen. In Carbazol/TNF-Systemen fand man allerdings eine Abhängigkeit des Ladungsträger-Typs vom TNF-Dotierungsgrad. Bei geringer Dotierung findet die Ladungsleitung mittels Carbazol-Kationen statt. Mit zunehmender TNF-Konzentration steigt der Anteil an der Ladungsleitung mittels TNF-Anionen und überwiegt sogar bei hohem Dotierungsgrad²⁰.

**Abbildung 1.7**

Schema der relevanten Energieniveaus in polymeren PR-Materialien zur Verdeutlichung der Mechanismen von Ladungserzeugung, Lochleitung und Ladungsfallen.

Abbildung 1.7 skizziert die Energieniveaus und Absorptionsbereiche einzelner Funktionalitäten in PR-Materialien. Der Photo-Sensibilisator besitzt die energetisch niedrigste Absorptionsbande des Materials. NLO-Chromophore, Polymer-Gerüst sowie die redox-aktiven Gruppen besitzen höhere Absorptions-Energien (Niveaus über dem des Polymer-LUMO's wurden nicht abgebildet). Dadurch kann die Ladungsgenerierung bei hohen Wellenlängen selektiv angeregt werden. Die optische Anregung weiterer Komponenten des Materials würde zu Absorptions-Verlusten und konkurrierenden, photochromen Prozessen führen. Für die relativen Lagen der Energie-Niveaus unterschiedlicher Funktionalitäten in PR-Materialien gelten folgende Zusammenhänge: Oxidationspotentiale der Photo-Sensibilisatoren sollten größer sein als die der Lochleiter, um energetisch begünstigte Ladungsüberträge von angeregten Sensibilisatoren auf die Lochleiter zu ermöglichen. Des weiteren sollten die Oxidationspotentiale der NLO-Chromophoren größer sein als die der Lochleiter und Photo-Sensibilisatoren, da sie sonst als Fallen fungieren und auf Grund ihrer hohen Konzentration im Material, die Ladungsleitung verhindern. Die Lochleiter werden nicht optisch angeregt, bilden jedoch ein Netzwerk, in dem sich die erzeugten Ladungen (Löcher) durch Hüpf-Mechanismen bewegen können, bis sie in einer Falle gebunden werden. Moleküle, deren Oxidationspotential um mehr als k_bT niedriger ist als das der Lochleiter stellen tiefe Fallen dar, aus denen die Löcher nicht mehr durch thermische Anregung freigesetzt werden können.

Für PR-Materialien mit kurzen Ansprechzeiten (Geschwindigkeit der Index-Modulation nach einstrahlen des Licht-Musters) benötigt man photoleitfähige Materialien, welche durch Bestrahlung Ladungsträger mit hoher Beweglichkeit erzeugen, im Dunklen aber als Isolatoren fungieren. Für den Photostrom I_{ph} bei Bestrahlung der Probe ergibt sich:

$$I_{ph} = \sigma_{ph} E = e \tau_{re} \mu E \left(\frac{hA}{d} \right) \quad \text{Gleichung 1.3}$$

wobei σ_{ph} die Photoleitfähigkeit, e die Elementarladung des Elektrons, τ_{re} die Rekombinationszeit der erzeugten Ladungsträger, μ die Ladungsträger-Beweglichkeiten, η die Quantenausbeute an Elektron-Loch-Paaren pro absorbierten Photon, A die absorbierte Strahlung in Photonen/cm² und d die Schichtdicke der Probe sind. Das am häufigsten verwendete Model zur Beschreibung des Ladungstransportes durch aktivierte Hüpf-Prozesse in amorphen, organischen Matrices wurde von Bässler entwickelt²¹. Auf Grund der Mechanismen der Ladungsleitung in photoleitfähigen Systemen (siehe Abbildung 1.6 und Abbildung 1.7) ist verständlich, dass die Ladungsträger-Beweglichkeiten μ mit der Temperatur und dem äußeren, elektrischen Feld zunehmen. Des weiteren findet man Abhängigkeiten vom mittleren Abstand der einzelnen Redox-Stellen im Material und der Polarität der Matrix. Borsenberger et al. konnten zeigen, dass bei niedermolekularen Triphenylaminen in Polymermatrices die Ladungsträger-Beweglichkeiten mit steigenden Dipolmomenten der Matrices abnehmen²². Hendrickx et al konnten zeigen, dass NLO-Farbstoffe mit niedrigeren Oxidations-Potentialen als die verwendeten Lochleiter den Aufbau des PR-Effektes verzögern²³.

1.1.3.3 Fixierung der Ladungen

Die Fixierung der Ladungsträger in Fallen stellt eine zentrale Bedeutung für den PR-Effekt dar, weil sie für die Stärke des Raum-Ladungs-Feldes verantwortlich ist, welche die Brechungsindex-Modulation einleitet. Gleichzeitig wirken die Fallen aber der Ladungsträger-Beweglichkeit entgegen und haben somit einen vielschichtigen Einfluss auf die Geschwindigkeit, mit der sich der PR-Effekt aufbaut. PR-Materialien benötigen deshalb einen großen Unterschied zwischen der Leitfähigkeit in beleuchteten und unbeleuchteten Bereichen, so dass die Ladungsträger schnell in die Dunkelbereiche migrieren und dort effizient fixiert werden können, um das Raum-Ladungs-Feld aufzubauen. Erschwert wird die Diskussion der Ladungs-Fixierung dadurch, dass die Natur der Fallen und deren theoretische Beschreibung in polymeren Materialien nicht vollständig aufgeklärt sind.

In anorganischen Materialien sind Ladungsfallen durch Verunreinigungen, Dotierung und strukturelle Defekte im Kristall bedingt. In amorphen, organischen Photoleitern fungiert praktisch jedes redox-aktive Zentrum als Falle, solange es nicht thermisch oder durch Absorption von Photonen angeregt wird. Dadurch erhöht sich die Konzentration an Fallen drastisch gegenüber anorganischen Kristallen. Die inhärente, strukturelle Unordnung in den polymeren Systemen, mit undefinierten Orientierungen und Abständen zwischen den einzelnen Gruppen, resultiert in einer hohen energetischen Unordnung der Redox-Zentren. Im Bässler-Model für die Ladungsleitung in amorphen, organischen Matrices wird eine Gauß-Verteilung σ_{BM} der Energie-Niveaus der Redox-Zentren verwendet²⁴. Mit steigender Verteilungsbreite sinkt die Ladungsträger-Beweglichkeit des Materials. σ_{BM} setzt sich aus einem Anteil, der durch Van der Waals-Wechselwirkungen entsteht und einem Dipolanteil zusammen. In der Probe uneinheitlich verteilte Dipole variieren die lokalen Potentiale der Redox-Zentren und erhöhen somit die Verteilungsbreite der Energieverteilung. NLO-Chromophore, welche zur Modulierung des Brechungsindex in PR-Materialien notwendig sind, besitzen hohe Dipolmomente und tragen deshalb zur Reduzierung der Ladungsträger-Beweglichkeit bei.

Grundsätzlich wirken Substanzen oder Funktionalitäten mit niedrigeren Oxidationspotentialen als die der primären, ladungsleitenden Einheiten, als

Ladungsfallen und können auch gezielt, in Form von niedermolekularen Verbindungen, zugemischt werden.

1.1.3.4 Modulation des Brechungsindex

In organischen Materialien resultieren die nicht-linear-optischen Eigenschaften aus der Asymmetrie der elektrischen Ladungsverteilungen von Grund- und angeregten Zuständen²⁵. Diese sind, verglichen mit der Verschiebung von Ionen in anorganischen Materialien, mit geringeren dielektrischen Konstanten (ϵ ca. 10-15) verbunden und somit den PR-Eigenschaften weniger entgegen gerichtet (siehe auch Gleichung 1.2)²⁶.

Der lineare EO-Effekt, auch Pockels-Effekt genannt, entsteht durch die Wechselwirkung des elektrischen Feldes von Strahlung mit geladenen Partikeln in der Materie. Im Frequenzbereich von sichtbarem Licht sind dies Elektronen. In optisch-linearen Materialien ist die makroskopische Polarisierung P (induzierte Dipole pro Volumen) im elektrischen Feld E gegeben als:

$$P = \epsilon_0 c^{(1)} E \quad \text{Gleichung 1.4}$$

mit der Dielektrizitäts-Konstanten ϵ_0 und der elektrischen Suszeptibilität erster Ordnung $\chi^{(1)}$ als Proportionalitäts-Konstante. Für isotrope Substanzen ist $\chi^{(1)}$ eine skalare Größe. Sie ist mit dem Brechungsindex verbunden durch:

$$c^{(1)} = n^2 - 1 \quad \text{Gleichung 1.5}$$

Die makroskopische Polarisierung setzt sich aus einer vektoriellen Addition von molekularen (mikroskopischen) Dipolmomenten zusammen, in der $\chi^{(1)}$ mit der Polarisierbarkeit (erster Ordnung) α korreliert. Diese linearen Beziehungen sind für übliche Lichtquellen mit Energien von etwa 1V/cm gültig, wobei die Auslenkungen der Elektronen von etwa 10^{-16} cm, verglichen mit dem Atomdurchmesser von 10^{-8} cm, klein sind. Mit der Erfindung von Lasern sind allerdings Lichtintensitäten zugänglich, in denen die Prinzipien der linearen Optik ihre Gültigkeit verlieren. Unter anderem

wird das Prinzip der Frequenz-Erhaltung bei der Wechselwirkung von Materie mit Strahlung durchbrochen. Man findet nun Überlagerungen von Frequenzen, die durch Fourier-Zerlegung in Gleichanteile, Grundfrequenzen und Oberwellen mit verdoppelten, verdreifachten, usw. Frequenzen unterteilt werden können. Die Polarisation kann nun durch eine Taylor-Reihen-Entwicklung angenähert werden als:

$$P = e_0(aE + bE^2 + gE^3 + \dots) \quad \text{Gleichung 1.6}$$

mit den Polarisierbarkeiten zweiter und dritter Ordnung β und γ . Eine Vielzahl von NLO-Effekten sind bekannt. Der lineare EO-(Pockels-)Effekt basiert auf β . Er beschreibt die linear-proportionale Veränderung des Brechungsindex in Abhängigkeit eines externen, elektrischen Feldes. Er wird nur in nicht-zentrosymmetrischen Materialien gefunden, in denen sich entgegengesetzte Dipolmomente makroskopisch nicht aufheben. Es ist also notwendig, dass die Dipolmomente der Chromophoren im Material eine makroskopische Orientierung besitzen.

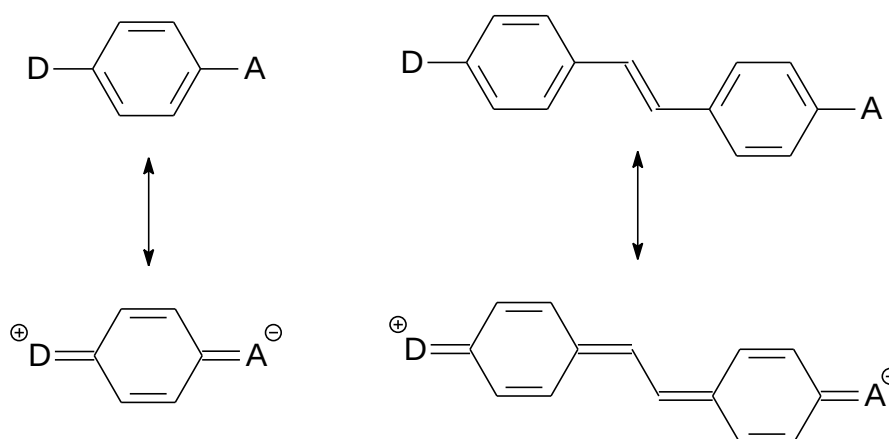


Abbildung 1.8

Allgemeine Struktur organischer NLO-Chromophoren.

Wichtig für nicht-linear-optische Effekte zweiter Ordnung sind große Hyperpolarisierbarkeiten β . Diese findet man in organischen Molekülen mit unsymmetrischer Ladungsverteilung entlang eines ausgedehnten, konjugierten π -Systems. Substituenten, welche die polaren, mesomeren Grenzstrukturen des

Moleküls stabilisieren, führen zu nieder-energetischen Charge-Transfer-Übergängen. Diese Substituenten sind in der Regel Donor-Akzeptor-Gruppen (siehe Abbildung 1.8).

Allgemein lässt sich sagen, dass zur Erzielung einer hohen Hyperpolarisierbarkeit β , niedrige Energiedifferenzen zwischen Grund- und Anregungszustand sowie große Dipolunterschiede zwischen diesen beiden Zuständen benötigt werden²⁷:

$$b_{tsm} \propto \frac{m_{ge}^2 (m_{ee} - m_{gg})}{E_{ge}^2} \quad \text{Gleichung 1.7}$$

Die Indizes g und e stehen im two-state-model (tsm) für den Grundzustand (g) und den ersten angeregten Zustand (e).

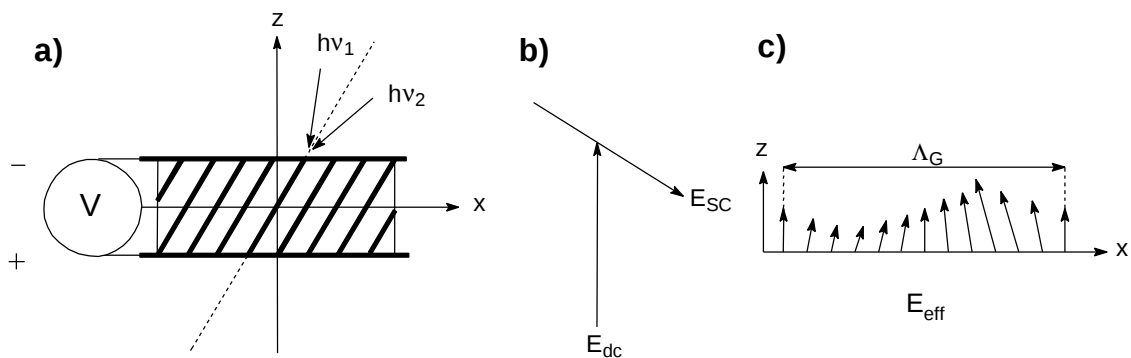


Abbildung 1.9

a) Geometrie der Laser-Interferenz in der PR-Probe. b) Vektorielle Darstellung des äußeren Feldes E_{dc} und des internen Raum-Ladungs-Feldes E_{sc} . c) Darstellung des effektiven Feldes E_{eff} in der Probe.

In Materialien, in denen die Chromophoren unter den Messbedingungen molekulare Beweglichkeiten aufweisen, muss ein weiterer NLO-Effekt, der nicht-lineare EO- oder Kerr-Effekt, berücksichtigt werden²⁸. Die beweglichen Chromophoren orientieren sich hier im effektiven E-Feld E_{eff} der Probe. Das effektive E-Feld E_{eff} ist eine Superposition des einheitlichen, äußeren E-Feldes E_{dc} und des uneinheitlichen, internen Raum-Ladungs-Feldes E_{sc} (siehe Abbildung 1.9). Man erhält so, je nach Messgeometrie, sowohl in Amplitude als auch in Orientierung variierende, lokale

Polungs-Felder. Die Dipolmomente der beweglichen Chromophoren können sich, im Gegensatz zu fixierten Chromophoren, entlang des variierenden internen Feldes E_{eff} orientieren, welches, zusätzlich zur Variation der Polungsgrade, auch zur Änderung der Orientierungs-Richtungen führt. Die Modulation des Brechungsindex wird dadurch verstärkt („orientational enhancement“).

1.1.4 Gütebetrachtungen für organische photorefraktive Materialien

Die für den PR-Effekt notwendige Kombination einer Vielzahl von Funktionalitäten, deren Eigenschaften sich gegenseitig beeinflussen und teilweise entgegen wirken können, stellt eine große Herausforderung für den synthetischen Chemiker dar. Aus diesem Grund ist es auch verständlich, dass das bloße Vorhandensein aller benötigten Funktionalitäten die Entwicklung eines PR-Effektes noch nicht garantiert. Im Folgenden werden Problemstellungen und Gütebetrachtungen für PR-Materialien diskutiert.

Die Glastemperatur T_g des PR-Materials spielt eine zentrale Rolle. Zum einen finden sich in photoleitfähigen Materialien unterhalb des T_g höhere Ladungsträger-Beweglichkeiten, zum anderen entscheidet diese Materialeigenschaft über das Vorhandensein des Kerr-Effektes. Da dieser Effekt von der Beweglichkeit der Chromophoren in der Matrix abhängt, findet man ihn hauptsächlich in Materialien, die sich am oder unterhalb des T_g befinden. Oberhalb von T_g ist die Orientierbarkeit der Farbstoff-Moleküle in der Polymer-Matrix weitgehend eingefroren.

Kerr-Systeme bestehen meist aus Blends unterschiedlicher Funktions-Komponenten in einer Polymer-Matrix, welche den Vorteil der hohen Variabilität bietet. Der T_g für Kerr-Systeme wird oft durch Weichmacher zusätzlich abgesenkt (meist auf Raumtemperatur). In diesen Kompositen (Gelen) treten allerdings Probleme mit der Mischbarkeit der einzelnen Komponenten und ihrer Entmischung oder Kristallisation bei erhöhten Temperaturen auf, welche sich negativ auf die Langzeitstabilität und die Verarbeitbarkeit dieser Materialien auswirkt.

Will man Pockels-Systeme realisieren, so sollten angestrebte T_g 's deutlich über der beabsichtigten Betriebstemperatur liegen, um die Stabilität der nicht-zentrosymmetrischen NLO-Chromophoren-Orientierung zu gewährleisten. Dies lässt sich nur durch synthetisch aufwendigere, multifunktionelle Komponenten ohne Weichmacher-Effekt erreichen. Durch die Entwicklung von hoch- T_g -Polymer-Systemen für die nicht-lineare Optik in den letzten Jahren steht hierfür eine große Anzahl an interessanten Polymer-Systemen und leistungsfähigen Chromophoren zur Auswahl.

Eine weitere Eigenschaft zur Charakterisierung des PR-Effektes ist die Ansprechzeit τ_{PR} des Systems. Hier finden sich große mechanistische Unterschiede zwischen Kerr- und Pockels-Systemen.

Die Ansprechzeit für Kerr-Effekt-dominierte Materialien ist abhängig von der Orientierungs-Geschwindigkeit der Chromophoren im Raum-Ladungs-Feld. Die Bewegung des gesamten Farbstoff-Moleküls ist mit einem hohen Trägheitsmoment verbunden. In polymeren Schmelzen findet man Modulations-Frequenzen von maximal 10^6 Hz. Die Beweglichkeit in polymeren Matrices, die sich über T_g befinden, ist jedoch erheblich geringer. Die Geschwindigkeit des dynamischen Kerr-Effektes lässt sich durch Vergleiche mit der δ -Relaxation in flüssigkristallinen Polymeren²⁹ abschätzen, in denen längere Seitengruppen (Mesogene) an eine Polymerkette gebunden sind. Auch in diesen Systemen ist die Umorientierung der Seitenkette erst oberhalb des Glaspunktes möglich. 20-30°C oberhalb T_g wird dabei eine Frequenz von ca. 100 Hz ($\cong$ 10 ms Schaltzeiten) gefunden. Die minimalen Schaltzeiten von Kerr-Systemen liegen derzeit bereits bei etwa 1 ms ($\cong$ 1 kHz Schaltfrequenz) und lassen keine wesentlichen Verbesserungen mehr erwarten.

Der Pockels-Effekt basiert auf der Polarisierung der Elektronen entlang des konjugierten π -Systems im elektrischen Feld. Da die beweglichen Elektronen nur geringe Masse und damit eine kleine Trägheit besitzen, erhält man theoretische Modulations-Frequenzen von bis zu 10^{20} Hz. In diesem Fall wird nicht die Polarisierung, sondern die Ladungsträger-Erzeugung und deren Beweglichkeit³⁰ in der Probe zum Geschwindigkeits-bestimmenden Faktor. In amorphen Polymeren werden Ladungsträger-Beweglichkeiten zwischen 10^{-7} cm²/Vs und 10^{-4} cm²/Vs gefunden³¹. Bei einer Ladungsträger-Beweglichkeit von 1×10^{-4} cm²/Vs und einer angelegten Spannung von 100 V/ μ m ergibt sich somit eine theoretische Ladungsträger-

Geschwindigkeit von 1m/s. Für die Generierung des Raum-Ladungs-Feldes müssen die Ladungsträger Distanzen in der Größenordnung des eingestrahlten Interferenzmusters von ca. 1 μ m überbrücken. Daraus ergibt sich eine Schaltfrequenz von $1 \times 10^{-6} \text{m} / (1 \text{m/s}) = 10^6 \text{s}^{-1}$ (Hz), welche einer theoretischen Schaltzeit von 1 μ s entspricht. Selbst bei einer Reduzierung der angelegten Spannung auf 10V/ μ m, um die Lebensdauer des Elementes zu erhöhen, und einer Ladungsträger-Beweglichkeit von $1 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{Vs}$ sollten also noch Schaltzeiten von 1ms erreichbar sein.

Für die Abhängigkeit der Ansprechzeit τ_{PR} von der Photoleitfähigkeit σ_{ph} ³² findet man die Proportionalität:

$$t_{\text{PR}} \propto \frac{1}{s_{\text{ph}}} = \frac{1}{en\mu} \quad \text{Gleichung 1.8}$$

mit der Einheitsladung e, der Zahl der Ladungsträger n und der Ladungsträger-Beweglichkeit μ . Auf Grund der komplexen Mechanismen für die Ladungsträger-Transporte in PR-Materialien lassen sich nur tendenzielle Abhängigkeiten für die Photoleitfähigkeit τ_{PR} ermitteln.

In den meisten PR-Materialien werden mehrere Ansprechzeiten gefunden, welche nicht immer den entsprechenden physikalischen Prozessen zugeordnet werden können. Man geht jedoch davon aus, dass die schnelleren Prozesse ($\leq 1\text{ms}$) den Pockels-Mechanismen zugewiesen werden können, gefolgt von den Kerr-Effekten ($\geq 1\text{ms}$).

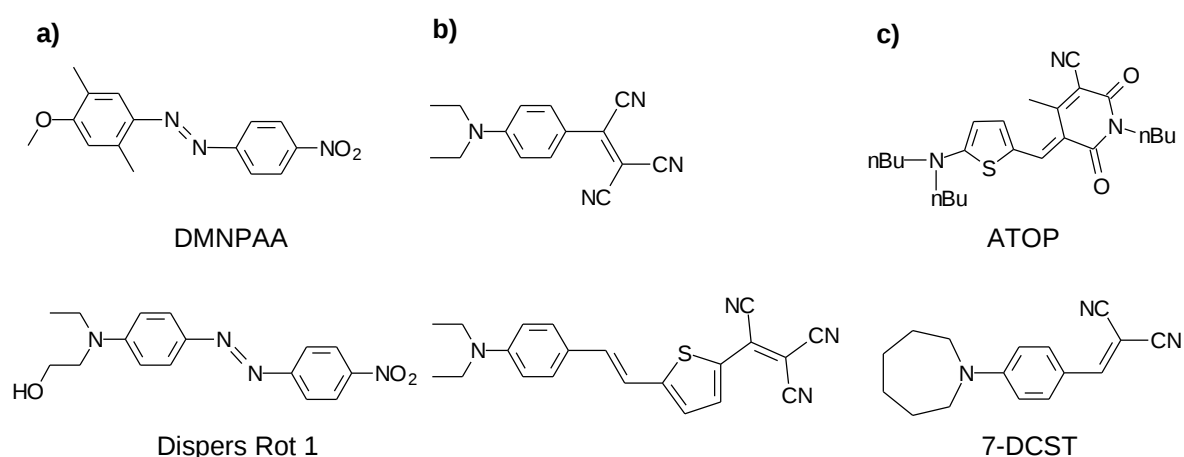
Die Verwendung von NLO-Chromophoren, welche cis-trans-isomerisieren können (z.B. Azo-Verbindungen), kann zu weiteren Ansprechzeiten im Bereich von Sekunden bis Minuten führen, welche durch Photo-Orientierung zustande kommen.

Theoretische Betrachtungen der Leistungsfähigkeit von NLO-Chromophoren³³ ergeben folgende Gütedefinition für Systeme, die eine Kombination von Pockels- und Kerr-Effekt zeigen:

$$F = \frac{9m_g b}{M} + \frac{2m_g^2 \Delta a}{kTM} \quad \text{Gleichung 1.9}$$

Die Gütebetrachtung F (figure-of-merit) lässt sich in zwei Terme unterteilen: Einen Pockels-Term, welcher durch das Produkt des Dipolmomentes der Chromophore im

Grundzustand μ_g und der ersten Hyperpolarisierbarkeit β bestimmt wird, sowie einen Kerr-Term, welcher durch das Produkt des Dipolmomentes μ_g (geht hier quadratisch ein) und der Anisotropie der molekularen Polarisierbarkeit $\Delta\alpha$ (Differenz der Polarisierbarkeit parallel und senkrecht zur Molekülachse $\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$) bestimmt wird. M steht für das Molekulargewicht der betrachteten Chromophoren. Laut Modellrechnungen³⁴ überwiegt der DB-Anteil des Gütefaktors den EO-Anteil um einen Faktor von circa 80, er wird jedoch nur in Polymeren mit niedrigen T_g und



hohen NLO-Chromophor-Beweglichkeiten erhalten. In Hoch- T_g -Polymeren ist diese Bewegung eingefroren.

Abbildung 1.10

Literatur bekannte NLO-Chromophoren: a) Azo-haltige Farbstoffe b) Pockels- ($\mu\beta$) optimierte Farbstoffe c) Kerr- ($\Delta\alpha$) optimierte Farbstoffe.

Generell lassen sich unterschiedliche PR-Systeme danach unterscheiden, ob sie hinsichtlich des Kerr-Effektes (Systeme mit niedrigem T_g , Farbstoffe mit hohem $\Delta\alpha$) oder des Pockels-Effektes (Systeme mit hohem T_g , Farbstoffe mit hohem $\mu\beta$) hin optimiert sind. Entsprechend werden NLO-Chromophore mit großer Polarisations-Anisotropie und geringer Molmasse (Kerr-Anwendung) oder aber großen $\mu\beta$ -Werten und hohen Zersetzungstemperaturen (Pockels-Anwendung) eingesetzt. In Abbildung 1.10 sind einige Literatur bekannte Chromophoren aufgeführt. Derzeit beschäftigen sich die meisten Arbeiten mit Systemen für Kerr-Anwendungen.

Eine weitere Problematik der multifunktionellen PR-Systeme stellt die Abstimmung der unterschiedlichen optischen Absorptionen der einzelnen Funktionalitäten aufeinander dar. Um eine Absorption der Schreib- und Lesestrahlen im Bereich des Photo-Sensibilisators durch die NLO-Chromophore zu vermeiden, muss sich die Absorption der Chromophore deutlich von der des Photo-Initiators unterscheiden. Während Polymergerüste Absorptionen unterhalb von 400nm besitzen, weisen Chromophore λ_{max} -Werte zwischen 400nm - 600nm auf. Der häufig benutzte Carbazol-Trinitrofluorenon Photo-Initiator-Komplex (Abbildung 1.4) absorbiert im Bereich zwischen 600nm bis 800nm.

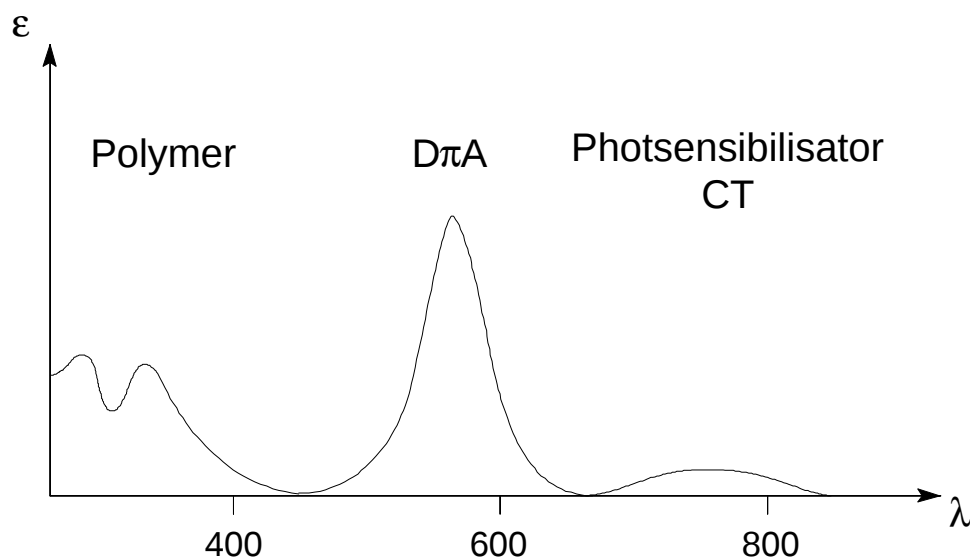


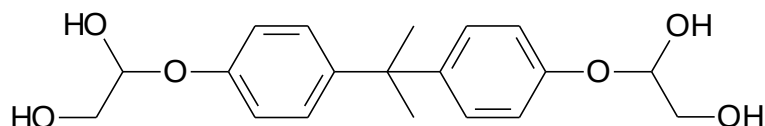
Abbildung 1.11

Skizze des Absorptions-Spektrums eines idealen, polymeren PR-Materials. Die Chromophore (D π A) besitzt den stärksten Absorptions-Koeffizienten, welcher nicht mit dem Polymergerüst und dem Photo-Sensibilisator überlappt.

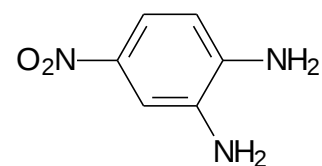
Abbildung 1.11 skizziert ein optimales Absorptions-Spektrum einer PR-Substanz. Während die Photo-Sensibilisatoren nur eine geringe Absorption aufweisen, um auch in optisch "dicken" Proben verwendbar zu sein, besitzen die NLO-Chromophoren hohe Absorptions-Koeffizienten.

1.1.5 Photorefraktive Systeme in der Literatur

Eine Vielzahl von PR-Systemen sind seit 1991 entwickelt worden. Im Folgenden soll auf einige wegweisende Materialien kurz eingegangen werden.



Diglycidyl-Bisphenol A



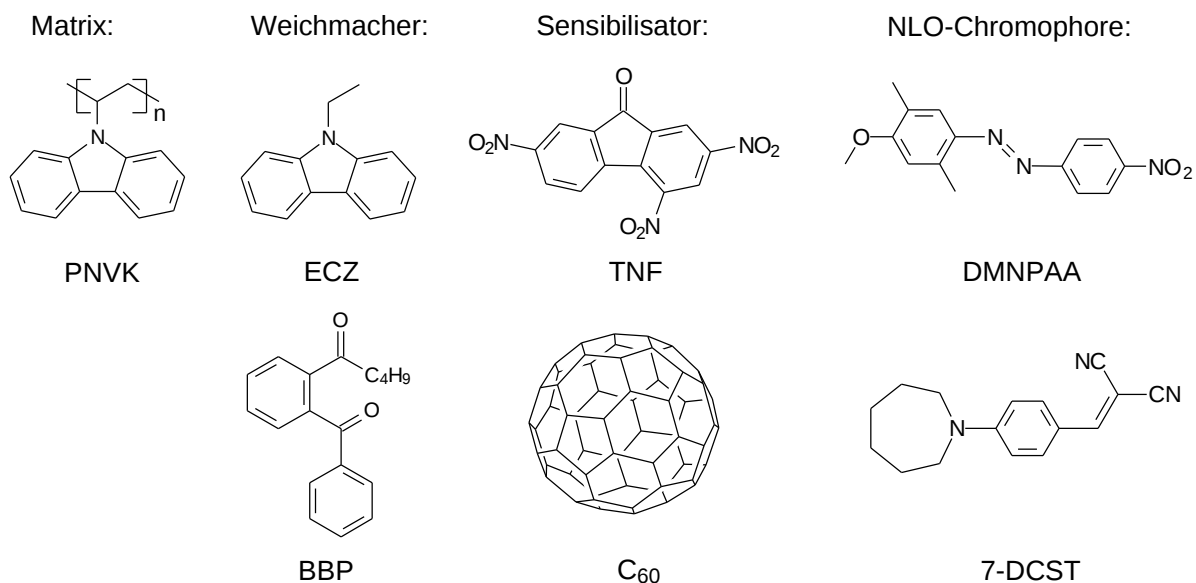
4-Nitro-1,2-phenyldiamin

Abbildung 1.12

Komponenten des ersten polymeren PR-Materials.

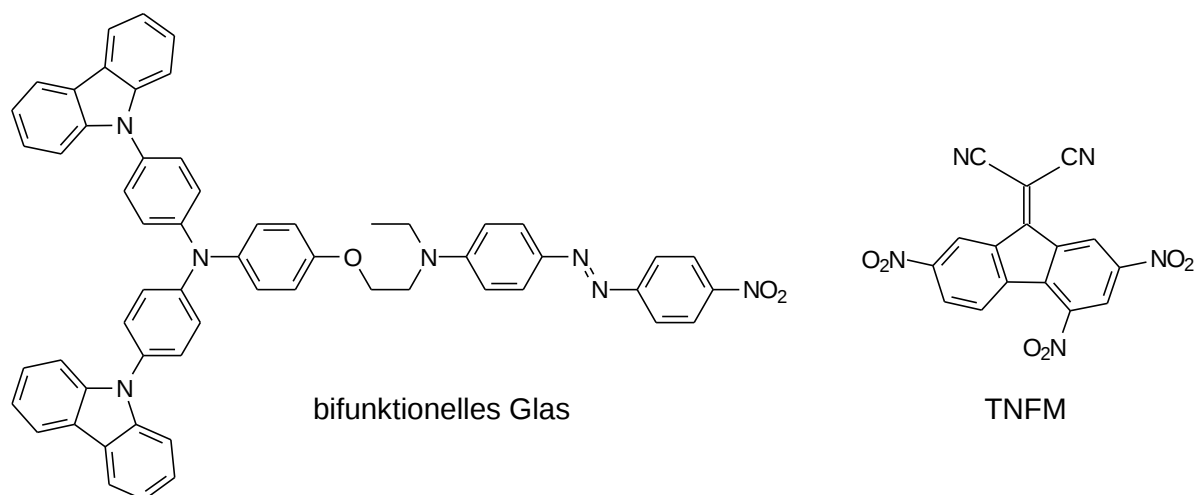
Das erste polymere PR-Material, ein vernetzter Polyether aus Diglycidyl-Bisphenol A und der nicht-linearen Chromophore 4-Nitro-1,2-phenyldiamin (siehe Abbildung 1.12), konnte bei Raum-Temperatur gepolt werden. Es besaß eine Ansprechzeit τ_{PR} von mehreren Sekunden, und nur geringe PR-Kennwerte ($\eta=10^{-6}$, $\Gamma=1 \text{ cm}^{-1}$, kein Γ_{net} , für eine Erläuterung der Messwerte siehe Kapitel 2.1.6).

Eine wesentliche Verbesserung³⁵ der PR-Eigenschaften konnte durch die Verwendung von niedrig- T_g -Kompositen (siehe Abbildung 1.13), wie etwa PNVC (Polymermatrix und Lochleiter), N-Ethylcarbazol (ECZ, Weichmacher und Lochleiter), Trinitrofluorenon (TNF, Photo-Sensibilisator) und 2,5-Dimethyl-4-(p-nitrophenylazo) anisol (DMNPAA, NLO-Chromophore), mit der Zusammensetzung DMNPAA:PNVC: ECZ:TNF 50:33:16:1 (jeweils in gew%) erreicht werden. Dieses Material besitzt einen T_g unterhalb der Raumtemperatur. Mittels des Kerr-Effektes werden Ansprechzeiten τ_{PR} von ca. 100ms, eine Brechungsindex-Änderung Δn von 10^{-3} und große PR-Kennwerte ($\eta=100 \%$, $\Gamma_{net}>200 \text{ cm}^{-1}$) erreicht.

**Abbildung 1.13**

Strukturen der Komponenten von niedrig-T_g-PR-Kompositen.

Eines der schnellsten, polymeren PR-Materialien³⁶ besitzt eine Ansprechzeit τ_{PR} von 4ms. Es besteht aus einem Gemisch aus PNVC, 35gew% 7-DCST^{III} (NLO-Chromophore), 15 gew% Butylbenzylphthalat (BBP, Weichmacher) und 0,5gew% C₆₀ (Photo-Initiator).

**Abbildung 1.14**

Strukturen eines bi-funktionellen Glases und eines Photo-Sensibilisators mit nah-IR-Kapazität.

^{III} 4-Homopiperidino-dicyanostyrol, auch 4-Homopiperidino-benzylidenmalodinitril.

PR-Gläser aus nieder-molekularen Verbindungen können ebenfalls verwendet werden. Gemische aus bi-funktionellen, organischen Molekülen, in denen Dispersrot-Chromophoren (Abbildung 1.14) mit Arylamin-Lochleitern verknüpft sind, Photo-Initiatoren (C_{60} oder TNF) und Weichmachern besitzen ähnliche PR-Eigenschaften wie polymere Komposite³⁷. Durch die Verwendung von modifizierten Photosensibilisatoren (TNFM) lässt sich die Photo-Anregung bis in den nahen IR-Bereich verschieben.

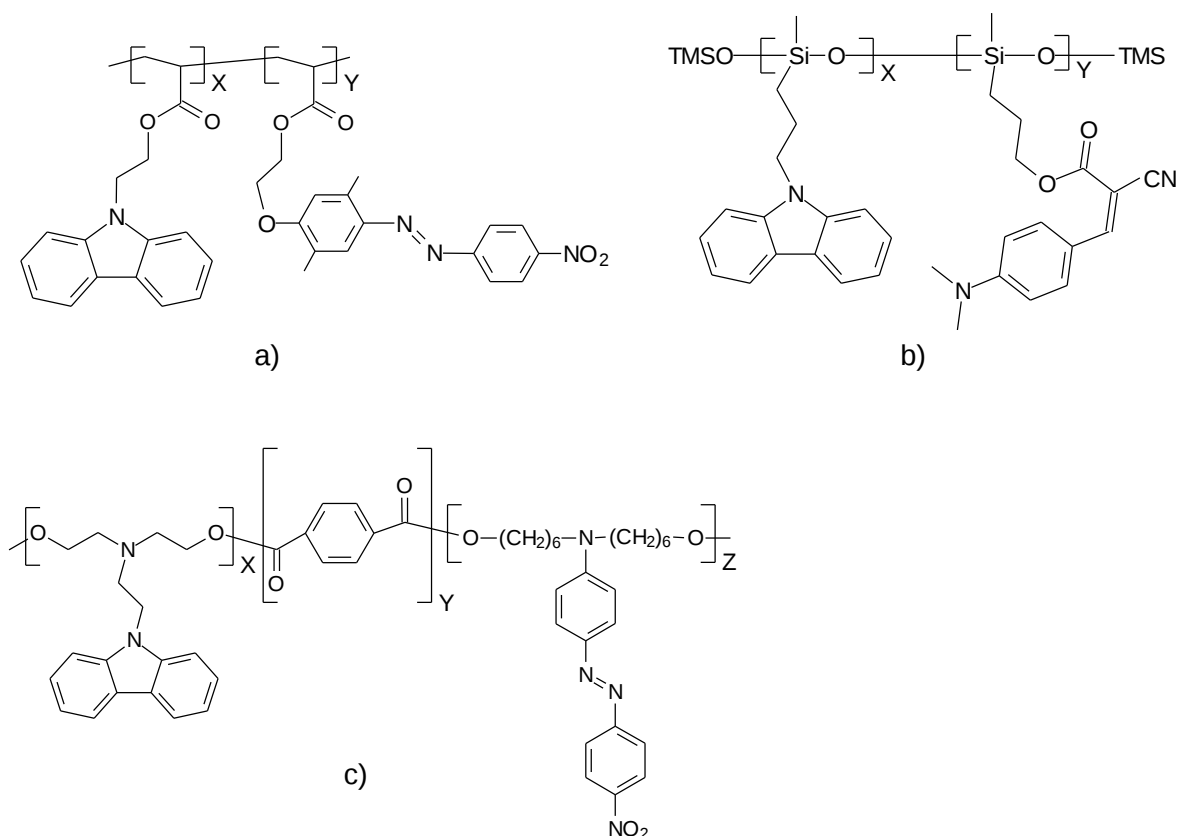


Abbildung 1.15

Struktur von multi-funktionalisierten niedrig- T_g PR-Polymeren mit a) Acrylat- b) Polysiloxan- und c) Polyester-Gerüst.

Die Synthese multi-funktionalisierter Polymere, in welchen die benötigten Komponenten kovalent an ein Polymer gebunden sind, stellt eine Möglichkeit dar, dem Entmischungs-Problem von Kompositen mit niedrigem T_g entgegen zu wirken. Eine Vielzahl von Polymer-Gerüsten konnte hierfür verwendet werden. Durch die Anbindung von Chromophoren an das Polymer-Rückgrat wird jedoch der orientational-enhancement- (Kerr-) Effekt erschwert, da die fixierten Chromophoren gegenüber

ungebundenen Chromophoren in Komposit-Materialien an molekularer Beweglichkeit einbüßen.

Ein dem Komposit-Ansatz in Abbildung 1.13 vergleichbares Material ist das bifunktionelle Acrylat-Copolymer mit Carbazol- und DMNPAA-Seitengruppen (Abbildung 1.15a). Beiden wurde der Photo-Sensibilisator TNF sowie ECZ als Weichmacher zugemischt, wodurch der System-Glaspunkt auf 20°C³⁸ absinkt. Die erreichten PR-Kennwerte des multifunktionellen Polymers sind jedoch deutlich niedriger ($\eta=12\%$ verglichen mit 100% und $\Gamma_{\text{net}} = 76 \text{ cm}^{-1}$ verglichen mit $>200 \text{ cm}^{-1}$) als die des Komposit-Materials.

Polysiloxan-Systeme, mit Carbazol-Gruppen und einer dem 7-DCST verwandten Chromophore in der Seitenkette (Abbildung 1.15b), besitzen T_g 's zwischen 25°C und 43°C und erreichen Ansprechzeiten zwischen 2s und 10s ($\Gamma = 22 \text{ cm}^{-1}$)³⁹.

In einem Polyester mit Carbazol-Seitengruppen und Dispersrot-Chromophoren (Abbildung 1.15c) wurde eine minimale Ansprechzeit von 200ms erreicht⁴⁰, bei einem System- T_g von 42°C ($\Gamma < 10 \text{ cm}^{-1}$, $\eta < 0,5\%$). Es ist jedoch ungeklärt auf welcher Art Mechanismus diese Ansprechzeit beruht.

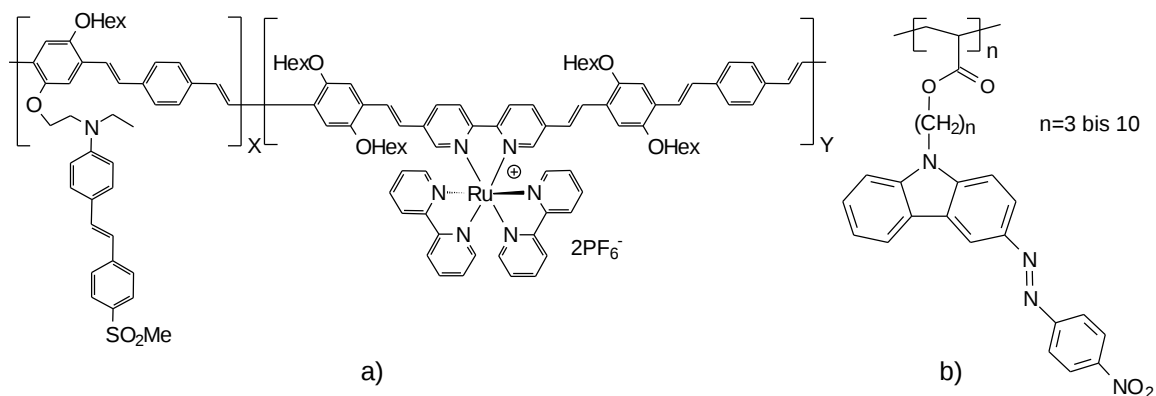


Abbildung 1.16

Struktur von multi-funktionalisierten hoch- T_g PR-Polymeren mit a) PPV- b) MMA-Gerüst.

Es sind nur wenige voll-funktionalisierte hoch- T_g -Systeme, welche stabile Chromophor-Orientierungen bei Raum-Temperatur besitzen, bekannt. Systeme mit konjugiertem PPV-Polymer-Gerüst⁴¹ wurden mit Stilben-Chromophoren und Ruthenium/Bispyridiyl-Komplexen als Photo-Sensibilisatoren synthetisiert (Abbildung

1.16a). Das Material besitzt einen T_g von 130°C und erzielt trotz hoher Material-Absorptionen im Bereich der Photo-Anregung hohe PR-Kennwerte ($\Gamma_{\text{net}} > 200 \text{ cm}^{-1}$) ohne ein äußeres, elektrisches Feld anzulegen. Die Ansprechzeiten bewegen sich jedoch im Minuten-Bereich.

Bei MMA-Polymeren (Abbildung 1.16b) mit Azo-Carbazolen Substituenten⁴², konnte durch Variation der Länge der Seitenketten-Spacer unterschiedliche T_g 's zwischen 65°C und 167°C eingestellt werden. Hier wurde durch Photo-Isomerisierung der Azo-Chromophoren eine hohe Brechungsindex-Modulation bis $\Delta n = 0,065$ beobachtet.

1.2 Motivation und Zielsetzung

1.2.1 Motivation

Für die Synthese-Planung von PR-Polymeren ergibt sich ein Vielzahl von Problemstellungen. Die unterschiedlichen Funktions-Komponenten photorefraktiver Materialien beeinflussen sich gegenseitig und schränken dadurch ihre Verwendbarkeiten ein. Als Folge dessen lassen sich keine Materialien synthetisieren, welche das Optimum aller Eigenschaften in sich vereinen.

Multifunktionelle Materialien kombinieren mehrere funktionelle Gruppen in einem Molekül. Dadurch können Entmischungs-Probleme und die damit verbundenen, niedrigen Komposit-Stabilitäten gelöst werden. Die Reduzierung der Anzahl niedermolekularer Bestandteile in einer makromolekularen Matrix ist das wesentliche Ziel der Anbindung verschiedener funktioneller Gruppen an das Polymer. Ein Blick auf die Stöchiometrien der angeführten, niedermolekularen Komposit-Systeme in Kapitel 1.1.5 verdeutlicht, dass die für die Ladungsleitung und die NLO-Eigenschaften verantwortlichen Verbindungen den Haupt-Gewichtsanteil der PR-Funktionalitäten stellen. Zur Photo-Sensibilisierung werden dagegen nur kleinste Mengen benötigt. Die Synthese dieser multifunktionellen Makromoleküle ist jedoch komplex und aufwendig. An Stelle der Mischungs-Problematik tritt hier die Frage nach der synthetischen Realisierbarkeit in den Vordergrund. Während Gemische mit geringem Aufwand in variabler Zusammensetzung hergestellt werden können, benötigen multifunktionelle Materialien unterschiedlicher Zusammensetzung jeweils separate Synthesen. Ein Ziel dieser Arbeit ist das Auffinden von variablen Syntheserouten zur Herstellung multifunktionaler, polymerer PR-Materialien.

In hoch- T_g -Systemen ($T_g \gg RT$) ist der PR-Effektes auf den Mechanismus des schnellen Pockes-Effektes beschränkt. Dadurch vereinfacht sich die Interpretation der beobachteten Messwerte erheblich. Durch die Verwendung von leistungsstarken Donor-Akzeptor-substituierten Chromophoren ($D\pi A$), wie sie aus der Entwicklung von organischen NLO-Materialien bekannt sind, lässt sich der Verlust an

photorefraktiver Effizienz, welches aus der Abwesenheit des Kerr-Effektes (orientational-enhancement) resultiert, teilweise kompensieren. Zu Materialien, mit hohen Glaspunkten, können geringe Anteile von niedermolekularen Bestandteilen (z.B.: Photo-Sensibilisatoren) zugemischt werden, ohne dass dadurch Entmischungs-Probleme entstehen.

Das Maleinimid-Methylvinylisocyanat-Copolymer ist ein vielseitig funktionalisierbares Reaktiv-Polymer, welches polymeranalog mit Alkohol-funktionalisierten Verbindungen umgesetzt werden kann. Als solches wurde es bereits erfolgreich für hoch- T_g -NLO-Systeme verwendet⁴³.

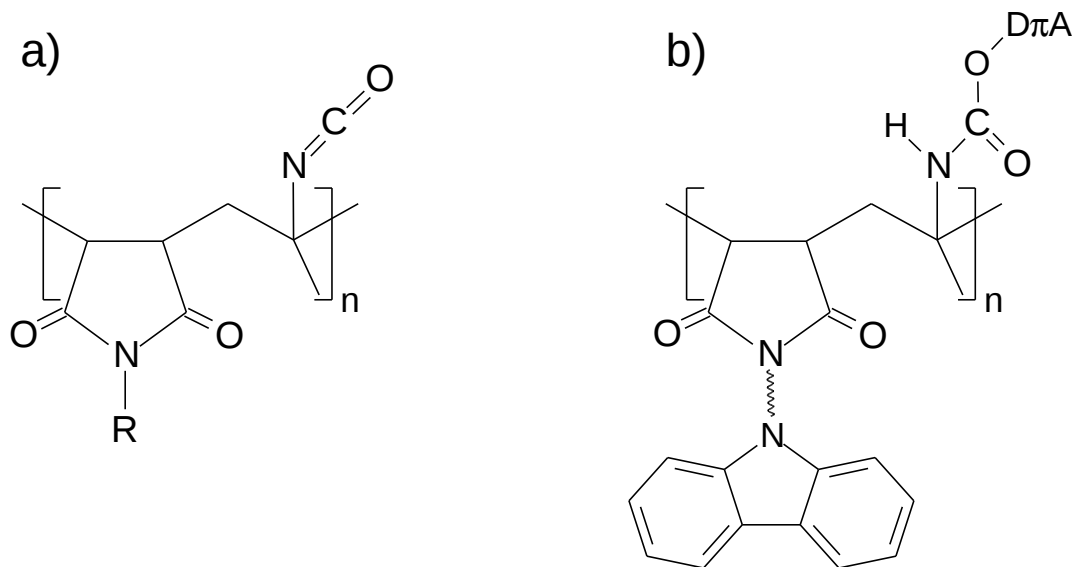


Abbildung 1.17

Struktur des a) Maleinimid-Methylvinylisocyanat-Reaktiv-Polymers, b) multifunktionalisierten PR-Ziel-Systems.

Der Einsatz einer Vielzahl, auch sterisch anspruchsvoller, Substituenten R an der Imid-Gruppe konnten demonstriert werden. Auf diese Weise dargestellte NLO-Polymere besitzen hohe T_g 's (R=Diphenylmethyl, $T_g=160^\circ\text{C}$, R=Phenyl, $T_g=200^\circ\text{C}$). Photostrukturierbare, halbleitende Maleinimid-Methylvinylisocyanat-Copolymere wurden durch die Verwendung von tert.-Butyloxycarbonyl (t-BOC) substituierten Maleinimiden demonstriert⁴⁴. Hierbei senkt die nachträgliche Abspaltung der t-BOC-Funktion die Löslichkeit der Polymere stark ab. Die Isocyanat-Gruppen ließen sich ebenfalls durch halbleitende Verbindungen polymeranalog funktionalisieren.

Im Rahmen meiner Diplomarbeit⁴⁵ konnten effektive Synthese-Routen zu Carbazol-funktionalisierten Reaktiv-Polymeren gefunden werden. Um dieses System für PR-Anwendungen zu modifizieren, können Carbazol-Einheiten als lochleitende Substituenten (R in Abbildung 1.17) über Spacer-Brücken an das Maleinimid-Monomer angebunden werden. Die Reaktiv-Copolymere werden durch alternierende, radikalische Copolymerisation, aus den substituierten Maleinimiden und Methylvinylisocyanat, erhalten. Sie lassen sich dann polymeranalog, unter schonenden Bedingungen, mit einer Vielzahl von Alkohol-funktionalisierten NLO-Chromophoren umsetzen. Auf diese Weise ist es möglich auch NLO-Farbstoffe zu verwenden, welche gegenüber radikalischen Polymerisations-Bedingungen labil sind. Die Variation der Ladungsleiter- und Chromophor-Substituenten bietet somit einen flexiblen, nahezu Baukasten-artigen Ansatz, die Einflüsse der funktionellen Gruppen auf die Material-(PR-) Eigenschaften des multifunktionellen Polymers zu untersuchen.

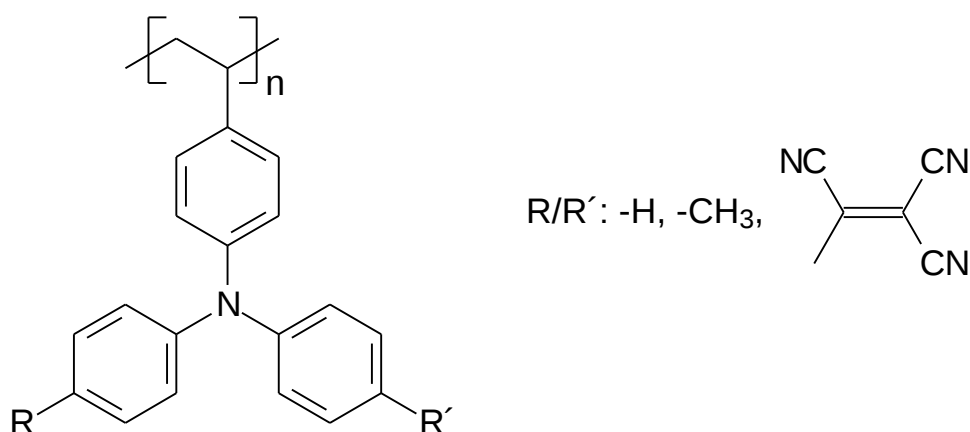


Abbildung 1.18

Struktur neuartiger Triphenylamin-haltiger Ziel-Polymere: Poly- p -diphenylaminostyrole.

Ein weiteres, interessantes System stellen polymere Triphenylamine (TPA) dar. Niedermolekulare TPA's und Gemische von TPA's in Polystyrol sind für ihre hohen Ladungsträger-bekannt⁴⁶. Poly- p -diphenylaminostyrole konnten bisher jedoch nur mit oligomeren Polymerisationsgraden berichtet werden⁴⁷. Die Poly- p -diphenylaminostyrole (Abbildung 1.18) besitzen im Vergleich zu den Maleinimid-Methylvinylisocyanat-Polymeren keine Dipolmomente entlang des Polymer-

Rückgrates. Des weiteren reduziert sich der Gewichtsanteil des Polymer-Rückgrates, welches keine spezifische PR-Funktion besitzt, am Gesamtgewicht der Substanz beim Übergang von Maleinimid-Methylvinylurethan auf das wesentlich leichtere Polyethylen als Wiederholungs-Einheiten erheblich. Dadurch lassen sich wesentlich höhere Lochleiter-Konzentrationen, vergleichbar denen von Poly-N-vinylcarbazol (PNVC), im Material erzielen. Der Zugang zu hochmolekularen Diphenylaminostyrolen durch freie-radikalische Polymerisation und der Aufbau von Blockstrukturen unterschiedlich substituierter Vinyl-Aminostyrole durch „lebend“-radikalische Polymerisation würde eine interessante Grundlage für PR-Materialien bieten.

Die Triphenylamino-Seiten-Gruppen können polymeranalog durch Reaktion mit Tetracyanoethylen zu Tricyanoethylen-substituierten Triphenylamino-Verbindungen umgesetzt werden. Der starke Elektronen-Akzeptor-Substituent Tricyanoethylen transformiert dabei die elektronenreichen Arylamino-Gruppen in konjugierte, Donor-Akzeptor-substituierte, NLO-Chromophoren. Tricyanoethylen-substituierte Arylamine sind in multifunktionellen, polymeren Materialien bekannt⁴⁸. In niedermolekularem Tricyanoethylen-substituiertem Triphenylamin wurden überdurchschnittlich hohe Photo-Stabilitäten gefunden⁴⁹.

1.2.2 Zielsetzung

Diese Arbeit zielt auf die Synthese und Charakterisierung multifunktionaler, Arylamin-haltiger Polymere, welche in Hinsicht auf die Verwendung als photorefraktive (PR) Materialien optimiert werden sollen. Die Glas Temperaturen der angestrebten Materialien sollen deutlich über Raumtemperatur liegen, um so den Pockels-Mechanismus zum Aufbau des PR-Effektes zu favorisieren. Dies wird durch zwei synthetische Konzepte, basierend auf Maleinimid-Methylvinylisocyanat-Reaktiv-Polymeren und Triphenylamin-haltigen Polymeren, angestrebt. Die Konzeption der Arbeit gliedert sich in zwei Abschnitte:

- a) Aufbauend auf Copolymeren aus Maleinimiden und Methylvinylisocyanaten soll ein flexibles, Baukasten-artiges Reaktiv-Polymer-System entwickelt werden, dass es ermöglicht die Strukturabhängigkeit der PR-Eigenschaften in multifunktionalen Polymeren zu untersuchen.
- b) An Hand der dabei gewonnenen Erkenntnisse soll dann ein neues Polymer-Konzept erarbeitet werden. Hierfür wird die Synthese neuer, Triphenylamin-haltiger Polymere angestrebt.

Im Detail ergeben sich folgende Zielsetzungen für die beiden Konzepte:

Reaktiv-Polymer-Konzept

- Synthese eines flexiblen, Baukasten-artigen Polymer-Systems auf der Basis von Maleinimid-Methylvinylisocyanat-Copolymeren.
- Anbindung leitender Carbazol-Einheiten über eine Reihe von Alkyl- und Phenyl-Spacer-Gruppen an die Imid-Position des Polymer-Rückgrates. Dies soll durch die Synthese von N-substituierten Maleinimid-Monomeren umgesetzt werden.
- Variation der Glaspunkte des Copolymer-Systems durch Wahl der Spacer-Gruppen.
- Polymeranaloge Substitution der Reaktiv-Polymeren durch unterschiedliche NLO-Chromophoren. Dies soll durch die Umsetzung des Isocyanat-haltigen Reaktiv-

Polymeren mit einer Anzahl von Hydroxyalkyl-funktionalisierten Farbstoffen erreicht werden.

- Ermittlung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen des PR-Effektes der multifunktionellen Materialien in Abhängigkeit von den Spacer-Gruppen und den verwendeten Farbstoff- sowie Lochleiter-Anteilen.

Triphenylamin-Polymer-Konzept:

- Entwicklung effektiver Methoden zur Darstellung von hochmolekularen p-Diphenylaminostyrolen.
- Polymeranaloge Funktionalisierung der Triphenylamin-haltigen Polymere durch NLO-Chromophoren mittels Tricyanovinylisierung.
- Umsetzung der Erkenntnisse aus dem Reaktiv-Polymer-Konzept.
- Untersuchung der makroskopischen Strukturierbarkeit polymerer p-Diphenylaminostyrole.

Beide Konzepte wurden nacheinander verfolgt. Um dem Einfluss des Reaktiv-Polymer-Konzeptes Rechnung zu tragen, wird die Zielsetzung für das Triphenylamin-Polymer-Konzept im Anschluss an die Diskussion der Erkenntnisse aus dem Reaktiv-Polymer-Konzept (Kapitel 2.1.7) noch einmal näher definiert.

2 Synthesen und Charakterisierungen

Die durchgeführten Synthesen unterteilen sich in zwei Konzepte: das „Reaktiv-Polymer-Konzept“ und das „Triphenylamin-Polymer-Konzept“. Die beiden Ansätze wurden nacheinander bearbeitet und hier in ihrer chronologischen Abfolge behandelt.

2.1 Reaktiv-Polymer-Konzept

Im Folgenden werden die Synthesen der verwendeten Monomere, Chromophoren, Polymerisationen und polymeranalogen Umsetzungen des Reaktiv-Polymer-Konzeptes beschrieben. Anschließend werden die Eigenschaften dieser Materialien diskutiert. Die abschließenden PR-Charakterisierungen wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Klaus Meerholz an der LMU München durchgeführt.

Das Reaktiv-Polymer-Konzept verfolgt die Absicht durch einen Baukasten-artigen Aufbau die Auswirkung der einzelnen Funktions-Einheiten auf die Material-Eigenschaften zu untersuchen (siehe Abbildung 2.1). Im Mittelpunkt des Interesses steht der Einfluss der Monomere und Chromophoren. Aus diesem Grund wurde eine Anzahl von Maleinimid-Monomeren, mit unterschiedlich langen Alkyl-Spacern und einem Phenyl-Spacer, synthetisiert. Zur vereinfachten Nomenklatur wurden diese mit M1-7 benannt, wobei M1 für das Monomer mit dem Phenyl-Spacer und M2-7 für die Monomeren mit steigenden Alky-Spacer-Längen stehen. Angelehnt an die Monomer-Nomenklatur, werden die Polymere mit P1-7, entsprechend den eingebauten Spacer-Gruppen benannt. Reaktiv-Polymere erhalten den Zusatz „-NCO“. Als Chromophoren ($D\pi A$) wurden zwei Azo- (DR und DMNPAPE) sowie ein Pyrazolon-Farbstoff (C3) kovalent an Polymere (PX- $D\pi A$) angebunden. Farbstoff substituierte, multifunktionelle Polymere erhalten einen Zusatz, welcher die eingebauten Chromophoren (-DR, -DMNPAPE oder -C3) beschreibt.

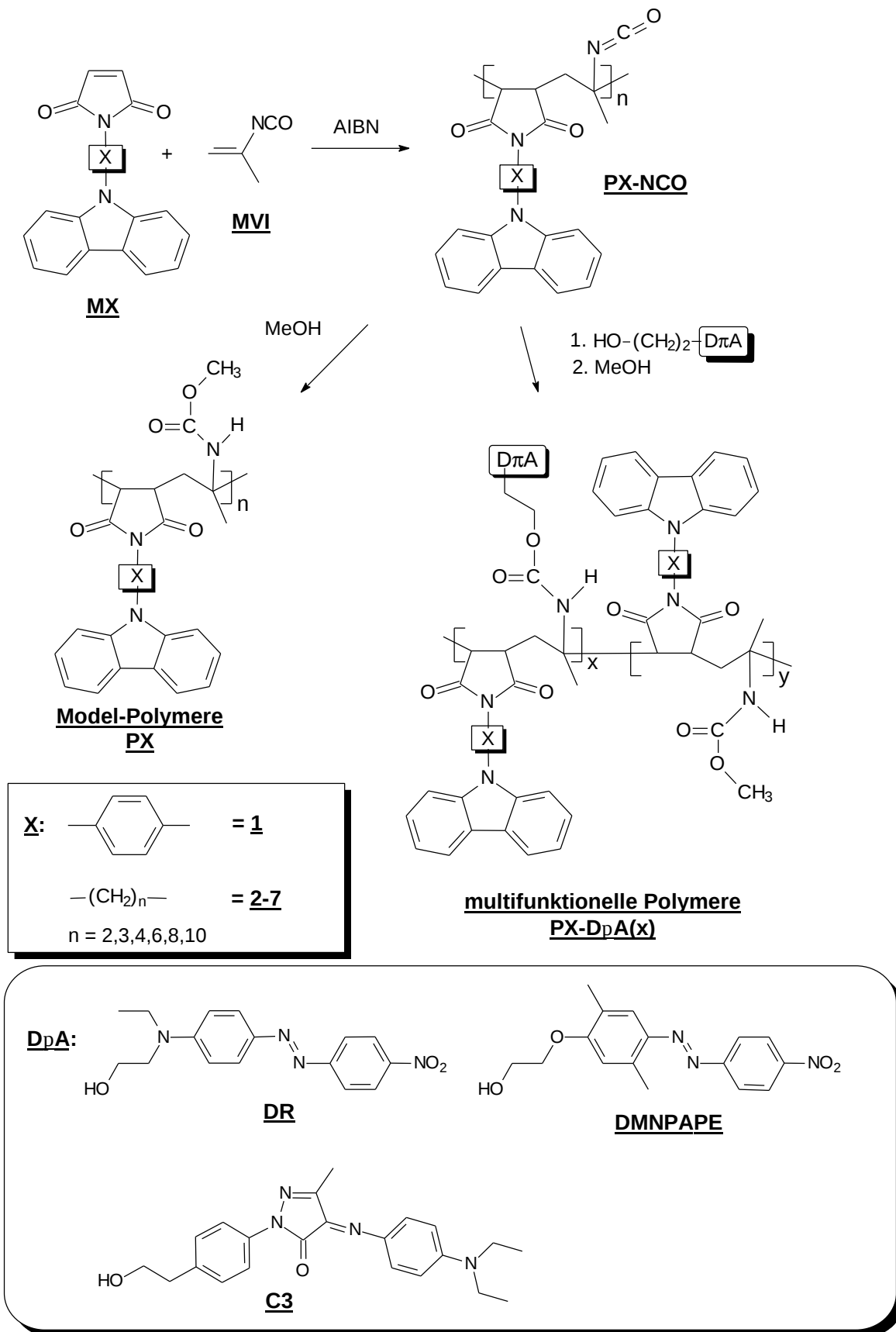


Abbildung 2.1

Synthese-Schema des Reaktiv-Polymer-Konzeptes.

2.1.1 Monomer-Synthesen

Das Reaktiv-Polymer-System setzt sich aus zwei Comonomeren zusammen: Zum einen Methylvinylisocyanat (MVI), welches die reaktive Isocyanat-Gruppe in die Polymere einführt und zum anderen unterschiedlich N-substituierte Maleinimide (MX).

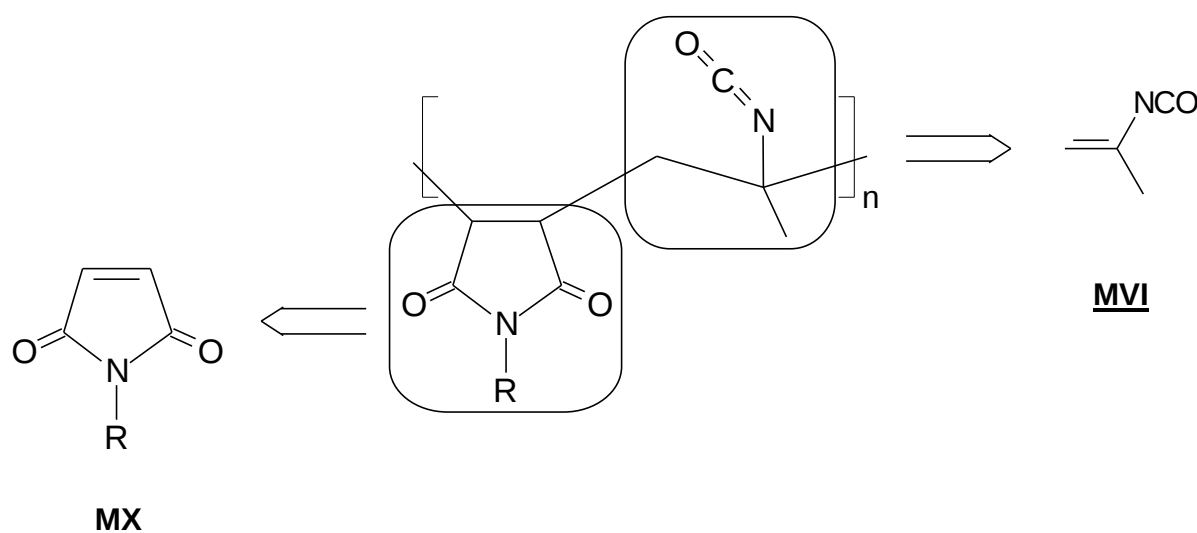


Abbildung 2.2

Monomere des Methylvinylisocyanat-Copolymer-Systems.

2.1.1.1 Methylvinylisocyanat

Vinylisocyanate sind in der Literatur als bi-funktionelle Monomere bekannt. Sie wurden erstmals von Hart synthetisiert und zur Polymerisation sowie zur Copolymerisation verwendet⁵⁰. Die Gesamtzahl der veröffentlichten Polymere ist jedoch gering, da man häufig unerwünschte, vernetzte Produkte fand⁵¹. Vinylisocyanate erlauben sowohl radikalische Polymerisation der Doppelbindungen zu acrylat-artigen Strukturen als auch anionische Polymerisation der Isocyanat-Funktionen zu einem Nylon-1 Polymer-Rückgrat⁵². Durch die Reaktionsabfolge von anionischer und radikalischer Polymerisation sind Leiterpolymere darstellbar⁵³. Es

zeigt sich, dass durch die Verwendung von Methylvinylisocyanat (MVI, 2-Propenylisocyanat) als Comonomer, an Stelle von Vinylisocyanat, besser lösliche Polymere mit höherem T_g und höherer Reaktivität der polymeren Isocyanat-Gruppe erhalten werden⁵⁴, so dass im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich MVI zur Darstellung von Copolymeren verwendet wird.

Technische Darstellungen von Isocyanaten basieren auf der Phosgenierung von Aminen oder der katalytischen Carboxylierung von Nitro- bzw. Amino-Verbindungen. Die in dieser Arbeit verwendete Labor-Synthese des MVI geht von Methacrylsäurechlorid aus, welches mit Natriumazid^{IV} bei 0°C im Zweiphasen-Gemisch Xylol/Wasser zum Methacrylsäureazid umgesetzt wird. Die nachfolgende, bei 80°C thermisch initiierte, Curtius-Umlagerung liefert dann das Produkt in guten Ausbeuten (ca. 70%).

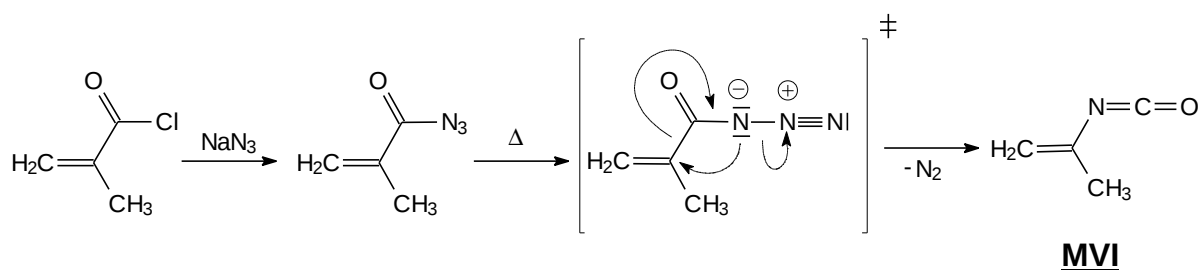


Abbildung 2.3

Mechanismus der Synthese von MVI aus Methacrylsäurechlorid.

Alternativ lässt sich die Umsetzung auch mit Trimethylsilylazid durchführen⁵⁵. Die Curtius-Umlagerung findet hierbei simultan mit der Azid-Bildung statt. Das flüssige Trimethylsilylazid hydrolysiert jedoch leicht unter der Bildung der stark giftigen Stickstoffwasserstoffsäure (HN_3).

^{IV} Natriumazid ist im Gegensatz zu Schwermetall-Aziden problemlos handhabbar. Es lässt sich unzerstört schmelzen und verpufft erst bei stärkerem Erhitzen ($>300^\circ\text{C}$). NaN_3 reagiert weniger explosiv auf Schlag als Schwermetall-Azide wie z.B. Bleiazid.

2.1.1.2 Carbazol-funktionalisierte Maleinimide

Die Polymerisations-Eigenschaften von N-substituierten Maleinimiden sind mit denen von Maleinsäureanhydrid vergleichbar, jedoch besteht bei den Maleinimiden eine größere Tendenz zur Homopolymerisation⁵⁶, wobei allerdings nur oligomere Produkte gebildet werden.

Technisch werden Maleinimide durch Umsetzung von Maleinsäure mit Aminen hergestellt. N-substituierte Maleinimide sind über diverse Synthese-Routen zugänglich. In Abbildung 2.4 sind die in dieser Arbeit verwendeten Synthesen der Carbazol-funktionalisierten Monomere zusammengefasst. Insgesamt wurden sieben unterschiedliche Monomere, mit unterschiedlichen Spacer-Gruppen dargestellt.

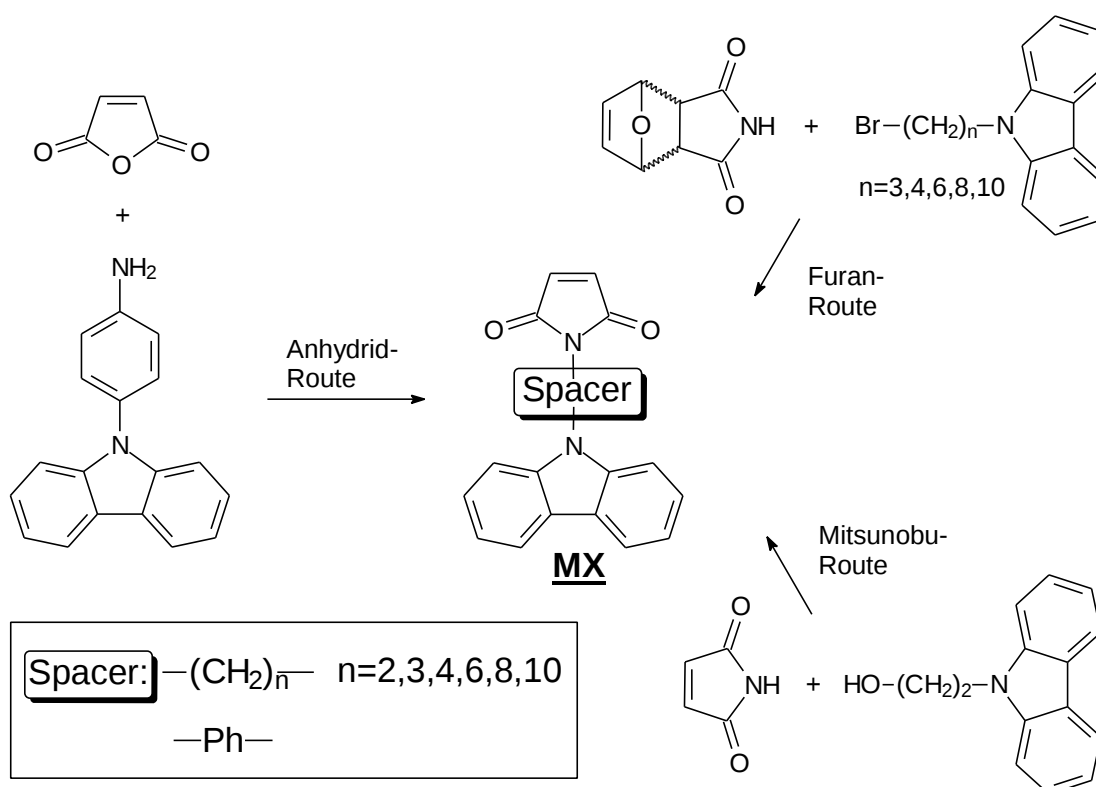


Abbildung 2.4

Verwendete Synthese-Routen zur Darstellung von Carbazol-funktionalisierten Maleinimid-Monomeren.

2.1.1.2.1 Anhydrid-Route

Eine vielseitig anwendbare Darstellung von N-substituierten Maleinimiden besteht in der Reaktion von Maleinsäure-Anhydrid mit primären Aminen⁵⁷.

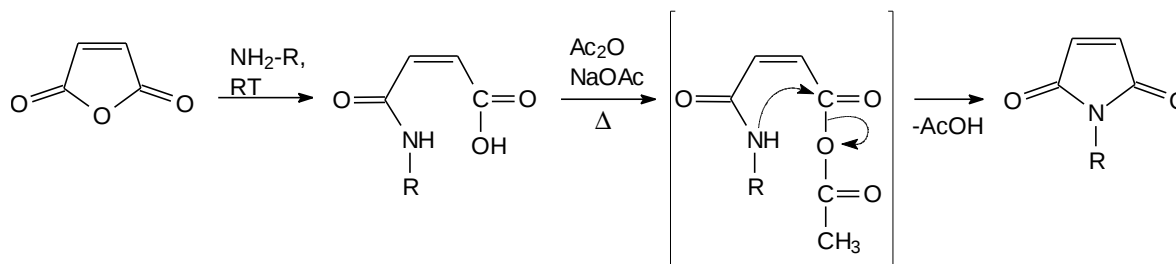
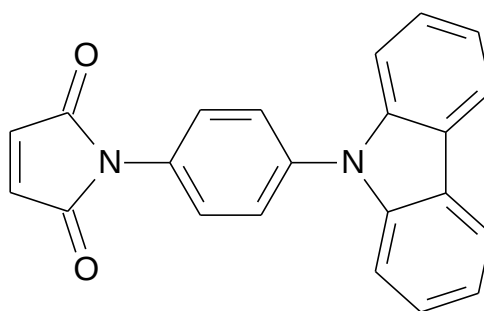


Abbildung 2.5

Mechanismus der Anhydrid-Route.

Diese Synthese verläuft in der Regel in zwei Stufen. Maleinsäure-Anhydrid wird bei Raumtemperatur durch einen nukleophilen Angriff des, meist als Lösungsmittel fungierenden, Amins nahezu quantitativ zum Maleinsäure-Monoamid geöffnet. Die anschließende Bildung des Imides wird in einem zweiten, separaten Schritt durch Zyklisierungs-Reagenzien, hier Acetanhydrid/Na-Acetat, bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Acetanhydrid dient dabei als Lösungsmittel und Reagenz, während Natriumacetat die frei werdende Essigsäure abpuffert. Die optimalen Zyklisierungs-Temperaturen und die erreichbaren Ausbeuten hängen stark von den einzuführenden Substituenten ab. Mit aromatischen Substituenten werden Ausbeuten von über 80% erreicht⁵⁸, während mit aliphatischen Substituenten die Ausbeuten bei etwa 40-50% liegen⁵⁹. Ein weiteres, gängiges Zyklisierungsreagenz ist Phosphorpentoxid⁶⁰. In großem Maßstab kann auch eine Eintropf-Reaktion durchgeführt werden, die bei hohen Temperaturen (180°C) arbeitet und das entstehende Reaktions-Wasser im Vakuum abzieht⁶¹.

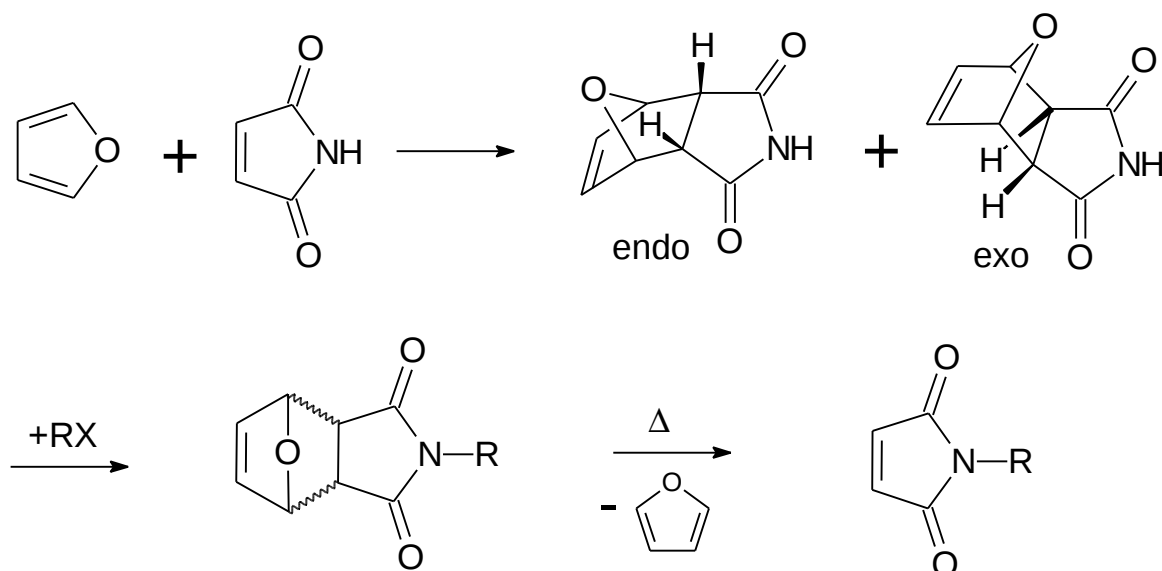
**M1****Abbildung 2.6**

Struktur von N-(4-(N-Carbazolyl)phenyl)maleinimid M1

Die Anhydrid-Route wurde zur Darstellung eines Carbazol-substituierten Maleinimid-Monomeren mit Phenyl-Spacer (M1) verwendet. Hierzu wurde Maleinsäureanhydrid mit N-(4-Aminophenyl)carbazol umgesetzt. Die Darstellung des primären Amins N-(4-Aminophenyl)carbazol erfolgte gemäss Literatur-Vorschrift⁶². N-(4-(N-Carbazolyl)phenyl)maleinimid wurde mit 96%iger Ausbeute erhalten.

2.1.1.2.2 Furan-Route

Die direkte Einführung von Substituenten an der Imid-Position des Maleinimides mittels nukleophiler Substitution wird durch die ebenfalls mögliche Addition eines Nukleophils an der Maleinimid-Doppelbindung in ihrer Ausbeute stark beeinträchtigt. Um diese Problematik zu umgehen, kann die elektronenarme Doppelbindung durch eine Diels-Alder-Reaktion mit Furan geschützt werden⁴³. Hierbei entsteht ein Gemisch aus stereoisomeren endo- und exo-Produkten (siehe Abbildung 2.7), welche mittels H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden kann. Das so geschützte Maleinimid kann nun nukleophil substituiert und die Furan-Gruppe anschließend in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion thermisch abgespalten werden.

**Abbildung 2.7**

Mechanismus der Furan-Route.

Die Mehrzahl der Maleinimid-Monomere wurde mittels dieser Synthese-Route dargestellt. Als Nukleophile wurden hierfür ω -Brom-substituierte N-Alkyl-Carbazole verwendet, welche leicht durch Umsetzung von Carbazol mit einem Überschuss an α,ω -Dibromalkylen in hohen Ausbeuten erhalten werden können. Die ebenso mögliche Umsetzung von geschütztem Maleinimid mit α,ω -Dibromalkylen ergibt zwar vergleichbar hohe Ausbeuten, die anschließende Umsetzung mit Carbazol weist dann jedoch eine sehr hohe Tendenz zu Elimination von HBr des ω -Brom-N-Alkyl-Maleinimides auf. Monomere mit Alkyl-Spacer-Längen von 10 bis 3 Methylen-Einheiten können über ω -Brom substituierte N-Alkyl-Carbazole dargestellt werden. Dabei sinken die Ausbeuten an N-Alkyl-Carbazolen mit abnehmender Länge der Alkyl-Spacer von 97% für den Decyl-Spacer auf 52% für den Propyl-Spacer (siehe Tabelle 1). Für das noch kürzere Ethyl-Spacer-Derivat versagt diese Synthese-Route, da 1,2-Dibrommethylen mit Carbazol überwiegend unter Eliminierung von HBr abreagiert. Aus diesem Grund wurde für die Darstellung dieses Monomeren auf die Mitsunobu-Variante ausgewichen. Die abschließenden Substitutionen des geschützten Maleinimides, gefolgt von der Abspaltung der Furan-Schutz-Gruppe, verlaufen mit Ausbeuten von 72%-97%.

Tabelle 1

Zusammenfassung der Ausbeuten der Furan-Route für die ω -Brom substituierte N-Alkyl-Carbazol-Vorstufe (Carb-(CH₂)_n-Br) und die N-Alkylcarbazolyl-Monomere MX (Carb-(CH₂)_n-MI) mit unterschiedlichen Alkyl-Spacer-Längen.

Anzahl der Methylen-Gruppen	Carb-(CH ₂) _n -Br	Carb-(CH ₂) _n -MI	
n=3	52%	87%	M3
n=4	71%	75%	M4
n=6	74%	72%	M5
n=8	80%	82%	M6
n=10	96%	97%	M7

2.1.1.2.3 Mitsunobu-Variante

Mittels Azodicarbonsäureestern und Triphenylphosphan lassen sich Maleinimide und hydroxy-funktionalisierte N-Alkylcarbazole zu N-substituierten Maleinimiden kondensieren (siehe Abbildung 2.8).

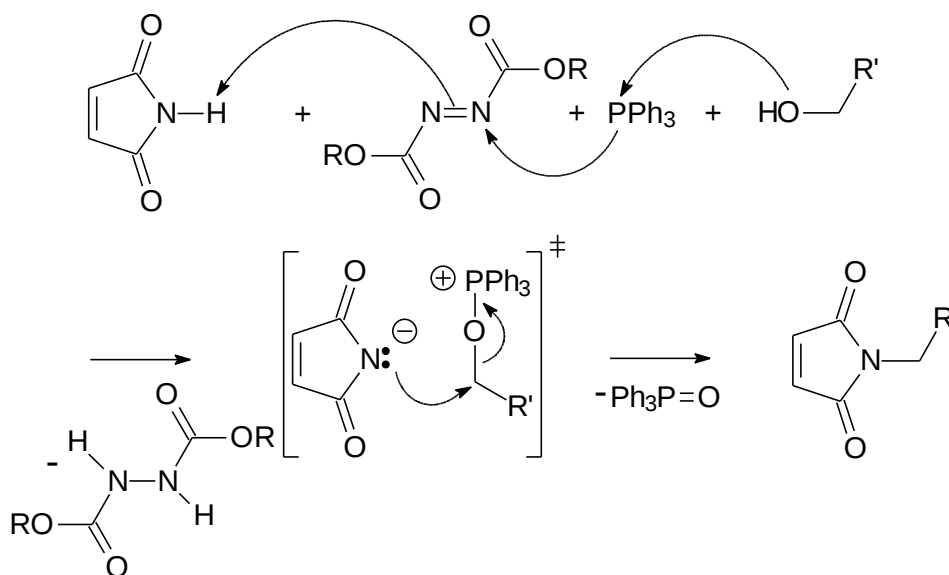


Abbildung 2.8

Mechanismus der Mitsunobu-Route.

Die Doppelbindung des Maleinimides wird dabei unter den schonenden Reaktions-Bedingungen nicht angegriffen. So lassen sich z.B. auch N-Allyl-Maleinimide mit

dieser Variante darstellen⁶³. N-Hydroxyethyl-Carbazol ist durch die Reaktion von Carbazol mit Ethylencarbonat in hohen Ausbeuten (92%) zugänglich. Das Maleinimid-Monomer M2 wurde dann mit 66%iger Ausbeute erhalten.

2.1.2 Chromophor-Synthese

Der alkohol-funktionalisierte Azo-Farbstoff Dispers Rot 1 (DR, siehe Abbildung 2.1) besitzt eine hohe „Popularität“ als kommerziell erhältliche NLO-Chromophore. Eine strukturell ähnliche Chromophore, 2,5-Dimethyl-4-(p-nitrophenylazo)anisol (DMNPAA, siehe Abbildung 1.10) wurde „berühmt“ durch seine Anwendung im ersten PR-Komposit, welches eine vollständige Beugungseffizienz η aufwies. Im Vergleich zu DR ($\lambda_{\text{max}}=477\text{nm}$ in THF) besitzt es ein Absorptions-Maximum bei niedrigerer Wellenlänge ($\lambda_{\text{max}}=392\text{nm}$ in THF) und ermöglicht so eine Variation des Mess-Fensters für den PR-Effekt.

Alkohol-funktionalisiertes DMNPAA ist nicht kommerziell erhältlich. Die hierfür entwickelte Synthese des entsprechend funktionalisierten 2-(2,5-Dimethyl-4-(p-nitrophenylazo)phenoxy)ethanol (DMNPAPE, siehe Abbildung 2.9) geht von einer Azokupplung von 2,4-Dimethylphenol und p-Nitrodiazobenzen aus. Anschließende Addition von Ethylenoxid liefert den gewünschten Farbstoff.

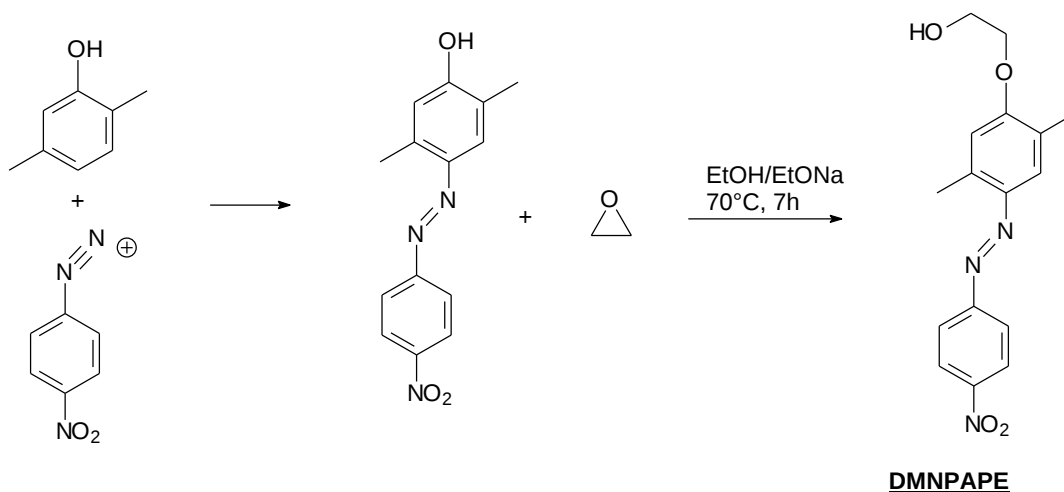


Abbildung 2.9

Synthese von 2-(2,5-Dimethyl-4-(p-nitrophenylazo)phenoxy)ethanol (DMNPAPE).

Der Pyrazolon-Farbstoff C3 (siehe Abbildung 2.1) wurde von Jürgen Wichern und Prof. Dr. Boldt zur Verfügung gestellt. Ihnen sei an dieser Stelle ausdrücklich dafür gedankt.

2.1.3 Polymerisationen

Die radikalische Copolymerisation von Maleinsäure-Anhydrid mit Vinylisocyanaten verläuft alternierend⁶⁴. Dieselbe Tendenz wurde für substituierte Maleinimiden mit MVI gefunden⁶⁵. Untersuchungen von Mormann⁶⁴ zeigen, dass die Isocyanat-Gruppe des MVI in Konjugation zu einer aliphatischen Doppelbindung als starker Elektronen-Donator agiert, während sie gegenüber aromatischen Systemen als Elektronen-Akzeptor bekannt ist. Diese Eigenschaft bildet die Grundlage für eine alternierende, radikalische Copolymerisation mit den elektronenarmen Maleinimiden. Die Q- und e-Werte der Monomere nach Alfrey und Price⁶⁶, sowie die damit verbundenen Copolymerisations-Parameter veranschaulichen dies. Der Parameter Q drückt dabei die Bereitschaft eines Monomeren aus, ein Radikal zu bilden und ist somit ein Maß für die Resonanz-Stabilisierung der entstehenden Radikale. Durch den Parameter e wird die, durch vorhandene Substituenten hervorgerufene, Polarisierung der Doppelbindung beschrieben, wobei vereinfacht angenommen wird, dass Monomer und Polymer die gleiche Polarität besitzen. Die Q-/e-Schemata basieren auf den Standardwerten für Styrol (Q=1,0; e=-0,8). Mit Hilfe der Gleichung 2.1 und Gleichung 2.2 lassen sich die Copolymerisations-Parameter und somit das Copolymerisations-Verhalten eines Monomeren abschätzen.

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp\{-e_1(e_1 - e_2)\} \quad \text{Gleichung 2.1}$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp\{-e_2(e_2 - e_1)\} \quad \text{Gleichung 2.2}$$

Voraussetzung zur alternierenden Copolymerisation eines Monomeren-Paares sind dabei e-Werte mit unterschiedlichen Vorzeichen. Tabelle 2 listet die Q- und e-Werte der für diese Arbeit interessanten Monomeren auf. Phenylmaleinimid wird als repräsentatives Beispiel für die N-substituierten Maleinimide aufgeführt.

Tabelle 2

Q- und e-Werte von Phenylmaleinimid und Methylvinylisocyanat.

Monomere	Q	e
Phenylmaleinimid	2,81	3,24
Methylvinylisocyanat	0,22	-1,55

In dieser Arbeit wurden die beiden Comonomeren (MVI und MX, siehe Abbildung 2.1) äquimolar in Dioxan bei 60°C mittels AIBN als Radikal-Starter copolymerisiert. Die entstandenen Reaktiv-Polymere können in trockenem Ether gefällt, aus trockenem, Stabilisator-freiem THF umgefällt und im Vakuum bei 40°C getrocknet werden. GPC-Untersuchungen an den Isocyanat-haltigen Reaktiv-Polymeren wurden nicht durchgeführt, da die Isocyanat-Gruppen sehr empfindlich gegenüber Nebenreaktion (z.B. gegenüber Wasser, siehe Abbildung 2.12) sind. Die meisten Polymere wurden deshalb direkt, ohne vorherige Isolierung, polymer-analog zu Model-Polymeren oder Farbstoff-substituierten Polymeren umgesetzt. Die Ausbeuten der Model-Polymere, in denen die Isocyanat-Gruppen nach der Polymerisation vollständig mit Methanol umgesetzt wurden, sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

Ausbeuten der Model-Polymere

Polymer	Spacer-Gruppe	Ausbeute [%]
P1	Phenyl	31
P2	Ethyl	22
P3	Propyl	76
P4	Buthyl	35
P5	Hexyl	72
P6	Oktyl	70
P7	Dodecyl	62

Man erkennt einen tendenziellen Zusammenhang zwischen der Konstitution der Spacer-Gruppen des Maleinimid-Monomeren und der Polymerisations-Ausbeute. Kürzere Alkyl-Spacer (Ethyl-Gruppen in P2 und Butyl-Gruppen P4) und der Phenyl-Spacer in P1 führen zu geringen Ausbeuten zwischen 22% und 35%. Längere Alkyl-Spacer, (Hexyl-Gruppen in P5, Oktyl-Gruppen in P6 und Dodecyl-Gruppen in P7) weisen dagegen wesentlich höhere Ausbeuten (62%-72%) auf. Als einziger Alkyl-Spacer mit nicht-gerad-zahliger Anzahl an Methylen-Einheiten, bildet der Propyl-Spacer in P3 mit einer Ausbeute von 76% hierbei eine Ausnahme. Nimmt man an, dass sich Alkyl-Spacer zwischen konformell steifen Gruppen (hier: Polymer-Rückgrat und Carbazol-Substituent) überwiegend in der energetisch günstigen trans-Konformation befinden, dann finden sich unterschiedliche Orientierungen der Carbazol-Gruppen am Ende der Spacer in Abhängigkeit von der Länge der Spacer (siehe Abbildung 2.10). Substituenten am Ende einer gerad-zahligen Alkyl-Kette erhalten dadurch eine andere Orientierung als solche an ungrad-zahligen Ketten. Dies ist als „Odd-Even-Effekt“ bei flüssigkristallinen Polymeren mit flexiblen Alkyl-Spacern bekannt⁶⁷. Im Fall des Polymers mit Propyl-Spacers P-3 scheint dies dessen Polymerisations-Geschwindigkeit im Vergleich zu Polymeren mit geradzahligen Spacern zu steigern.

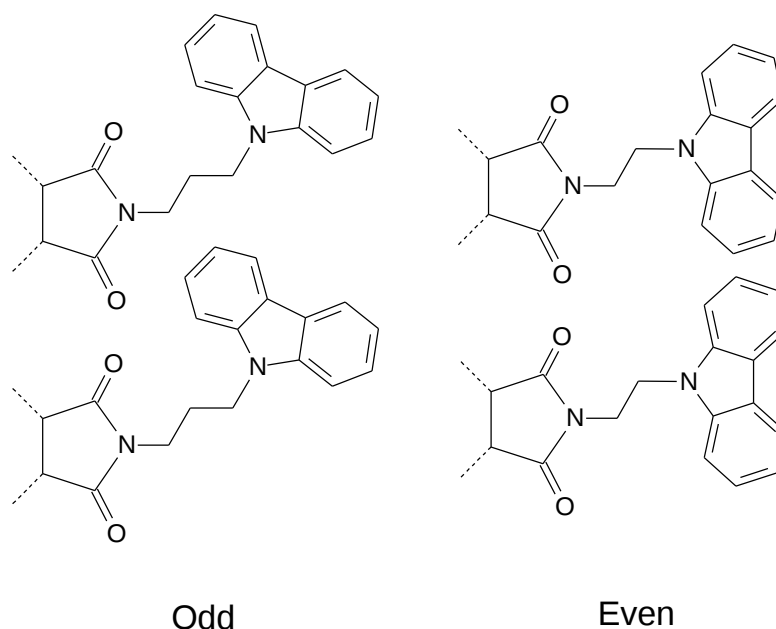


Abbildung 2.10

Unterschiedliche Orientierungen durch den Odd-Even-Effekt.

2.1.4 Polymeranaloge Umsetzungen

Die Umsetzung von Isocyanaten findet in der Makromolekularen Chemie eine breite Verwendung. Polyadditionen von Diisocyanaten mit entsprechenden Diolen und Diaminen führen zu Polyurethanen sowie Polyharnstoffen, welche große technische Bedeutung besitzen. Den zentralen Reaktionsschritt bildet hierbei der nukleophile Angriff an das Isocyanat-Kohlenstoff-Atom (siehe Abbildung 2.11). Mit Alkoholen entstehen so Urethane, mit Aminen Harnstoffe.

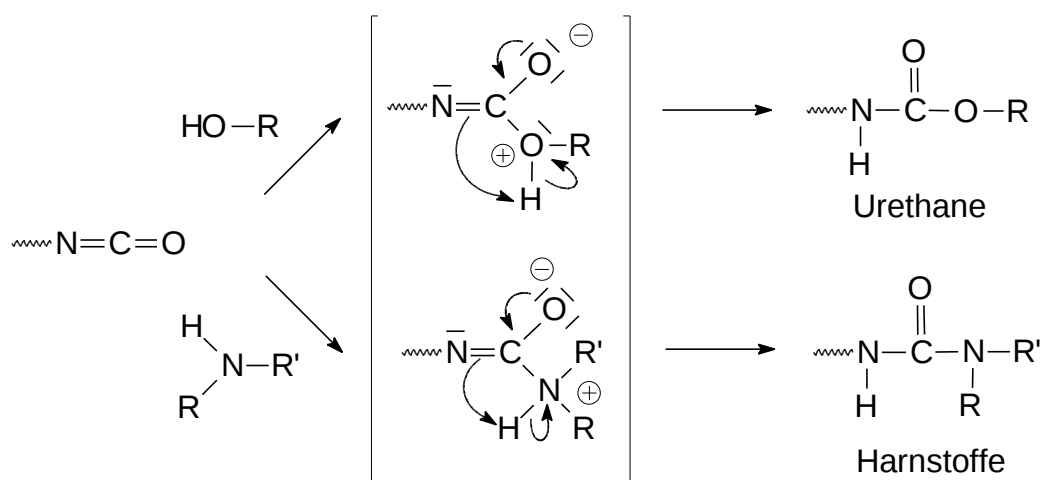


Abbildung 2.11

Mechanismen der Urethan- und Harnstoff-Bildung aus Isocyanaten.

Außer als Aufbau-Reaktion für hochmolekulare Ketten, können die reaktiven Isocyanat-Gruppen auch zur Anbindung von Seitengruppen an Reaktiv-Polymere verwendet werden. Auf diese Weise lassen sich in einem, der Polymerisation nachfolgenden, Schritt die Eigenschaften der makromolekularen Verbindung nachträglich verändern.

Polymeranaloge Umsetzungen resultieren in Modifizierungen der Konstitution und des Molekulargewichtes des Reaktiv-Polymeren. Der Polymerisationsgrad bleibt jedoch in Abwesenheit von Abbau-Reaktionen und bei Ausschluss von Vernetzungen erhalten.

Obwohl es sich bei substituierten Polymeren im weiteren Sinne um die Aneinanderreihung von niedermolekularer Funktionalitäten in einem großen Molekül handelt, beobachtet man doch erhebliche Unterschiede in der Reaktivität der

Polymere und niedermolekulare Verbindungen. Dies wird im Wesentlichen durch deren makromolekulare Natur hervorgerufen, welche sich auf die chemische Umgebung und die Kinetik auswirkt. Die Häufung unterschiedlicher, funktioneller Gruppen in einem Molekül intensiviert den Einfluss von Nachbargruppen-Effekten und allgemeiner, sterischer Abstoßung untereinander. Die in Lösung als Knäuel vorliegenden Polymere behindern die Beweglichkeit voluminöser, niedermolekularer Verbindungen und der an die hochmolekulare Kette angebundenen Reaktions-Partner. Durch sogenannte Polymer-Effekte können deshalb in polymeranalogen Umsetzungen, verglichen zu niedermolekularen Referenz-Reaktionen, um Größenordnungen kleinere oder größere Umsatz-Geschwindigkeiten erzielt werden, oder gar völlig neue Reaktionen auftreten.

Ein Problem beim Übergang zu Reaktionen an Polymeren ist die Abtrennung von Neben-Produkten. Während für niedermolekulare Verbindungen mannigfaltige Möglichkeiten zur Isolierung der Reaktions-Produkte bestehen, ist dies für Reaktiv-Polymere nicht möglich. Nicht umgesetzte Gruppen und gebildete Nebenprodukte verbleiben hierbei an der Hauptkette fixiert.

Deshalb ist es hier nicht mehr sinnvoll, die Ausbeute der Reaktion auf den stöchiometrischen Vergleich von Produkten und Edukten zu beziehen, sondern auf den prozentualen Umsatz einer Gruppe in einer bestimmten Reaktion. Die Reaktions-Ausbeute kann in Gewichts-Prozent der umgesetzten Gruppe angegeben werden. Anschaulicher ist jedoch die Angabe in Molprozent, das heißt in Molen umgesetzter funktioneller Gruppen pro 100 Molen vorhandener Gruppen. Eine weitere Möglichkeit der Umsatzangabe, die sich besonders bei Cellulosen durchgesetzt hat, ist der Substitutions-Grad. Hier wird die mittlere Anzahl umgesetzter Substituenten pro regelmäßiger Wiederholungseinheit, welche mehrere umsetzbare Gruppen besitzt (z.B. Glucoseeinheit in Cellulose), angegeben. Die Angabe des Umsatzes stellt jeweils eine Mittelung über die Verteilungen unterschiedlicher Substitutions-Muster entlang der Polymer-Stränge dar. Die Struktur-Aufklärung von Monomer-Sequenzen (statistische, regelmäßige, blockartige Verteilung) ist dabei nicht berücksichtigt.

Abbildung 2.12 fasst Reaktionen der Isocyanat-Gruppe zusammen, die als Nebenreaktionen bei der Umsetzung des Reaktiv-Polymeren auftreten können. Hydrolyse mit Wasser führt unter Abspaltung von Kohlendioxid zur Bildung primärer Amine, welche ihrerseits mit Isocyanaten zu Harnstoff-Derivaten reagieren können.

Monosubstituierte Urethane sind ebenfalls in der Lage, über ihren sekundären Stickstoff, mit einer weiteren Isocyanat-Gruppe Allophanate zu bilden. Die Trimerisierung von Isocyanaten resultiert in cyclischen Harnstoffen, den Isocyanuraten.

Die Bildung von Harnstoffen, sowie der sich davon ableitenden Allophanate und Isocyanurate, bei polymeranalogen Reaktionen führt zu Vernetzungen der Polymerstränge.

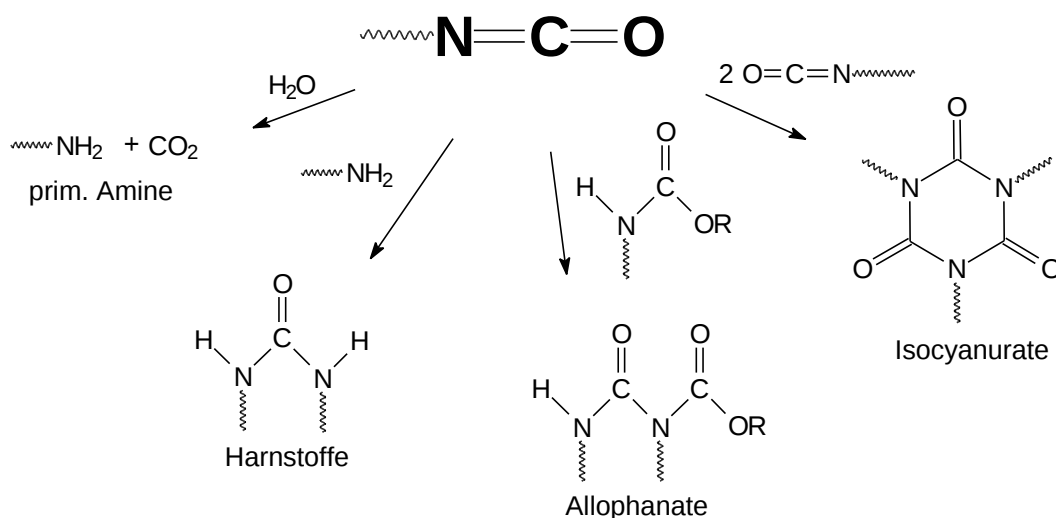


Abbildung 2.12

Mögliche Neben-Reaktionen der Isocyanat-haltigen Reaktiv-Polymeren.

In organischen Synthesen erweist sich die Amino-Gruppe gegenüber Alkoholen, bei der nukleophilen Substitution von Isocyanaten, um einen Faktor von ca. 10 schneller. Untersuchungen an copolymeren Maleinimid-Vinylisocyanat-Systemen ergaben einen noch größeren Unterschied der Reaktivitäten⁶⁸. Äquimolare Reaktions-Gemische der Reaktiv-Polymere mit primärem Butylamin oder sekundärem Dibutylamin erreichten bereits nach 15 Minuten eine quantitative Umsetzung. Die gleichen Versuche mit Methanol ergaben nur geringe Ausbeuten nach mehreren Tagen Reaktions-Zeit. Unter Verwendung großer Überschüsse an niedermolekularem Alkohol können auch hier vollständige Umsetzungen erzielt werden. Bei höhersiedenden Alkoholen wird diese Möglichkeit jedoch durch eine erschwerte Abtrennung überschüssiger Reaktanten begrenzt. Die Verwendung von Dibutylzinndilaurat (DBZDL) als Katalysator ermöglicht eine Beschleunigung der Reaktions-Geschwindigkeiten. Dieser aus der Synthese von Polyurethanen als sehr

effektiv bekannte Katalysator⁶⁹ zeigt in kinetischen Messungen eine Steigerung der Umsetzungs-Geschwindigkeit bei Isocyanaten von bis zu vier Größenordnungen. Dibutylzinndilaurat wird auch erfolgreich zur polymeranalogen Umesterung verwendet⁷⁰.

Da die Reaktiv-Polymere (PX-NCO) mit der reaktiven Isocyanat-Funktion nicht direkt auf seine Polymer-Eigenschaften analysiert werden können, werden diese mit Methanol zu Model-Polymeren umgesetzt und dann charakterisiert. Der direkte Vergleich von Model- und multifunktionellen Polymeren ist dadurch möglich, dass die identischen Reaktiv-Polymere zum Teil mit Methanol und zum Teil mit Farbstoff umgesetzt wurden. Die Reaktiv-Polymere M1-NCO bis M7-NCO können durch Umsetzung mit Überschüssen an Methanol quantitativ zu Model-Polymeren P1-P7 umgesetzt werden. Dabei werden die Isocyanat-Funktionen in Urethan-Gruppen umgewandelt. Diese Umsetzung lässt sich anhand der Isocyanat-Streckschwingung bei 2260cm^{-1} verfolgen (siehe Abbildung 2.14, Kapitel 2.1.5.1.1). Die so erhaltenen Polymere sind sehr gut löslich in herkömmlichen Lösungsmitteln mittlerer Polarität, wie zum Beispiel Dichlormethan, Chloroform, Essigester, Aceton, Methylethylketon, THF. In Dioxan können über 200mg/ml aller Polymere gelöst werden, dann tritt Gel-Bildung ein. Während die Löslichkeit in DMF bereits stark herabgesetzt ist wirken Methanol und DMSO als Fällungsmittel.

Die Anbindung von NLO-Chromophoren vereinigt mehrere Problemstellungen in sich. Die überwiegende Anzahl der erhältlichen Chromophoren sind alkohol-funktionalisiert. Die Farbstoffe sind sterisch anspruchsvoll und können durch ungünstige Siedepunkte und oft eingeschränkter Verfügbarkeit nicht im Überschuss eingesetzt werden. Bei der katalytischen, äquimolaren Umsetzung der Maleinimid-Vinylisocyanat-Reaktiv-Polymeren mit dem NLO-Chromophor Dispers Rot konnten bisher Ausbeuten bis 50mol% erreicht werden⁵⁴, wobei der Substitutions-Grad mittels UV-Spektroskopie ermittelt wurde. Höhere Substitutions-Grade erschienen möglich, wurden jedoch nicht angestrebt. Aus diesem Grund wurde die Umsetzung mit dem Chromophor durch Zugabe von Methanol abgebrochen. Arbeiten von Mormann⁶⁴ berichten von vollständigen Umsätzen der Isocyanat-Gruppe anhand der Reaktions-Verfolgung durch IR-Spektroskopie. Diese Analyse differenziert jedoch nicht zwischen dem Umsatz der Isocyanat-Gruppen mit Farbstoff und möglichen Neben-Reaktionen (siehe Abbildung 2.12).

Multifunktionelle Polymere PX-D π A, welche NLO-Farbstoffe (D π A) enthalten, wurden durch Umsetzung der alkohol-funktionalisierten Chromophoren mit dem Reaktiv-Polymer erhalten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die beiden Azo-Farbstoffe Dispers Rot (DR) und 2-(2,5-Dimethyl-4-(p-nitrophenylazo)phenoxy)ethanol (DMNPAPPE) sowie der Pyrazolon-Chromophor 1-(4-Ethylhydroxyphenyl)-3-methyl-4-(4-diethylaminophenyl)imino-pyrazole-5-on^V (C3) verwendet.

Die Umsetzungen erfolgten in einer zweistufigen, polymeranalogen Reaktion. Im ersten Schritt werden die Chromophoren in der gewünschten Stöchiometrie zugegeben und durch DBZDL-Katalyse in 85-91%iger Ausbeute, bezogen auf die eingewogenen Chromophoren, eingebaut. Anschließend wird ein Überschuss an Methanol zugegeben, um verbliebene Isocyanat-Gruppen abzureagieren. Diese Reaktions-Führung hinterlässt keine ionischen Neben-Produkte, welche zu Durchschlägen dünner Filme in hohen elektrischen Feldern führen. Überschüssige Chromophoren und der Katalysator werden durch Extraktion mit Methanol entfernt. Die multifunktionellen Materialien besitzen nach der polymeranalogen Farbstoff-Substitution hervorragende Löslichkeiten in herkömmlichen Lösungsmitteln mittlerer und hoher Polaritäten. In Dioxan können 40mg/ml des Polymeren P5-DR(44) mit der höchsten Farbstoff-Konzentration gelöst werden.

Der Vergleich der NMR-Spektren in Abbildung 2.20, Kapitel 2.1.5.2.1 belegt die kovalente Natur der Chromophor-Anbindung an das Polymer-Gerüst.

Es wurden Farbstoff-Gehalte von 10mol% bis 44mol% (dies entspricht 6gew% bzw. 23gew% bezogen auf das Gesamt-Mol-Gewicht) eingebaut. Zur vereinfachten Nomenklatur erhalten die unterschiedlich substituierten Polymere PX-D π A eine zweiten Zusatz, welcher den Farbstoff-Gehalt in mol% repräsentiert (z.B. P5-DR(44)). Prinzipiell kann diese Umsetzung dazu verwendet werden, die Isocyanat-Funktionen quantitativ mit Farbstoff umzusetzen. Dies wurde an einem verwandten Copolymer-System, welches an Stelle der Alkyl-Carbazol-Gruppe eine Diphenylmethyl-Funktion besitzt, nachgewiesen⁷¹. Mit steigendem Substitutionsgrad durch die stark polaren Farbstoffe wächst die Gefahr störender Effekte, welche durch Wechselwirkungen der Chromophoren-Dipolmomente untereinander verursacht

^V C3 wurde uns von Jürgen Wichern und Prof. Dr. Boldt zur Verfügung gestellt.

werden. So tritt bei einem Substitutionsgrad von 44mol% Seitenketten-Kristallisation auf (siehe Kapitel 2.1.5.2), welche für die Verarbeitbarkeit und die optische Qualität des Materials bei PR-Untersuchungen (Kapitel 2.1.6) abträglich ist. Aus diesem Grund wurde auf höhere Substitutionsgrade verzichtet.

2.1.5 Polymer-Charakterisierungen

Die synthetisierten Materialien lassen sich in zwei Klassen einteilen: Zum einen die Model-Polymere PX, deren Isocyanat-Gruppen mit Methanol abreagiert wurden. Diese dienen zur Ermittlung der Eigenschaften der unsubstituierten Copolymeren. Zum anderen die multifunktionellen Polymere PX-D π A, die partiell mit Farbstoffen substituiert wurden. In Tabelle 4 sind die strukturellen-, GPC- sowie DSC-Eigenschaften und der Ausbeuten aller dargestellten Polymere zusammengefasst. Zur Veranschaulichung wird in Abbildung 2.13 noch einmal das Synthese-Schema des Reaktiv-Polymer-Konzeptes gegenübergestellt.

Tabelle 4

Zusammenfassung der strukturellen-, GPC- sowie DSC-Eigenschaften und der Ausbeuten des Reaktiv-Polymer-Konzeptes.

Polymer	Spacer-Gruppe	D π A ^a		M _p ^b [kg/mol]	M _w /M _n ^b	T _g ^c [°C]	Ausbeute [%]
		[mol%]	[gew%]				
P1	Phenyl	-	-	20	3,7	194	31
P2	Ethyl	-	-	23	2,1	182	22
P3	Propyl	-	-	169	2,2	162	76
P4	Buthyl	-	-	31	2,6	131	35
P5	Hexyl	-	-	203	2,1	110	72
P6	Oktyl	-	-	157	2,1	83	70
P7	Dodecyl	-	-	76	2,1	60	62
P5-C3(34)	Hexyl	34	22	298 ^d	-	111	87 ^e
P5-DMNPAPE (35)	Hexyl	35	19	246 ^d	-	112	93 ^e
P5-DR(10)	Hexyl	10	6	210 ^d	-	110	93 ^e
P5-DR(19)	Hexyl	19	11	221 ^d	-	112	91 ^e
P5-DR(38)	Hexyl	38	21	248 ^d	-	111	90 ^e
P5-DR(44)	Hexyl	44	23	258 ^d	-	109	86 ^e
P6-DR(17)	Oktyl	17	10	272 ^d	-	84	85 ^e

Anmerkungen: a) per quantitativer UV/VIS-Spektroskopie ermittelt; b) gemessen in THF mittels Brechungs-Index- und Viskositäts-Detektor universell kalibriert durch Polystyrol-Standards; c) gemessen mit 10K/min Heiz-Rate; d) Ermittelte Molekulargewichte zeigen starke Konzentrations-Abhängigkeit auf Grund von Aggregat-Bildung. Angegebene M_p's wurden berechnet auf Basis der vergleichbaren Modelpolymere und der ermittelten Chromophor-Gehalte.; e) Relativ zur Chromophor-Einwaage.

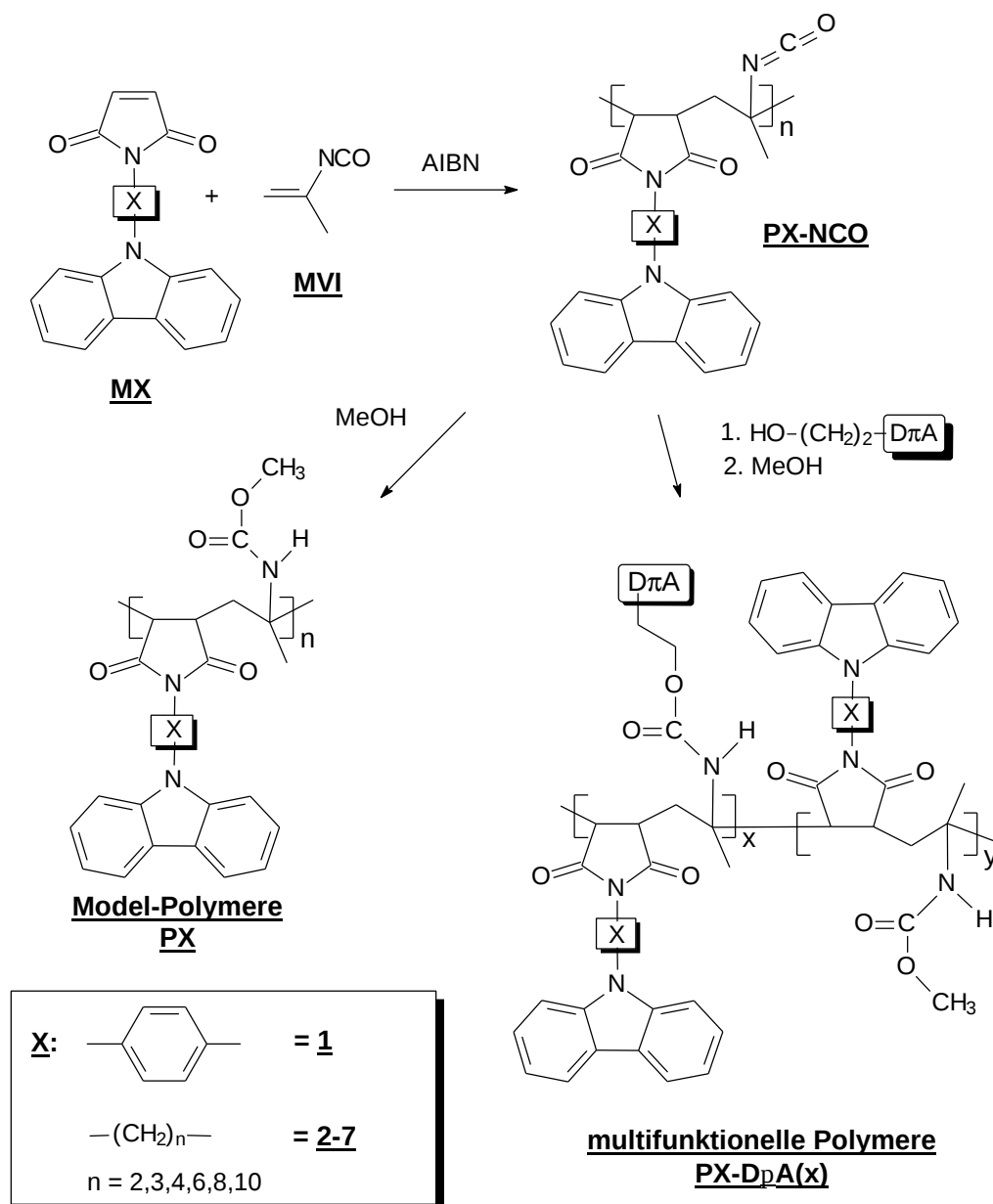
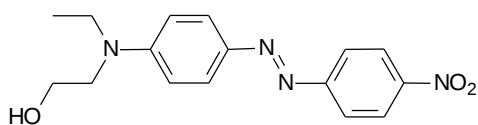
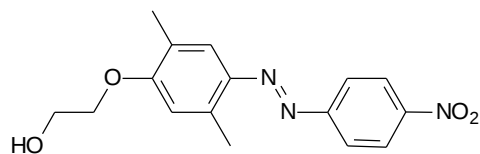
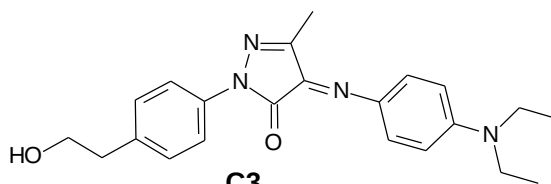
**DpA:****DR****DMNPAPPE**

Abbildung 2.13

Synthese-Schema des Reaktiv-Polymer-Konzeptes.

2.1.5.1 Model-Polymere

2.1.5.1.1 Infrarot-Spektroskopie

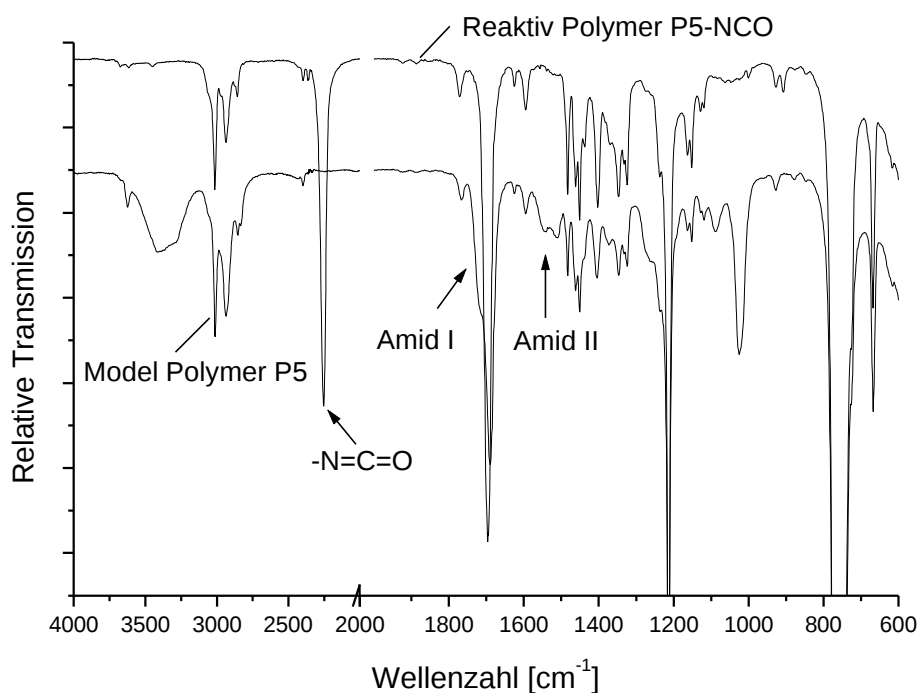


Abbildung 2.14

IR-Spektrum des Model-Polymeren P5 in Chloroform-Lösung und des Reaktiv-Polymeren P5-NCO in Chloroform/Methanol-Lösung.

Diese Umsetzungen der Reaktiv-Polymeren lassen sich anhand der Isocyanat-Streck-Schwingung bei 2260cm⁻¹ verfolgen. Dies ist am Beispiel der Umsetzung des Polymeren P5-NCO mit Methanol zum Model-Polymeren P5 in Abbildung 2.14 verdeutlicht. Bei vollständiger Umsetzung ist keine Isocyanat-Bande mehr detektierbar und die starke Carbonyl-Bande der Maleinimide bei 1710cm⁻¹ (asymmetrische Streck-Schwingung) verbreitert sich durch die zusätzlichen Carbonyl-Gruppen der entstandenen Urethan-Funktionen (Amid I-Bande, 1740-1690cm⁻¹). Des weiteren findet sich ein schwaches Signal der Amid II-Bande der Urethan-Gruppe bei 1530cm⁻¹. Die Banden der Urethan-Protonen bei 3450-3250cm⁻¹ werden durch überschüssiges Methanol verdeckt.

2.1.5.1.2 Größenausschluss-Chromatographie

Die Peak-Molekular-Gewichte M_p der Model-Polymere liegen zwischen 20kg/mol und 203kg/mol. Die Uneinheitlichkeiten der radikalisch copolymerisierten Systeme liegen zwischen 2,1 und 2,6. Copolymer P1 mit dem Phenyl-Spacer besitzt jedoch eine sehr große Uneinheitlichkeit von 3,7.

Der Zusammenhang zwischen der Art der Spacer-Gruppen und der Molekular-Gewichte stimmt mit den Ergebnissen für die Polymerisations-Ausbeuten überein. Model-Polymere mit kurzen Alkyl-Spacer (Ethyl-Gruppen in P2 und Butylen-Gruppen P4) und der Phenyl-Spacer in P1 führen zu geringen Molekular-Gewichten zwischen 20kg/mol und 31kg/mol. Längere Alkyl-Spacer, (Hexyl-Gruppen in P5, Oktyl-Gruppen in P6 und Dodecyl-Gruppen in P7) weisen dagegen wesentlich höhere Molekulargewichte (76-203kg/mol) auf. Der Propyl-Spacer in P3, als einziger Alkyl-Spacer mit nicht-geradzahlgiger Anzahl an Methylen-Gruppen, bildet mit einem Molekulargewicht von 169kg/mol hierbei eine Ausnahme. Dies lässt sich ebenfalls auf den Odd-Even-Effekt zurückführen (siehe Kapitel 2.1.3). Die GPC-Ergebnisse, welche mit Polystyrol als Standard durchgeführt wurden, zeigen in Lichtstreu-Experimenten, welche Absolut-Werte für die Molekulargewichte ergeben, keine großen Differenzen. Die Absolut-Werte der Molekulargewichte im Gewichtsmittel M_w liegen 6% bis 10% über den mittels Polystyrol ermittelten Werten, ohne dass eine Abhängigkeit von den Spacer-Längen erkennbar ist.

2.1.5.1.3 Differential-Kalorimetrie

Alle Model-Polymere sind amorph und weisen einen Glaspunkt auf. Die T_g 's weisen eine starke Abhängigkeit von der Art der Spacer-Gruppen auf (siehe Abbildung 2.15). Mit steigender Kettenlänge der Alkyl-Spacer sinkt der Umwandlungs-Punkt nahezu linear von 182°C für Polymere mit der Ethyl -Gruppe (P2) auf 60°C für Polymer mit Decyl-Spacer (P7). Polymere mit den rigiden Phenyl-Spacern besitzen den höchsten T_g mit 194°C. Die Glastemperaturen resultieren aus dem Zusammenwirken mehrerer struktureller Effekte. Maleinimid-Ringe reduzieren die freie Drehbarkeit entlang des

Polymer-Rückgrates. Die zusätzlichen Methylen-Gruppen am Polymer-Strang der Methylvinylisocyanat-Copolymere reduziert das freie Volumen des Materials im Vergleich zu den Vinylisocyanaten, welche geringe T_g 's aufweisen. Wasserstoff-Brücken zwischen den Imid-Sauerstoff-Atomen und den Urethan-Protonen tragen ebenfalls zur Erhöhung der Glaspunkte bei. Die Alkyl-Spacer hingegen fungieren als interne Weichmacher, welche die konformelle Steifigkeit des Polymer-Rückgrates mit steigender Kettenlänge stärker kompensieren können. Eine Auswirkung des Odd-Even-Effektes des Polymers P3 auf den Glaspunkt lässt sich nicht erkennen.

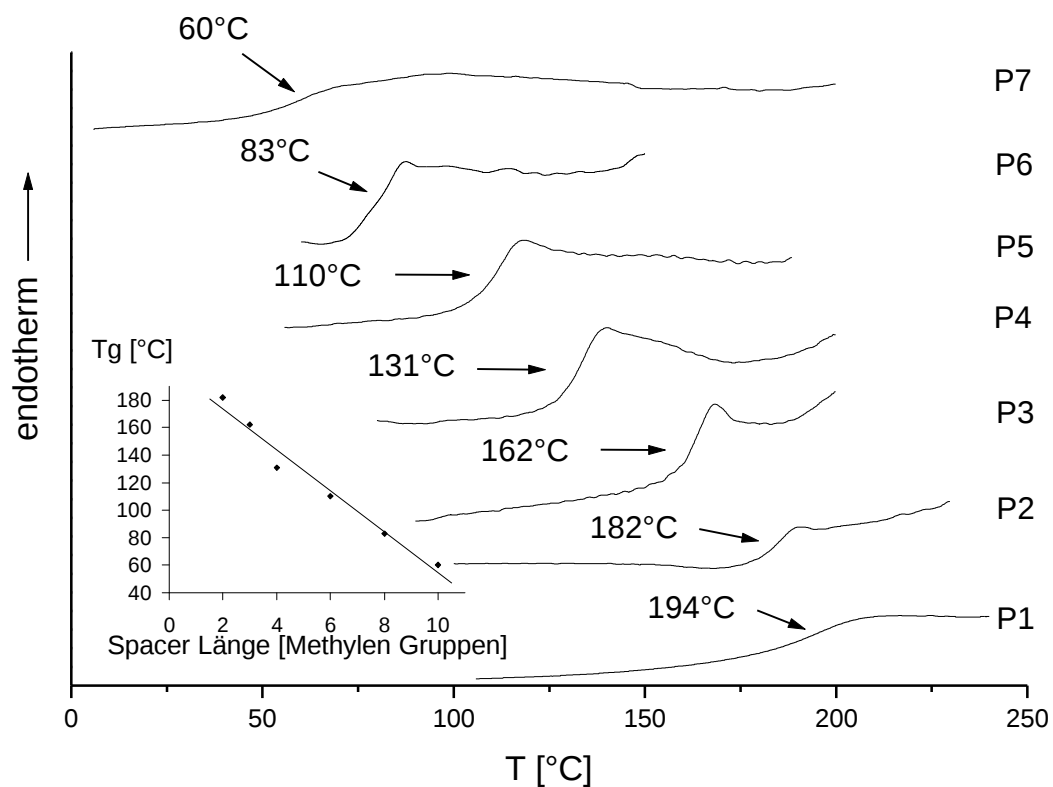


Abbildung 2.15

DSC-Messungen der Model-Polymere P1 bis P7 gemessen mit 10K/min.

2.1.5.1.4 UV/VIS-Spektroskopie

Die UV/VIS-Absorption der unsubstituierten Model-Polymere wird durch die Banden des Carbazols dominiert, welche unterhalb von 350nm, mit Maxima bei 330nm und 345nm, detektiert werden.

2.1.5.1.5 Cyclo-Voltammetrie

Die Cyclo-Voltammetrie wurde dazu verwendet, Redox-Potentiale der Model-Polymere in Lösung zu ermitteln. Als Lösungsmittel dienten Acetonitril und Dichlormethan. Die verwendete Mess-Zelle benutzte einen Drei-Elektroden-Aufbau mit Ag/AgCl-Referenz-, Graphit-Arbeits- und Platin-Gegen-Elektroden. Alle Messungen wurden mittels Ferrocen auf die Standard-Wasserstoff-Elektrode geeicht. Die Untersuchungen fanden nicht unter Standard-Bedingungen statt (verwendete Konzentrationen ca. 10^{-3} mmol/l).

N-Substituierte Carbazolyl-Radikal-Kationen können in der 3- bzw. 6-Position durch Rekombination koppeln (siehe Abbildung 2.16)⁷².

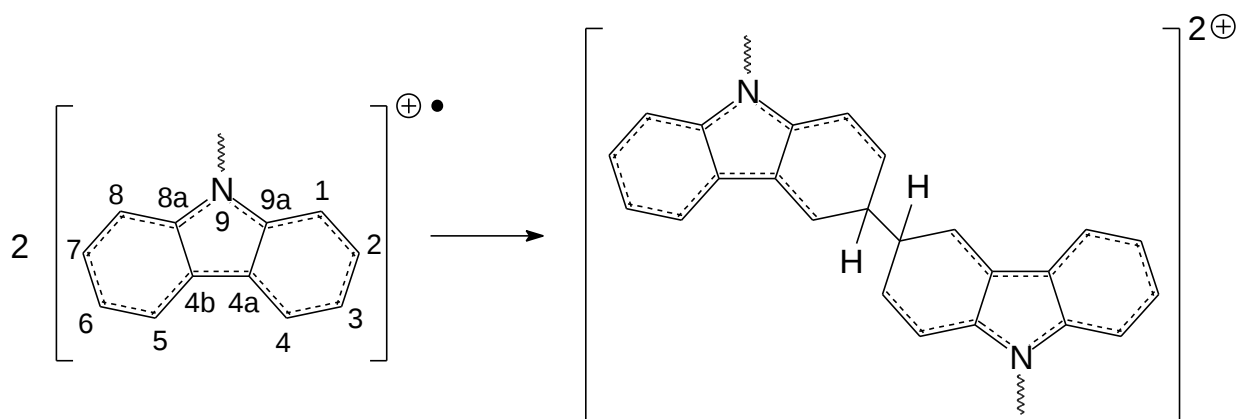


Abbildung 2.16

Schema der Kupplung von N-substituierten Carbazolyl-Radikal-Kationen.

Bei der Cyclo-Voltammetrie treten hohe Konzentrationen von Radikal-Kationen an der Arbeits-Elektrode auf, so dass hier Kupplungen stark begünstigt werden. Im Fall des N-Ethylcarbazols (siehe Abbildung 2.17) findet man im ersten, anodischen Scan

des Cyclo-Voltammograms zwar ein Oxidations-Potential der Carbazol-Verbindung oberhalb von 1,1V (Lit.: 1.12V⁷³). In der anschließenden Reduktion des Kathions findet sich dann jedoch ausschließlich das Potential des dimeren Kupplungs-Produktes bei 0,8V. Es findet hier also ein reversibler Elektronen-Übertrag, gefolgt von einer quantitativen, irreversiblen Reaktion, statt (E_rC_i-Mechanismus) statt. Wiederholte Scans ergeben identische Ergebnisse. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Kopplungs-Produkte im Lösungsmittel löslich bleiben und von der Arbeit-Elektrode abdiffundieren. Auf Grund der geringen Umsätzen an der Elektrode ist die Konzentration der Dimeren gegenüber dem N-Ethylcarbazol nach wenigen Mess-Zyklen jedoch vernachlässig bar.

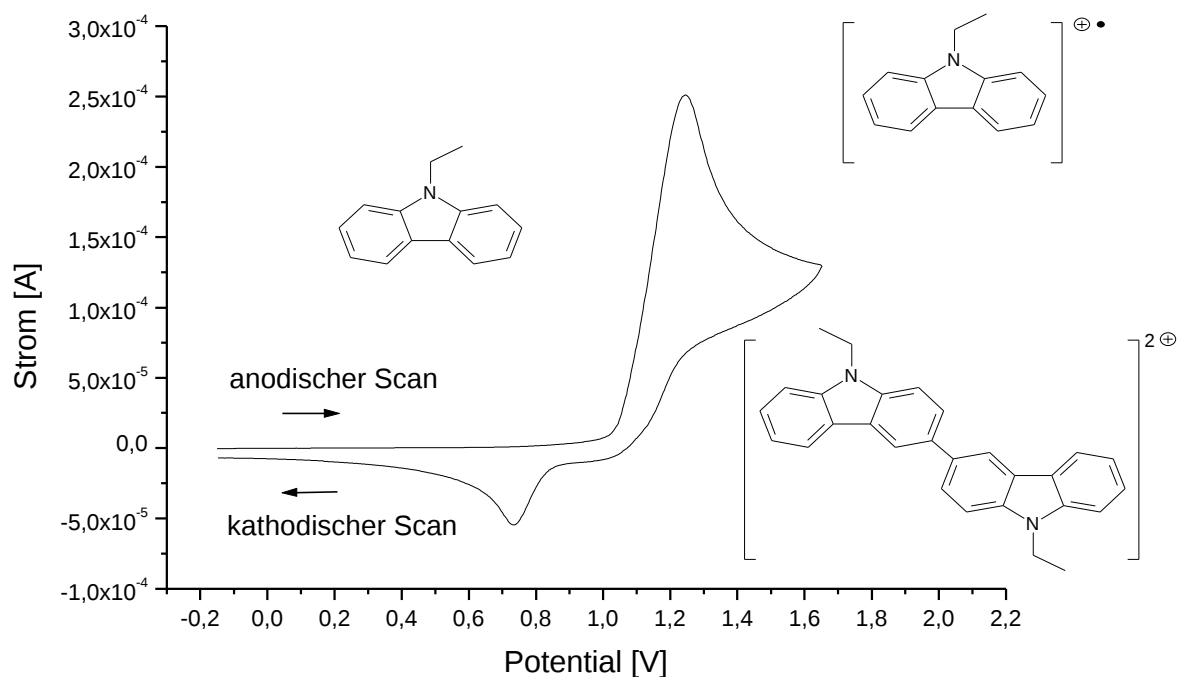


Abbildung 2.17

Cyclo-Voltammogram von N-Ethylcarbazol.

Das Polymer P2 zeigt breitere Signale als das niedermolekulare N-Ethylcarbazol (siehe Abbildung 2.18). Der Grund hierfür ist eine verlangsamte Kinetik, bedingt durch das höhere Molekul-Gewicht der polymeren Verbindungen. Die beobachteten Oxidations-Prozesse sind deshalb, bei der verwendeten Scan-Geschwindigkeit (100mV/s), quasi-reversibel. Für die Carbazol-Einheiten des Polymeren P2 erkennt

man im ersten, anodischen Scan ein vergleichbares Oxidations-Potential, oberhalb von 1,1V, wie für N-Ethylcarbazol. Im darauf folgenden kathodischen Scan findet sich dann sowohl der quasi-reversible Reduktions-Peak, als auch ein Potential unterhalb 0,8V welches der Bildung von Dimeren zugeordnet wird. Diese Zuordnung kann durch Wiederholung der Scans gestützt werden. Im 2. und 3. Scan finden sich zunehmende Ströme für das Kupplungs-Produkt, die mit jeder Scan-Wiederholung an Intensität gegenüber den Carbazolyl-Strömen gewinnen. Während der Messung bildet sich ein Film auf der Arbeits-Elektrode. Dieser ist auch verantwortlich für die konzentrations-bedingte Zunahme der Ströme bei wiederholten Scans.

Alle Model-Polymere wurden mit der gleichen Scan-Geschwindigkeit untersucht und weisen vergleichbare Kupplungs-Reaktionen, mit Oxidations-Potentialen für die Kupplungs-Produkte zwischen 0,7V und 1V, auf. In untersuchten Mess-Bereichen finden sich keine Oxidations-Potentiale für weitere funktionellen Gruppen des Polymer-Rückgrates (Maleinimid-, Urethan-Gruppen).

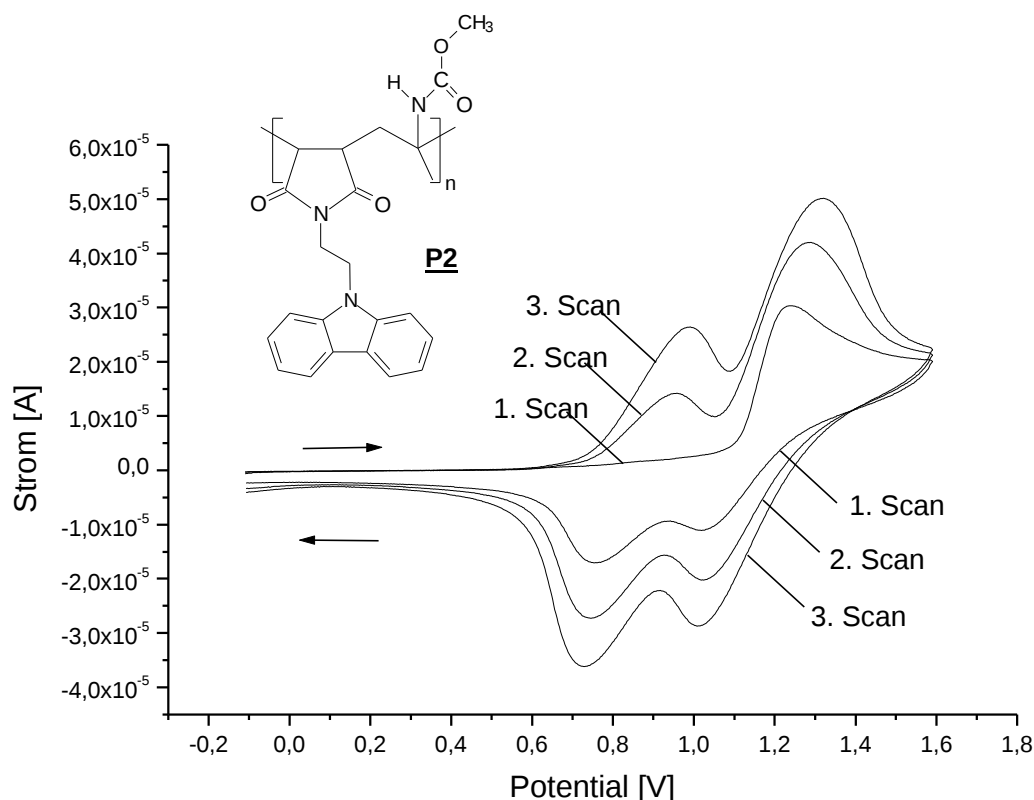


Abbildung 2.18

Cyclo-Voltammogram von Model-Polymer P2.

Der Vergleich der Oxidations-Potentiale der Carbazol-Gruppen der unterschiedlichen Model-Polymere zeigt eine Abhängigkeit von der Spacer-Natur. Alkyl-Spacer mit drei und mehr Methylen-Einheiten zeigen Oxidations-Potentiale von 1,1V. Dies entspricht dem Potential des niedermolekularen N-Ethyl-Carbazols. Die Oxidations-Potentiale steigen jedoch in der Reihenfolge Propyl-, Ethyl- hin zur Phenyl-Gruppe auf 1,3V an (siehe Abbildung 2.19). Dies kann durch die Zunahme der elektronischen Kopplung der Elektronen-armen Maleinimid-Gruppe mit dem konjugierten Arylamin erklärt werden. Das π -System des Phenyl-Spacers erlaubt die stärkste Kopplung, wodurch die induktiven Effekte der Imid-Gruppe die Elektronen-Dichte im Carbazol-Substituenten herabsetzen und so dessen Oxidation zu höheren Potentialen verschieben. Während drei Methylen-Gruppen eine vollständige, elektronische Entkopplung ermöglichen, ist dies bei den Ethyl-Spacern noch nicht gewährleistet.

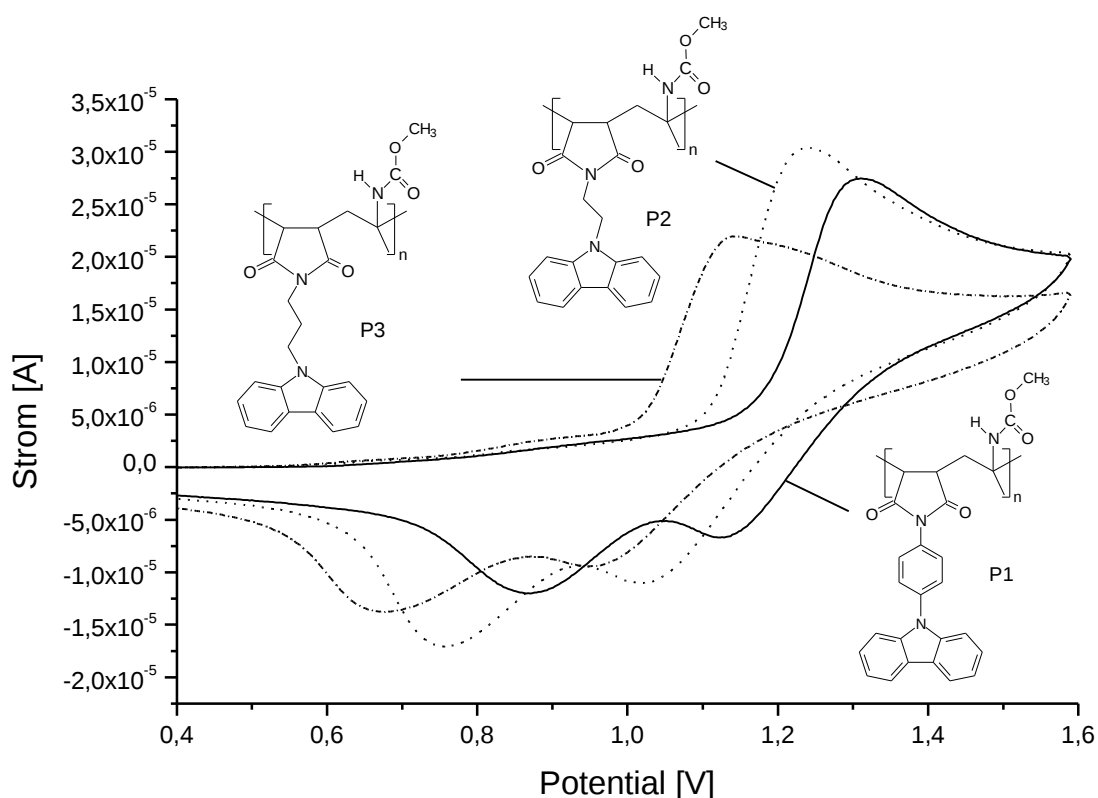


Abbildung 2.19

Cyclo-Voltammogramme der Model-Polymere P1, P2 und P3.

die Signale der benachbarten Ethyl-Gruppe mit einer leichten Hochfeld-Verschiebung detektiert werden. Durch die kovalente Anbindung über die Urethan-Gruppen verlieren die ursprünglichen Hydroxyethyl-Protonen, in der Nähe des steifen Polymer-Rückgrates, an Rotations-Freiheit und werden deshalb nicht mehr als diskrete Signale aufgelöst. Es sind keine Anzeichen von unreaktierten Chromophoren erkennbar, was durch die Ergebnisse der GPC gestützt wird. Die Verbreiterung der NMR-Signale lässt eine integrative Bestimmung der Chromophor-Gehalte aus den NMR-Spektren sehr ungenau werden. Exaktere Bestimmungen der Farbstoff-Gehalte sind durch quantitative UV/VIS-Spektroskopie möglich.

2.1.5.2.2 UV/VIS-Spektroskopie

Die UV-/VIS-Spektren der Farbstoff-substituierten, multifunktionellen Polymere sind in Abbildung 2.21 gezeigt.

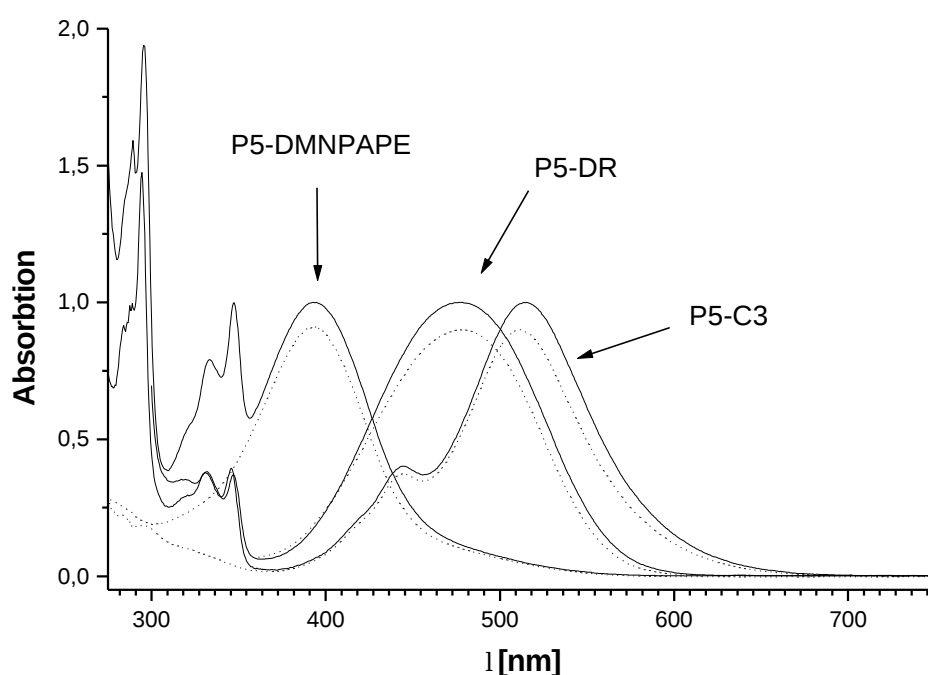


Abbildung 2.21

UV/VIS-Spektrum der multifunktionellen Polymere P5-DR, P5-DMNPAPe und P5-C3 sowie der niedermolekularen Farbstoffe DR, DMNPAPe und C3 in Chloroform. $\lambda_{\max}$ Polymer-gebundenen Chromophoren (durchgehende Linien) wurden auf 1, die der freien Farbstoffe (gepunktete Linien) auf 0,8, normalisiert.

Die Absorptions-Maxima der polymer-gebundenen Chromophoren verbleiben im Vergleich zu den niedermolekularen Farbstoffen nahezu unverändert ($\Delta\lambda_{\max} < 5\text{nm}$). Aus diesem Grund kann quantitative UV/VIS-Spektroskopie zur Bestimmung der Farbstoff-Gehalte der multifunktionellen Polymere verwendet werden. Absorptions-Maxima bei 330nm und 345nm können der Carbazol-Gruppe zugeordnet werden.

2.1.5.2.3 Größenausschluss-Chromatographie

Wechselwirkungen zwischen den Dipolmomenten der stark polaren Chromophoren-Seitengruppen begünstigen bei den multifunktionellen Polymeren die Aggregat-Bildungen in Lösung. GPC-Untersuchungen dieser Materialien werden dadurch zu höheren Molekulargewichten hin verfälscht und sind stark Konzentrations-abhängig. Aus diesem Grund werden die Molekulargewichte der multifunktionellen Polymere aus den Peak-Molekulargewichten der Model-Polymeren, welche aus den identischen Reaktiv-Polymeren dargestellt wurden, und den Substitutions-Graden der Farbstoffe berechnet. Mittels dieses „mathematischen Kunstgriffes“ lassen sich allerdings keine Angaben über die statistischen Eigenschaften der multifunktionellen Materialien nach der Farbstoff-Substitution erlangen.

2.1.5.2.4 Differential-Kalorimetrie

Die Tg's der multifunktionellen Polymere variieren, trotz Farbstoff-Substitution, nicht signifikant von denen der vergleichbaren Model-Polymeren ($\geq 2^\circ\text{C}$, siehe Abbildung 2.22). Dies kann dadurch erklärt werden, dass auch die Chromophoren ein konformell steifes, aromatisches Gerüst besitzen und lediglich die kurzen Ethyloxy-Spacer als Weichmacher fungieren können. Multifunktionelle Polymere mit Farbstoff-Gehalten bis 38 mol% sind amorph. Das Material P5-DR(44) weist allerdings neben einem Glaspunkt einen Schmelz-Peak bei ca. 150°C auf. Dies wird als Seitenketten-Kristallisation der Farbstoff-Substituenten interpretiert.

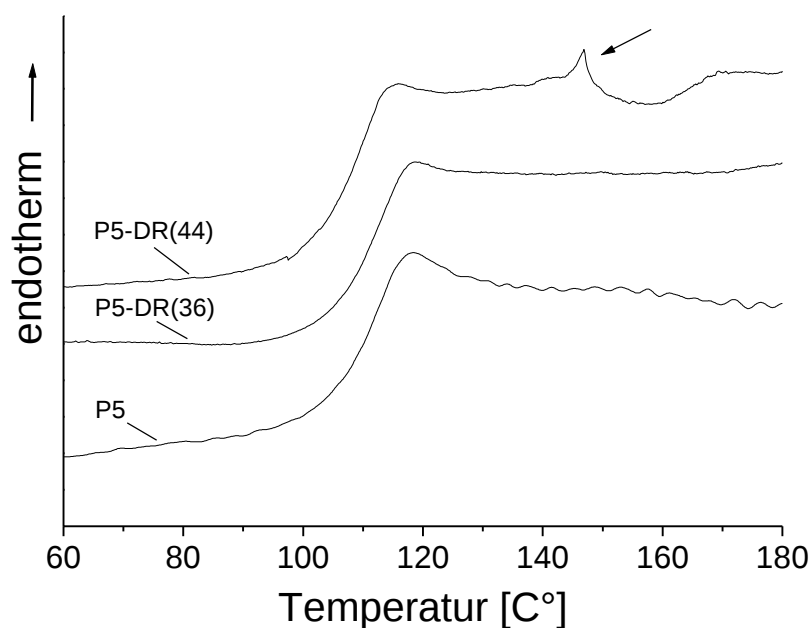
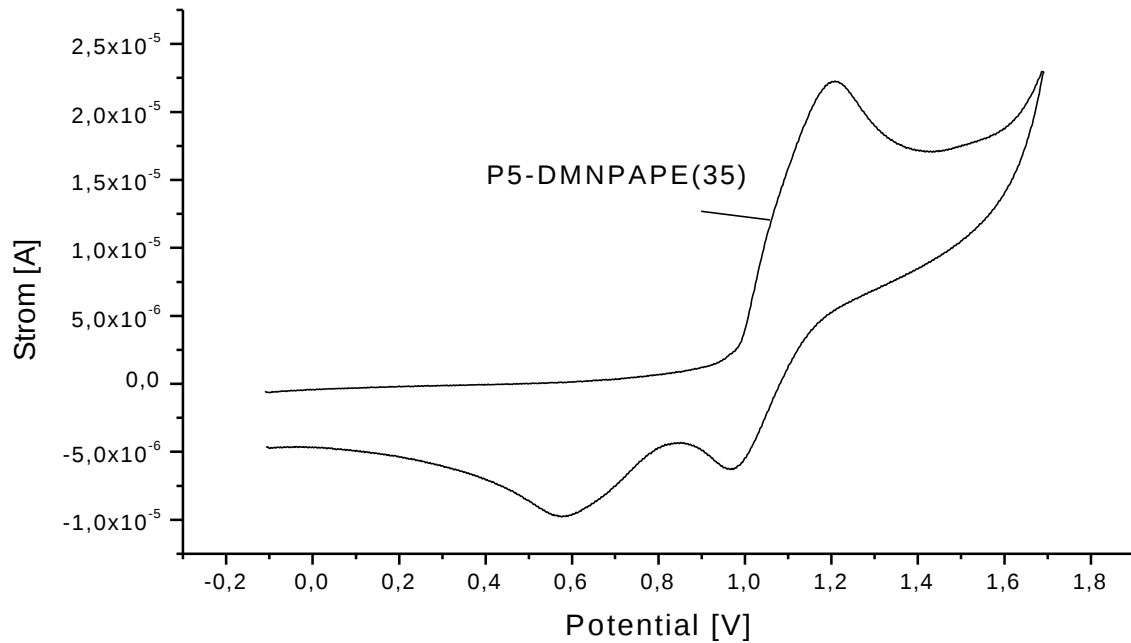


Abbildung 2.22

DSC-Heizkurven des Model-Polymeren P5, und der multifunktionellen Polymere P5-DR(38) und P5-DR(44).

2.1.5.2.5 Cyclo-Voltammetrie

In Abbildung (Abbildung 2.23) ist das Cyclo-Voltammogramm des Hexyl-gespacerten, Polymere mit 35mol% DMNPAPE (P5-DMNPAPE(35)) stellvertretend für alle multifunktionellen Polymere gezeigt. Die Oxidations-Potentiale der Farbstoff-substituierten Polymeren sind gegenüber dem Model-Polymer leicht verbreitert, weisen jedoch die gleichen Potentiale wie die vergleichbaren Model-Polymere auf. Es werden kein zusätzlichen Potentiale nach der Farbstoff-Substitution, durch DR oder DMNPAPE, gemessen. Der Anstieg des Stromes am Wendepunkt der Messungen, bei 1,7V, ist auf die beginnende Zersetzung des Lösungsmittels (Dichlormethan) zurückzuführen.

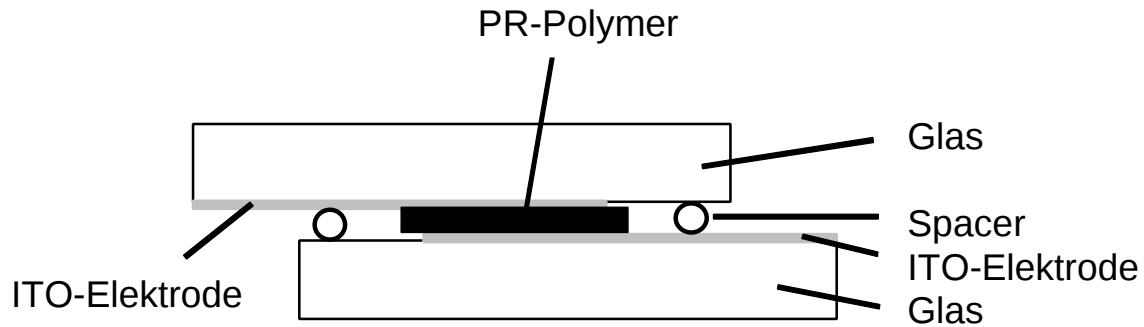
**Abbildung 2.23**

Cyclo-Voltammogramm des multifunktionellen Polymeren P5-DMNPAPE(35).

2.1.6 Photorefraktive Charakterisierungen^{VI}

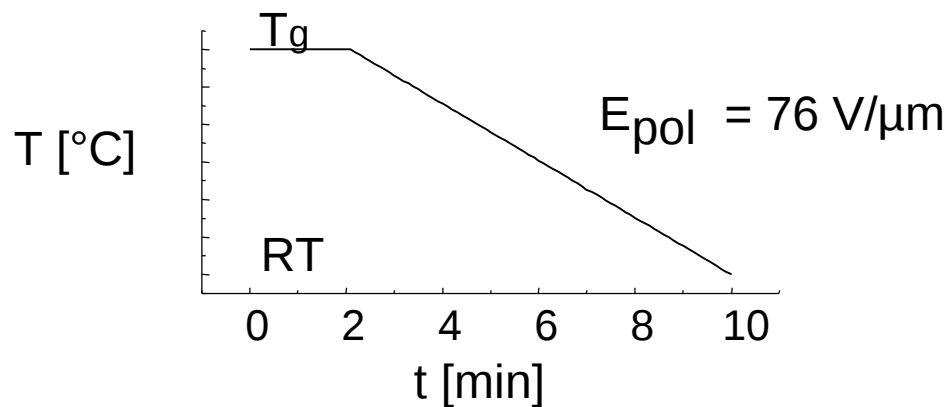
Zur Untersuchung der PR-Eigenschaften benötigt man Mess-Methoden, die Aufschluss über das optische Verhalten eines Materials gegenüber Laserbestrahlung in einem elektrischen Feld ermöglichen. Zwei Methoden mit ähnlichem Versuchsaufbau finden hierbei Verwendung. Die Zweistrahl-Kopplung (two-beam coupling, 2BC) und die Vier-Strahl-Mischung (four-wave mixing, FWM). Abbildung 2.24 skizziert den Aufbau einer Messzelle für PR-Untersuchungen. Das PR-Material wird zwischen zwei Glasplatten gepresst, welche auf der Proben-Seite mit Indium Zinnoxid (ITO) beschichtet sind. ITO fungiert als transparente Elektrode, über die ein elektrisches Feld angelegt werden kann. Die Schichtdicke der PR-Probe kann durch Spacer eingestellt werden. In den durchgeführten Versuchen wurden Abstände von 105µm verwendet.

^{VI} Die Untersuchungen der photorefraktiven Eigenschaften wurden von Prof. Dr. Klaus Meerholz und Erwin Mecher and der LMU München durchgeführt.

**Abbildung 2.24**

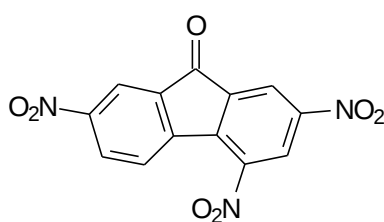
Aufbau einer Messzelle für PR-Untersuchungen.

Die Messzellen werden durch Schmelz-Pressen hergestellt. Hierfür erhitzt man das PR-Komposit aus multifunktionellen Polymer und Photoinitiator über den T_g des Materials und presst es Blasen-frei zwischen die ITO-beschichteten Glasplatten. Zur Polung der isotrop im Material orientierten Chromophoren werden die Proben erneut auf T_g erhitzt und ein Feld von $76\text{V}/\mu\text{m}$ angelegt. Abbildung 2.25 skizziert den zeitlichen Ablauf des verwendeten Polungs-Prozesses.

**Abbildung 2.25**

Skizze des zeitlichen Verlaufes des Polungs-Prozesses.

Als Photo-Sensibilisator wird den multifunktionellen Polymeren ein Gewichts-Prozent Trinitrofluorenon (TNF, siehe Abbildung 2.26) zugemischt.



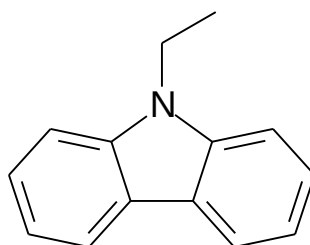
TNF

Abbildung 2.26

Struktur des Photo-Initiators 2,4,7-Trinitro-9-fluorenol (TNF).

Die verwendeten Laser besaßen eine Wellenlänge von 633nm. Während der Messungen wurde ein äußeres Feld bis zu 95V/ μ m angelegt.

In einem ersten Mess-Versuch wurde das DR-haltige Polymer P5-DR(19), mit einem T_g von 110°C untersucht. Hierbei erwies sich die Präparation der Mess-Zelle als schwierig. Während der Abkühlung der schmelz-gepressten Proben traten Risse im Material auf. Diese lassen sich auf mechanischen Stress während der Abkühlung zurückführen. Durch Zumischung von 10gew% an N-Ethylcarbazol (ECZ, siehe Abbildung 2.27), als Weichmacher, konnte dieses Problem behoben werden. Die Konzentration des Farbstoffes in der Probe wird hierdurch jedoch um 10% (11% inklusive des Photo-Sensibilisators) reduziert. ECZ kann zusätzlich auch als Ladungsleiter fungieren. Der Glaspunkt des Materials erniedrigt sich durch den Weichmacher auf 79°C.



ECZ

Abbildung 2.27

Struktur des Weichmachers N-Ethylcarbazol.

Tabelle 5

Zusammensetzung und Eigenschaften der verwendeten Komposite für die Präparation von PR-Messzellen.

Polymer	Spacer	D π A-Gehalt [gew%]	ECZ-Anteil [gew%]	Komposit-T _g [°C]
P5-DR(10)	Hexyl	5,3	10	79
P5-DR(19)	Hexyl	9,8	10	79
P5-DR(38)	Hexyl	18,7	10	79
P5-DR(44)	Hexyl	20,5	10	79
P6-DR(17)	Oktyl	9,5	0	83
P5-DMNPAPE(35)	Hexyl	16,9	10	79

In Tabelle 5 werden die Eigenschaften der verwendeten Komposite zusammengefasst.

Den Polymeren mit Hexyl-Spacern wurden jeweils 10gew% ECZ und 1gew% TNF beigemischt. Dadurch sinkt der Glaspunkt des Komposite auf 79°C ab. Der Oktyl-Spacer enthaltende Polymer P6 besitzt einen Glaspunkt von 83°C, so dass hier auf den Weichmacher verzichtet wurde.

Während in die Bezeichnung der einzelnen Polymere der Farbstoff-Gehalt in mol% einfließt, sind in Tabelle 5 die Gewichts-Anteile der Chromophoren in den Kompositen aufgeführt.

Die Präparation des Polymers mit 20,5gew% DR (P5-DR(44)) scheiterte an der Sprödigkeit des Materials, die auch durch 10gew% des Weichmachers N-Ethylcarbazol nicht nivelliert werden konnte. Als Ursache hierfür wird die Kristallisation der Seiten-Ketten-Chromophoren, wie sie in der DSC beobachtet wurde (siehe Kap. 2.1.5.2.4), angenommen.

Die präparierten Mess-Zellen können für beide Mess-Methoden, die Zwei-Strahl-Kupplung und die Vier-Strahl-Mischung, verwendet werden.

Im Folgenden werden die beiden Mess-Verfahren erläutert bevor anschließend die Diskussion der Mess-Ergebnisse folgt.

2.1.6.1 Zwei-Strahl-Kopplungs-Experiment

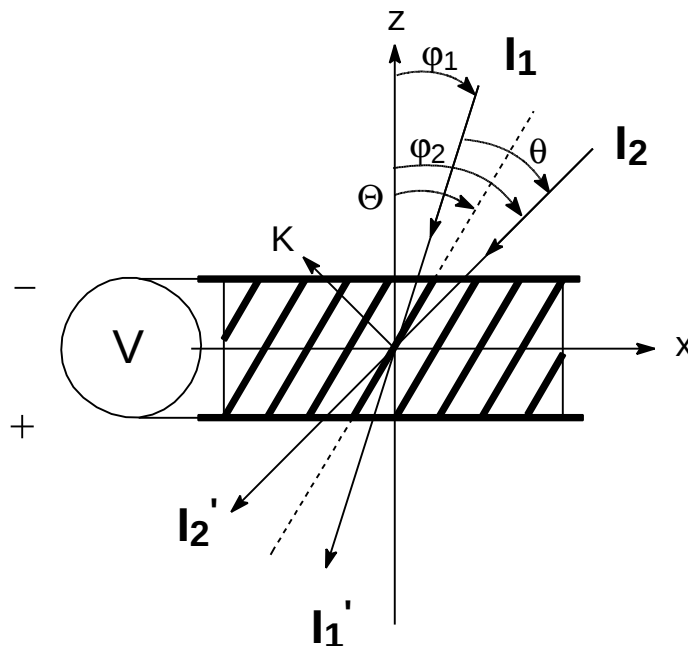


Abbildung 2.28

Skizze des Zweistrahl-experiments mit den Laser-Strahlen der anfänglichen Intensitäten $I_{1/2}$, den resultierenden Intensitäten $I_{1/2}'$, den Winkel-Beziehungen $\theta = \varphi_1 - \varphi_2$ und Θ , sowie dem Vektor des Raum-Ladungs-Feldes K .

Bei der Zwei-Strahl-Kopplung werden zwei kohärente Laser in der PR-Probe gekreuzt. Beiden Strahlen sind um einen Winkel $\theta = \varphi_1 - \varphi_2$ gegeneinander verkippt. Die Winkelhalbierende zwischen diesen beiden Strahlen besitzt eine Neigung Θ gegenüber der z-Achse der Messzelle. Dadurch erhält auch der Vektor des entstehenden Raum-Ladungs-Feldes K eine Neigung gegenüber der z-Achse und somit eine Komponente entlang des externen E-Feldes (siehe Abbildung 2.28). Dies ist notwendig, um die Drift der Ladungsträger zu unterstützen (siehe auch Kapitel 1.1.3.2 Ladungstransport). Die beiden interferierenden Laser-Strahlen werden zum Teil am, in der Probe entstehenden, holographischen Gitter gebrochen. Dabei kann es zu Veränderungen der Intensitäten beider Strahlen kommen. Drei mögliche Beobachtungen können hierbei gemacht werden: 1. Die Intensität der Strahlen verändert sich nicht. Dies indiziert, sofern eine Änderung des Brechungs-Indexes in der Probe vorliegt, Brechungs-Index Modulationen, die in Phase zum eingestrahnten Beleuchtungs-Gitter statt finden (siehe Abbildung 1.1a). Dies kann beispielsweise

durch cis-trans-Isomerisierungen der Azo-Chromophoren hervorgerufen werden. 2. Die Intensität beider Strahlen nimmt gleichmäßig ab. Dies resultiert aus Absorptions-Verlusten der Strahlung in der Probe. 3. Es kommt zur asymmetrischen Veränderung der Intensitäten beider Laser-Strahlen. Ein Strahl gewinnt an Energie, während der andere ebensoviel verliert. Dieser Energie-Transfer wird nur in Systemen beobachtet, in denen sich der Brechungs-Index Phasen-verschoben zur Intensitäts-Verteilung der eingestrahlten, interferierenden Laser in der Probe verändert (siehe Abbildung 1.1b). Dies ist ein Beweis für die PR-Aktivität eines Materials. Durch Vergleich der Intensitäten der beiden Laser vor ($I_{1/2}$) und nach ($I'_{1/2}$) der Probe kann ein Energie-Transfer-Koeffizient oder Gewinn-(gain) Faktor Γ ermittelt werden. Γ ist gegeben durch:

$$\Gamma = \frac{1}{d} \left(\cos j_1 \ln \left(\frac{I'_1}{I_1} \right) - \cos j_2 \ln \left(\frac{I'_2}{I_2} \right) \right) \quad \text{Gleichung 2.3}$$

wobei d die Schichtdicke der Probe und die Winkel $\phi_{1/2}$ der Laser zur z-Achse sind. Γ besitzt die Dimension cm^{-1} vergleichbar dem Absorptions-Koeffizienten α . Ein externer Gewinnfaktor Γ_{net} (net gain) kann nur beobachtet werden, wenn $\Gamma - \alpha > 0$, also Γ größer als der Absorptions-Koeffizient des Materials bei der untersuchten Wellenlänge ist.

Alle Messungen wurden zeitabhängig durchgeführt, so dass Aussagen über die Dynamik der PR-Effekte möglich sind. Die ermittelten Daten lassen sich am besten durch eine bi-exponentielle Funktion (Gleichung 2.4) annähern:

$$\frac{\Gamma(t)}{\Gamma_{\text{max}}} = 1 - A_1 \exp\left(-\frac{t}{t_1}\right) - A_2 \exp\left(-\frac{t}{t_2}\right) \quad \text{Gleichung 2.4}$$

Γ_{max} ist hierbei der maximale Transfer-Koeffizient im Ruhe-Zustand, $A_{1,2}$ die Gewichtungsfaktoren der beiden exponentiellen Prozesse mit den Ansprech-Zeiten $\tau_{1,2}$. Die bi-exponentielle Näherung trägt dem Vorliegen von zwei Prozessen mit unterschiedlichen Ansprech-Zeiten Rechnung. Diese Näherung ist rein phänomenologisch und kann nur bedingt physikalischen Prozessen zugeordnet werden.

2.1.6.2 Vier-Strahl-Mischungs-Experiment

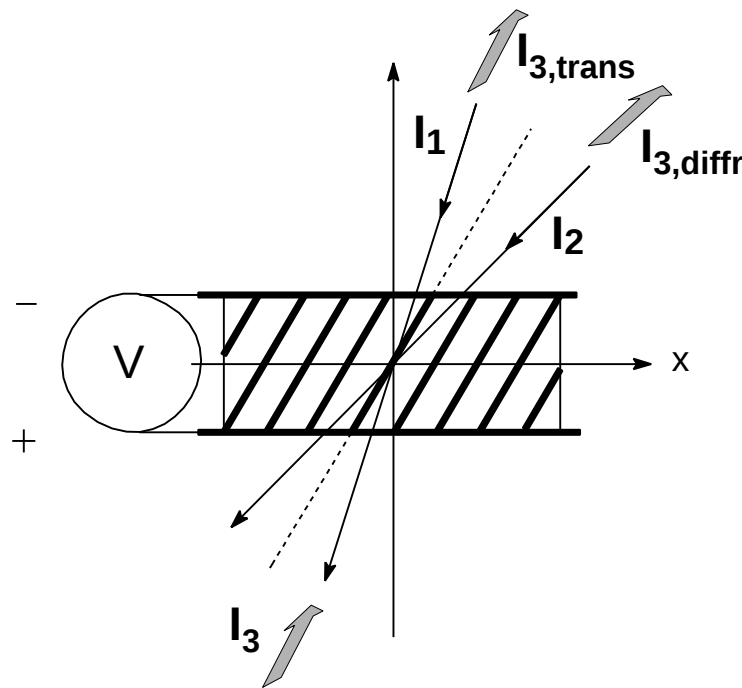


Abbildung 2.29

Skizze der Geometrie des Vier-Strahl-Mischungs-Experimentes mit den Schreib-Strahlen $I_{1,2}$ und dem Lese-Strahl I_3 , welcher an der Probe in den transmittierten Strahl $I_{3,trans}$ und den gebeugten Strahl $I_{3,diffr}$ aufgespalten wird.

Die Präparation der Proben ist für Zweistrahl-Kopplungs- und Vierstrahl-Mischungs-Experimente identisch. Proben müssen nur einmal präpariert werden und können für beide Experimente verwendet werden. Die Vier-Strahl-Mischungs-Experimente verwenden einen ähnlichen Aufbau wie die Zwei-Strahl-Kopplungs-Experimente. Das Brechungs-Index-Gitter wird ebenfalls durch zwei kohärente, interferierende Laser erzeugt. Im Vier-Strahl-Experiment wird jedoch ein 3. Laser, der Lese-Strahl, mit geringerer Intensität entgegen der Richtung eines der beiden Schreib-Strahlen I_1 oder I_2 in die Probe eingestrahlt. Dieser Lese-Strahl wird teilweise am Gitter der Probe gebeugt und man erhält so einen 4. Strahl $I_{3,diffr}$ (siehe Abbildung 2.29). Die Intensität des gebeugten, vierten Strahls wird durch einen Detektor ermittelt. In den durchgeführten Experimenten wurden s-polarisierte Schreib-Strahlen und p-polarisierte Lese-Strahlen verwendet, wodurch cis-trans-Isomerisierungen der Azo-Chromophoren die Mess-Ergebnisse nur minimal beeinflussen können. Die Beugungseffizienz η ergibt sich als:

$$h = \frac{I_{3,diffr}}{I_{3,diffr} + I_{3,trans}}$$

Gleichung 2.5

Aus der Messung der Beugungs-Effizienz η lassen sich die Änderung des Brechungs-Indexes Δn des PR-Gitters abschätzen¹⁰.

Analog zu den Ergebnissen des 2BC in Kapitel 2.1.6.1 finden sich zwei Ansprechzeiten mit unterschiedlichen Gewichtungen am Gesamt-Effekt. Die Ergebnisse werden hier ebenfalls durch eine bi-exponentielle Funktion (Gleichung 2.6) angenähert:

$$\frac{h(t)}{h_{\max}} = 1 - A_1 \exp\left(-\frac{t}{t_1}\right) - A_2 \exp\left(-\frac{t}{t_2}\right)$$

Gleichung 2.6

$\eta_{\max}$ steht hierbei für die maximale Beugungs-Effizienz im Ruhe-Zustand und $A_{1,2}$ die Gewichtungs-Faktoren der beiden exponentiellen Prozesse mit den Ansprech-Zeiten $\tau_{1,2}$. Diese Näherung ist rein phänomenologisch und kann nur bedingt physikalischen Prozessen zugeordnet werden.

2.1.6.3 Diskussion der Messergebnisse

Alle Messungen wurden, ohne nennenswerte Änderungen der Mess-Ergebnisse, 20 mal mit integrierten Löschungen (=einheitliche Bestrahlung für 1h bei angelegtem Feld) wiederholt. Die Proben besitzen hohe Langzeit-Stabilitäten der Polung und zeigen auch nach über einem Jahr keine Zeichen von Phasen-Trennungen (Trübungen).

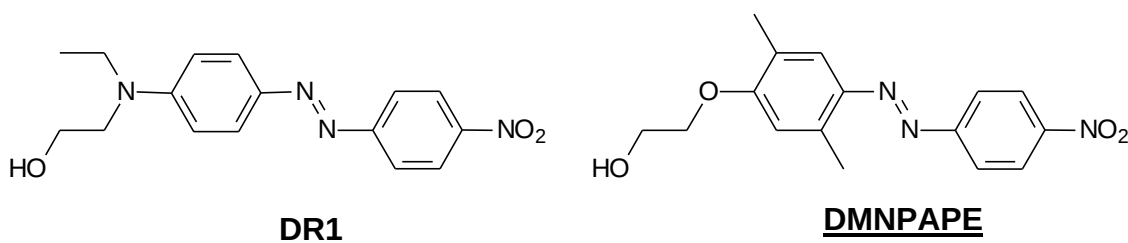
Drei Komposite, welche die Polymere P5-DR(19), P6-DR(17) und P5-DR(38) enthalten, zeigen PR-Effekte. Für P5-DR(10) und das DMNPAPE-haltige Polymer P5-DMPNPAPE(35) konnten keine PR-Effekte gemessen werden, die sich signifikant vom Grund-Rauschen der Messungen abheben (siehe Tabelle 6).

Tabelle 6

Zusammenfassung der Zwei-Strahl-Kopplungs- und Vier-Strahl-Mischungs-Experimente.

Polymer	A ₁ [%]	A ₂ [%]	τ ₁ [s]	τ ₂ [s]	α ₆₃₃ [cm ⁻¹]	Γ[cm ⁻¹]	η[%]	Δn [10 ⁻⁴]
P5-DR(10)	nicht detektierbar							
P5-DR(19)	77	23	0,10	1,5	226	-7	4,3	3,7
P6-DR(17)	85	15	1,20	10	198	-3	1,3	2,1
P5-DR(38)	70	30	0,40	12	347	-9	19,3	7,5
P5-DMNPAPE(35)	nicht detektierbar							

Im Falle von P5-DR(10) wird dies durch den zu geringen Farbstoff-Gehalt von 5,3gew% erklärt. P5-DMNPAPE(35), welches mit 16,9gew% mehr als den dreifachen Farbstoff-Gehalt aufweist, überrascht ebenfalls mit fehlenden PR-Signalen. Dies kann durch eine Gütebetrachtung der beiden Chromophoren erklärt werden (vergleiche hierzu Gleichung 1.9, Kapitel 1.1.4). In Systemen, in welchen überwiegend der Pockels-Effekt auftritt, ist die Leistungsfähigkeit der NLO-Chromophore, bei der Wellenlänge des verwendeten Lasers ($\lambda=633\text{nm}$), proportional zum Produkt des Dipolmomentes des Farbstoffes im Grundzustand μ_g und der ersten Hyperpolarisierbarkeit der untersuchten Wellenlänge β_{633} . Der Vergleich der elektrooptischen Kennwerte beider NLO-Farbstoffe (DR: $\mu_g=10\text{D}$, $\beta_{633}=43\times 10^{-30}\text{esu}^{\text{VII}}$ und DMNPAA, welches dem DMNPAPE sehr ähnlich ist (vergleiche hierzu Abbildung 1.10 und Abbildung 2.30) $\mu_g=6,5\text{D}$, $\beta_{633}=25\times 10^{-30}\text{esu}^{\text{VII}}$ zeigt deutlich geringere Werte für DMNPAPE.

**Abbildung 2.30**

Struktur der Chromophoren DR und DMNPAPE.

^{VII} Werte ermittelt durch E. Mecher und K. Meerholz.

In wiefern die sterisch anspruchsvollen Methylen-Gruppen des DMNPAPe am, dem rigiden Polymer-Strang zugewandten, Phenyl-Ring sich zusätzlich negativ auf den Polungs-Grad auswirken, konnte nicht verifiziert werden.

Beide Experimente, FWM und 2BC, wurden zeitaufgelöst ermittelt und durch bi-exponentielle Funktionen angenähert. Im Rahmen der Mess-Genauigkeit werden dabei identische Koeffizienten A_1/A_2 sowie Ansprechzeiten τ_1/τ_2 ermittelt. Man findet jeweils eine dominierende, schnellere Ansprechzeit τ_1 mit 70-85%iger Gewichtung und eine langsamere, untergeordnete Ansprechzeit τ_2 mit 15-30% Anteil am photorefraktiven Gesamt-Effekt.

τ_1 wird dem Pockels-Mechanismus zugeschrieben. Mit $\tau_1=100\text{ms}$ findet sich die schnellste Ansprechzeit im Komposit des Polymeren P5-DR(19). Dies sind gleichzeitig die schnellsten, Literatur-bekannten, multifunktionellen Polymer-Systeme, welche auf dem Pockels-Effekt basieren. P5-DR(38), welches den doppelten Gehalt an DR aufweist, besitzt mit $\tau_1=400\text{ms}$ eine deutlich geringere Ansprechzeit. Dies bestätigt Befunde, dass sich steigende Konzentrationen an Farbstoff-Dipolmomenten negativ auf die Ladungsträger-Beweglichkeiten im Material und damit auf die Kinetik des PR-Effektes ausüben. Der Gewichts-Anteil der Carbazolyl-Gruppen in beiden Polymeren differiert auf Grund der unterschiedlichen Farbstoff-Anteile lediglich um 2gew% (P5-DR(19) 33gew%, P5-DR(38) 31gew%) und wird durch die Zugabe von 10gew% ECZ im Komposit zusätzlich nivelliert. P6-DR(35) weist ebenfalls einen Carbazolyl-Anteil von 31gew% auf. Dem Polymer mit den Oktyl-Spacern fehlt allerdings der ECZ-Zusatz. Mit einer Ansprechzeit $\tau_1=1,2\text{s}$ zeigt P6-DR(35) eine deutlich langsameren Aufbau des PR-Effektes. Dies lässt sich durch eine verringerte Loch-Leitfähigkeit erklären, welche die Aufbau-Geschwindigkeit des Raum-Ladungs-Feldes und damit des gesamten PR-Effektes herabsetzt. Ähnliche Ergebnisse wurden auch von niedermolekularen Verbindungen berichtet⁷⁴.

Die Natur des Mechanismus, welcher τ_2 zu Grunde liegt ist spekulativ. Es scheint jedoch wahrscheinlich, dass es sich hierbei um einen Kerr-Effekt handelt, der im hoch T_g -Material stark unterdrückt wird. P5-DR(19) zeigt sich hier mit $\tau_2=1,5\text{s}$ ebenfalls als das schnellste Material, während P5-DR(38) und P6-DR(35) mit 10s-12s nahezu gleich schnell sind.

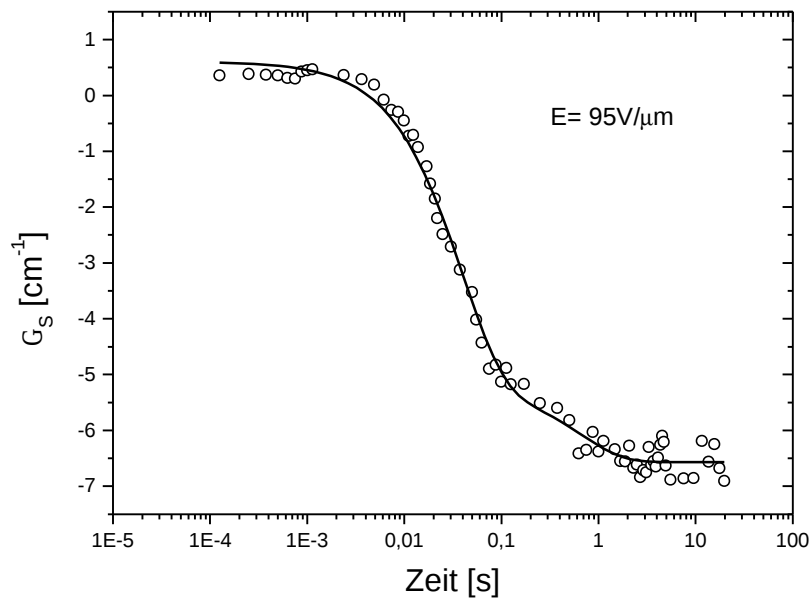


Abbildung 2.31

Messergebnisse (O) und bi-exponentielle Näherung (-) des zeitaufgelösten Zwei-Strahl-Experiments an P5-DR(19). Die Abbildung verwendet ein negatives Vorzeichen für Γ , welches sich durch den Mess-Aufbau ergibt.

Der Absorptions-Koeffizient der Proben bei 633nm α_{633} nimmt mit steigendem Farbstoff-Gehalt zu. Mit Werten zwischen 198cm^{-1} bis 347cm^{-1} übersteigen diese Werte der maximalen Energie-Transfer-Koeffizienten Γ , so dass keine externen Gewinnfaktoren Γ_{net} beobachtet werden. In Abbildung 2.31 sind, stellvertretend für alle 2BC-Experimente, die Ergebnisse des zeitaufgelösten Zwei-Strahl-Experiments an P5-DR(19) abgebildet. Die Abbildung verwendet ein negatives Vorzeichen für Γ , welches sich durch den Mess-Aufbau ergibt. Die Beobachtung von Transfer-Koeffizienten ist Beweis für die PR-Eigenschaften des Materialien.

Mit $\Gamma = -9\text{cm}^{-1}$ besitzt P5-DR(38) den höchsten Transfer-Koeffizienten. Dieser ist allerdings nur geringfügig größer als der von P5-DR(19) ($\Gamma = -7\text{cm}^{-1}$). P6-DR(17) weist mit $\Gamma = -3\text{cm}^{-1}$ den geringsten Transfer-Koeffizienten auf.

Abbildung 2.32 zeigt, stellvertretend für alle durchgeführten Vier-Strahl-Experimente, die Ergebnisse des zeitaufgelösten Vierstrahl-Mischungs-Experimentes an der Probe der ersten Mess-Reihe von P5-DR(19).

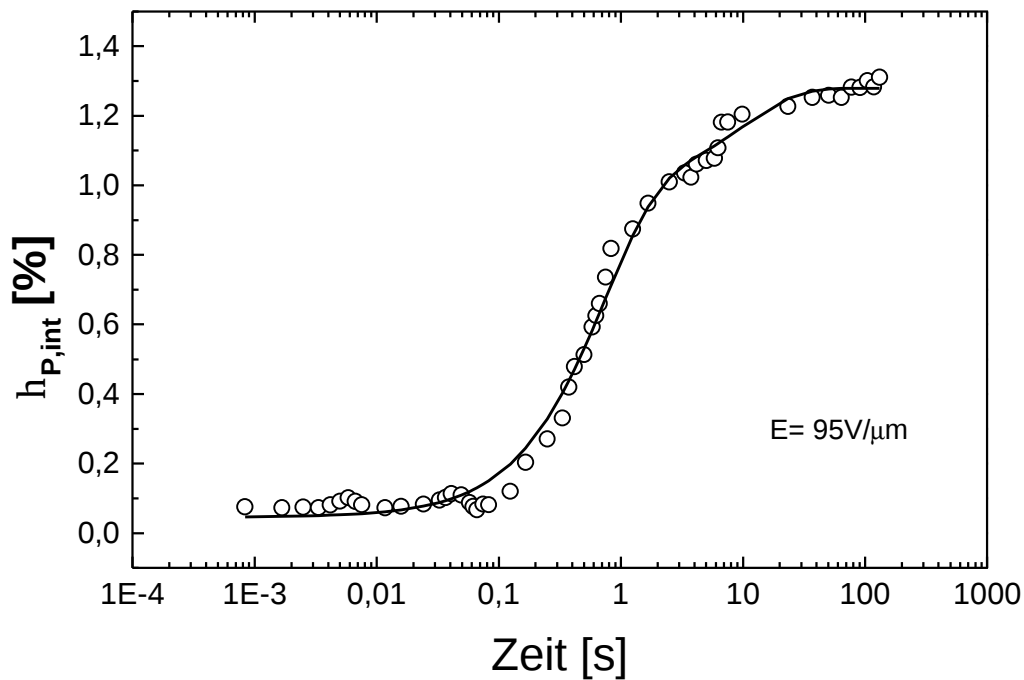


Abbildung 2.32

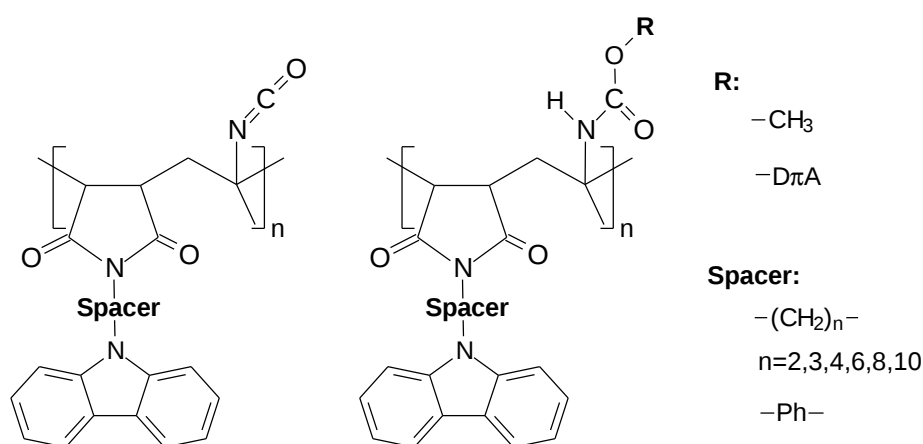
Messergebnisse (O) und bi-exponentielle Näherung (-) des zeitaufgelösten Vierstrahl-Mischungs-Experimentes an P6-DR(17).

Die Beugungs-Effizienzen η zeigen eine ausgeprägte Abhängigkeit von den Farbstoff-Konzentrationen. Die Verdoppelung des Chromophoren-Anteils von P5-DR(19) auf P5-DR(38) resultiert in einer Vervierfachung der Beugungs-Effizienz auf $\eta=19,3\%$. Vergleichbare Ergebnisse wurden von PVK/DMNPAA-Kompositen berichtet⁷⁵. Mit $\eta=1,3\%$ zeigt der ECZ-freie Komposit die geringste Beugungs-Effizienz.

Mit Änderungen des Brechungs-Indexes von $2,1-7,5 \times 10^{-4}$ erreichen die untersuchten Kompositen Werte anorganischer Materialien. Damit bilden sie die derzeit höchsten, bekannten Modulationen für multifunktionelle hoch T_g Materialien in der Literatur.

Zusätzlich zum phasen-verschobenen PR-Signal wurde auch ein Isomerisierungs-Gitter beobachtet, welches sich in Phase zu den interferierenden Laser-Strahlen bildet. Dies ist auf die cis-trans-Isomerisierung der Azo-Chromophoren zurückzuführen, welche jedoch erst auf einer Zeit-Skala von mehreren Minuten auftreten.

2.1.7 Erkenntnisse aus dem Reaktiv-Polymer-Konzept



Es gelang eine neue Klasse von multifunktionellen, Maleinimid-Methylvinylurethan-Copolymeren darzustellen. Die Synthesen der Polymere wurde in zwei Stufen durchgeführt. Alternierende Copolymerisationen von Carbazol-substituierten Maleinimiden mit Methylvinylisocyanat ergaben Maleinimid-Methylvinylisocyanat Reaktiv-Polymere. Carbazol-Gruppen sind dabei über Alky- oder Phenyl-Spacer mit den Imid-Positionen der Maleinimid-Monomere verknüpft. Anschließend, polymeranaloge Umsetzungen der Isocyanat-Seiten-Gruppen in den Reaktiv-Polymeren mit Alkoholen führen zu polymeren Urethanen. Mittels Methanol wurden so Model-Polymere erhalten, welche zur Untersuchung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Copolymeren verwendet wurden. Durch Variation der Spacer-Gruppen an den Maleinimid-Comonomeren lassen sich die Glas-Temperaturen der Polymere zwischen 60°C und 190°C einstellen. Die Entwicklung effizienter, polymeranaloger Umsetzungen der Reaktiv-Polymere mit hydroxyalkyl-funktionalisierten Chromophoren, $\text{D}\pi\text{A}$, ermöglichte gezielte, kovalente Farbstoff-Substitutionen mit einer großen Anzahl von Farbstoffen. Dies wurde an zwei Azo- und einem Pyrazolon-Farbstoff realisiert und demonstriert damit die Vielseitigkeit des

verwendeten Synthese-Konzeptes. Die resultierenden Polymere sind potentiell photorefraktiv.

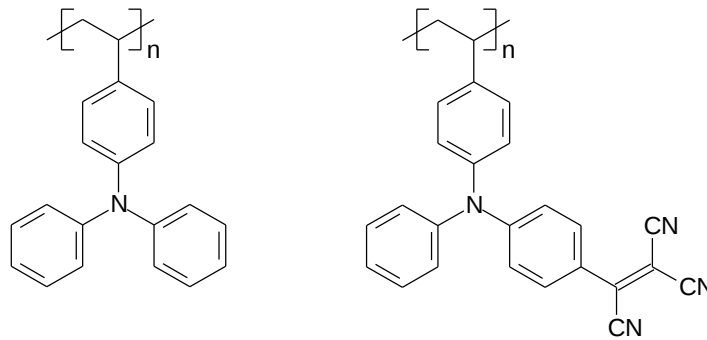
Durch Zwei-Strahl-Kopplungs- und Vier-Strahl-Mischungs-Experimente konnte der PR-Effekt in den multifunktionellen Materialien, welche die Azo-Chromophore DR beinhalten, nachgewiesen werden. Mit Ansprechzeiten von 100ms, sind die neuen Materialien die schnellsten, Literatur-bekannten, multifunktionellen hoch- T_g -Polymer-Systeme, welche auf dem Pockels-Effekt basieren. Beugungs-Effizienzen von nahezu 20% stellen ebenfalls bisher unerreicht hohe Werte für ein multifunktionelles, hoch- T_g -System dar.

Auf Grund seines flexiblen, Baukasten-artigen Entwurfes, erbrachte das Reaktiv-Polymer-Konzept eine Reihe von Schlussfolgerungen für die Optimierung weitergehender Synthese-Planungen von organischen, multifunktionellen PR-Materialien. Der PR-Effekt lässt sich erwartungsgemäß durch den Einbau von hohen Konzentrationen an Pockels-($\mu\beta$)-optimierten Farbstoffen steigern. Steigende Anteile an polaren Farbstoffen senken hingegen die Geschwindigkeit, mit welcher sich der PR-Effekt aufbaut. Die Ladungsträger-Beweglichkeiten in den Materialien wird offensichtlich durch die Dipolmomente der polaren NLO-Farbstoffe vermindert. Die Erhöhung des Anteils der Lochleitenden-Gruppen im Material bewirkt eine Beschleunigung der PR-Effektes. Die Natur der Spacer-Gruppen wirkt sich indirekt auf die PR-Eigenschaften der Materialien aus. Spacer mit hohen Molekulargewichten reduzieren den prozentualen Gewichts-Anteil der Farbstoff- und Ladungsträger-Substituenten. Von praktischer Bedeutung ist der direkte Einfluss der Glasstemperatur auf die Verarbeitbarkeit der Materialien. Polymere mit hohem T_g ($>80^\circ\text{C}$) sind spröde und lassen sich nur mit Hilfe von Weichmachern zu dicken Filmen präparieren. Gleichzeitig bedingen hohen Glasübergänge aber auch die großen Polungs- und Phasen-Stabilität der Proben bei Raumtemperatur.

Die Vielfältigkeit des Reaktiv-Polymer-Systems birgt weiterhin mannigfaltige Variations- und Untersuchungs-Möglichkeiten für Chromophor- und Lochleiter-Substituenten. Dennoch erscheint der Wechsel zu einem neuen Polymer-Konzept, dem Triphenylamin-Polymer-Konzept, noch Erfolg versprechender.

Zur Optimierung des Synthese-Konzeptes soll nun nach Möglichkeiten gesucht werden, hohe Ladungsträger-Beweglichkeiten mit effizienten Farbstoffen zu

kombinieren. Dabei soll die Ladungsleitung räumlich von den Chromophoren getrennt werden. Eine Möglichkeit hierfür bieten Phasen-separierte Block-Strukturen, in welchen die NLO-Farbstoffe und die Ladungsleitung in unterschiedlichen Blöcken angeordnet sind.



Für die Zielstellungen des Triphenylamin-Konzept ergibt sich daraus:

- Verwendung von Triphenylaminen als Lochleiter, welche, verglichen mit den Carbazolen, höhere Ladungsträger-Beweglichkeiten aufweisen.
- Reduzierung der Gewichts-Anteile der Polymer-Rückgrate zur Optimierung der Ladungsträger-Beweglichkeiten.
- Entwicklung effektiver Methoden zur Darstellung von hochmolekularen p-Diphenylaminostyrolen.
- Entwicklung einer Methode zur Darstellung von Triphenylamin-haltigen Block-Copolymeren.
- Verwendung potenter NLO-Farbstoffe welche polymeranalog einführt werden sollen. Dies soll durch die Tricyanovinylierung der Triphenylamin-Gruppen erreicht werden.
- Räumliche Trennung der polaren Chromophoren von der Lochleitung zur Förderung der Ladungsträger-Beweglichkeiten im Material. Hierfür soll die Möglichkeit untersucht werden Block-Copolymere aufzubauen, in welchen Farbstoff- und Lochleitungs-Blöcke phasen-separiert vorliegen.
- Untersuchung der makroskopischen Strukturierbarkeit polymerer Triphenylamine.

2.2 Triphenylamin-Polymer-Konzept

Der Entwicklung effektiver Polymerisations-Verfahren für hochmolekulares Poly-p-(Diphenylamino)styrol (PDPAS) kommt im Triphenylamin-Polymer-Konzept eine zentrale Bedeutung zu. Bei Materialien mit geringen Polymerisationsgraden ($P_n < 50$ Monomer-Einheiten) findet man starke Variationen der Glastemperaturen der Materialien in Abhängigkeit von P_n , welche sich negativ auf die Reproduzierbarkeiten der Material-Eigenschaften auswirken.

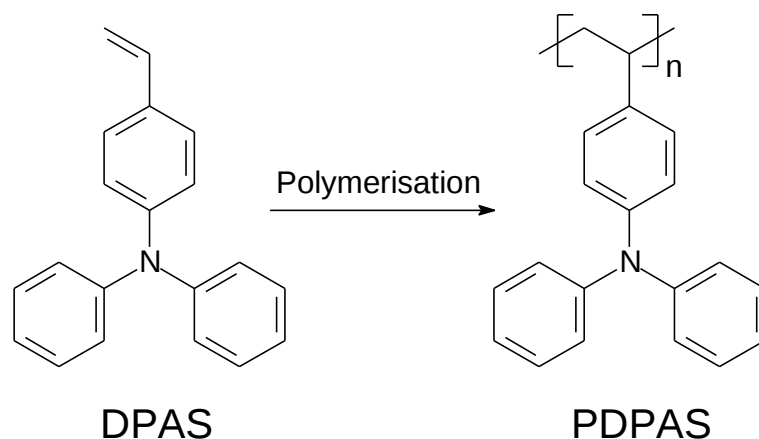


Abbildung 2.33

Polymerisation von p-(Diphenylamino)styrol zu Poly-p-(Diphenylamino)styrol.

Im Rahmen des TPA-Polymer-Konzeptes werden radikalische Polymerisations-Möglichkeiten von vinyl-substituierten TPA-Monomeren untersucht. Radikalische Polymerisations-Verfahren bieten die Möglichkeit hochmolekulare Materialien darzustellen, ohne auf die Problematik der Entfernung ionischer Initiator-Neben-Produkte Rücksicht nehmen zu müssen. Es werden die Möglichkeiten der freien radikalischen, „lebend“ radikalischen, thermisch initiierten und photoinduzierten Polymerisation untersucht. Aufbauend auf das Polymerisations-Verhalten von DPAS können dann Verfahren zur Strukturierung des Materials und dessen polymeranaloger Funktionalisierung untersucht werden. Im Folgenden werden die allgemeinen Eigenschaften von Triphenylamin, die Darstellung der verwendeten Triphenylamin-Monomere, deren Polymerisationen und Strukturierungen,

polymeranalogen Umsetzungen sowie die an diesen Substanzen durchgeführten Charakterisierungen besprochen.

2.2.1 Allgemeine Eigenschaften von Triphenylaminen

Triphenylamin (TPA, siehe Abbildung 2.34) ist eine schwache Base ($pK_b > 14$) und besitzt ein geringes Dipolmoment von 0,65D. TPA ist in Lösungsmitteln mittlerer und hoher Polarität löslich, in protischen Lösungsmitteln jedoch unlöslich. Die farblosen Kristalle des TPA's schmelzen bei 127°C und siedend bei 365°C. Im Gegensatz zu Trimethylamin ist TPA nicht giftig oder umweltgefährdend.

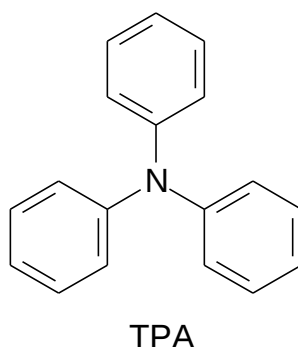


Abbildung 2.34

Struktur von Triphenylamin (TPA).

Das Molekül besitzt eine Propeller-artige Konformation⁷⁶, in der die Phenyl-Ringe ca. 45° um die C-N-Bindung aus der Molekül-Ebene heraus gedreht sind. Das zentrale Stickstoff-Atom ist sp_2 hybridisiert und teilweise mit den π -Systemen der benachbarten Phenyl-Gruppen konjugiert, was sich in einer verkürzten C-N-Bindungslänge von 1,42Å (1,47Å in Trimethylamin) und anhand von Untersuchungen der Subchromophor-Wechselwirkung in Akzeptor-substituierten TPA's bestätigt⁷⁷.

Das Oxidations-Potential von TPA liegt bei 0,88V⁷⁸ (in Aceton-Lösung). Niedermolekulare TPA's erreichen Ladungsträger-Beweglichkeiten μ von bis zu $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ⁴⁶, während 40%ige Gemische von TPA's in Polystyrol noch Ladungsträger-Beweglichkeiten von $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ aufweisen⁷⁹. Diese Werte sind um Größenordnungen schneller als die vergleichbaren Beweglichkeiten in Poly-N-Vinylcarbazol (bis $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ⁸⁰).

Technisch wird TPA durch Einwirken von Natrium und Brombenzol auf Anilin oder Diphenylamin hergestellt⁸¹. Labor-Synthesen von TPA verwenden üblicherweise Kupfer-katalysierte Ullmann-Kupplungen von Aryl-Iodiden mit Diphenylaminen oder Anilinen. Dabei können die Ausbeuten an TPA durch Verwendung von 18-Krone-6, als Phasen-Transfer-Katalysator, gesteigert werden⁸². Mittels Palladium-Katalysatoren kann auch die Hetero-Heck-Kupplung zur Darstellung von TPA's verwendet werden⁸³. Hierbei können unter milderen Bedingungen als bei der Ullmann-Kupplung auch Aryl-Bromide mit einer Vielzahl von Substituenten verwendet werden.

2.2.2 Monomer-Darstellung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei TPA-Monomere, p-(Diphenylamino)styrol (DPAS, R=H in Abbildung 2.35) und p-(4,4'-Ditoluylamino)styrol (DTAS, R=CH₃ in Abbildung 2.35), synthetisiert.

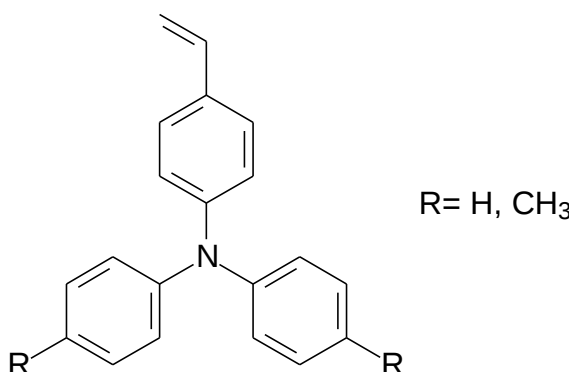
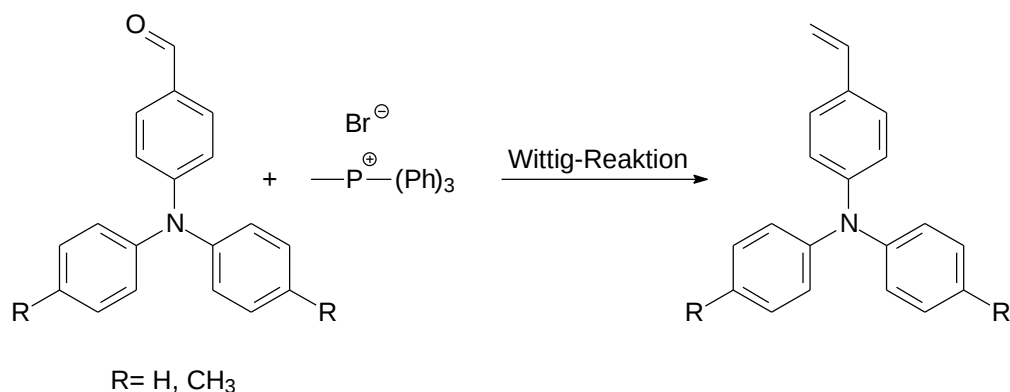


Abbildung 2.35

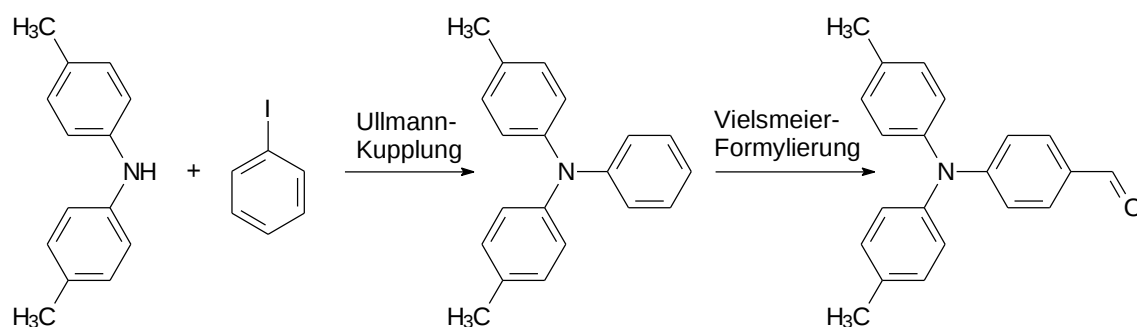
Struktur von p-(Diphenylamino)styrol (DPAS, R=H) und p-(4,4'-Ditoluylamino)styrol (DTAS, R=CH₃).

Die Vinyl-Funktion der Monomere kann, ausgehend von den entsprechenden TPA-Aldehyden, durch Wittig-Umsetzungen, mittels Triphenylmethyl-Phosphonium Bromid, in guten Ausbeuten (76-87%) dargestellt werden (siehe Abbildung 2.36).

**Abbildung 2.36**

Wittig-Reaktionen an TPA-Aldehyden.

Während p-(Diphenylamino)benzaldehyd kommerziell erhältlich ist, wurde das dimethyl-substituierte p-(4,4'-Ditoluylamino)benzaldehyd synthetisiert (siehe Abbildung 2.37). Ausgehend von 4,4'-Ditoluylamin wurde durch eine Ullmann-Kupplung des sekundären Amins mit Iodbenzol, 4,4'-Ditoluylphenylamin mit 83%iger Ausbeute erhalten. Anschließende Vielsmeier-Formylierung mittels N-Methylformanilid ergibt p-(4,4'-Ditoluylamino)benzaldehyd in 80%iger Ausbeute. Die Verwendung von DMF als Formylierungs-Agens an Stelle von N-Methylformanilid resultierten in deutlichen Ausbeute-Minderungen.

**Abbildung 2.37**

Synthese-Route zur Darstellung von p-(4,4'-Ditoluylamino)benzaldehyd.

Alternativ zur Einführung von Vinyl-Gruppen über die Wittig-Umsetzung von Aldehyden, können auch Halogen-funktionalisierte TPA's (bevorzugt Brom und Iod-substituiert) mittels der Heck-Kupplung mit Vinyl-Zinn⁸⁴ oder Vinyl-Silizium-Verbindungen⁸⁵ erhalten werden.

In einem Patent der Firma Eastman-Kodak wird die Darstellung von DPAS durch Dehydrierung von 2-Diphenylamino-ethan-1-ol beschrieben⁸⁶.

2.2.3 Homopolymere

Die in der Literatur bekannten Triphenylamin-Polymere lassen sich in Hauptketten- und Seitenketten-TPA-Systeme unterteilen (siehe Abbildung 2.38).

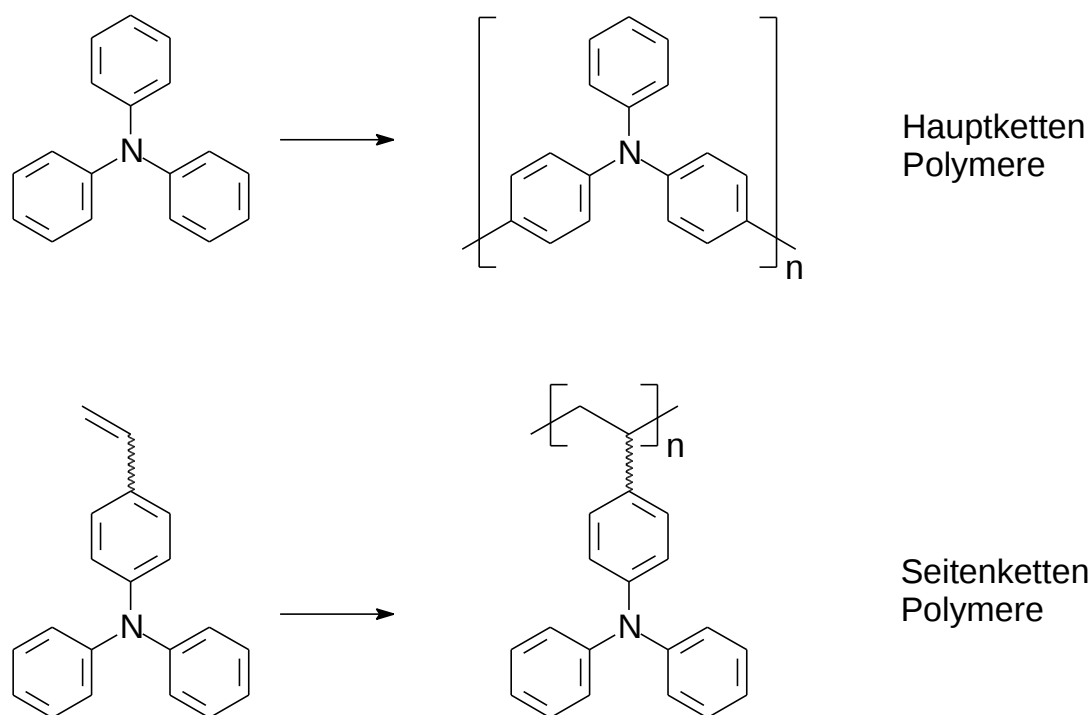
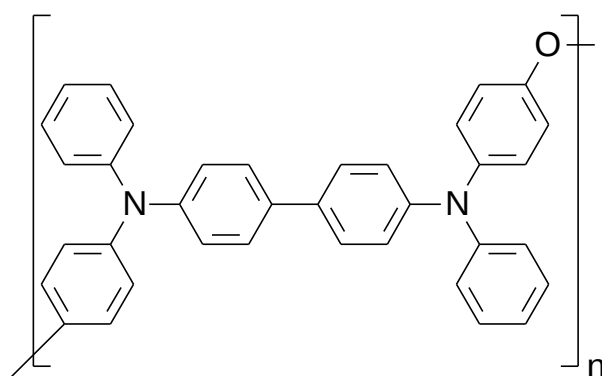


Abbildung 2.38

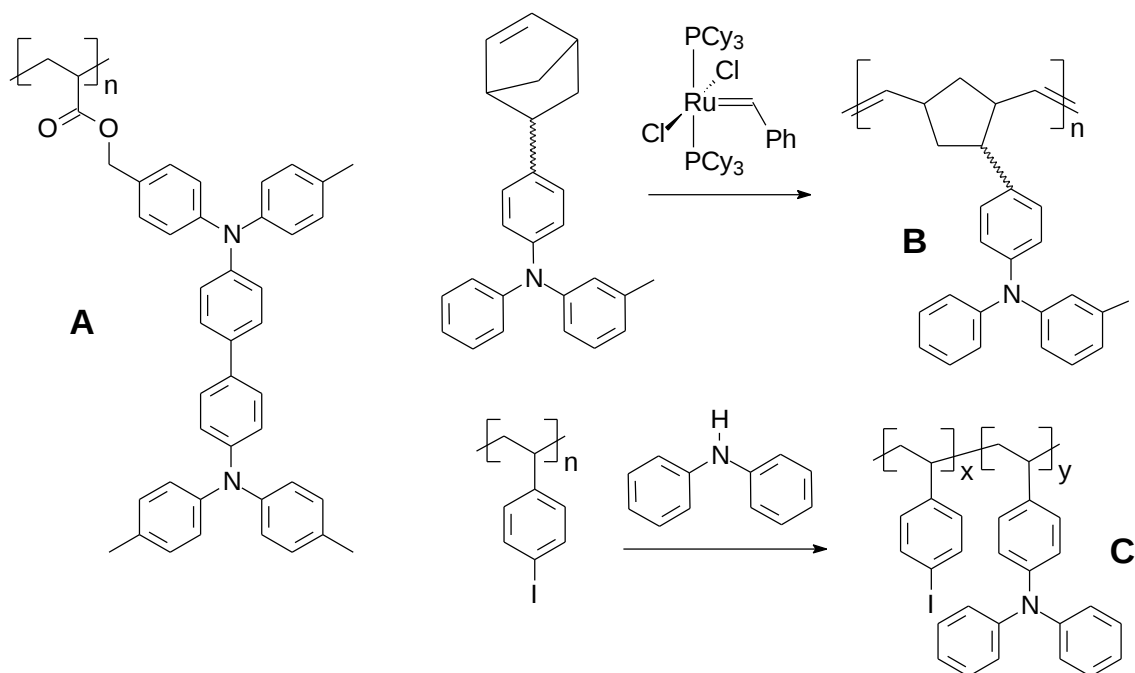
Literatur bekannte Triphenylamin haltige Polymer-Konzepte.

Die Synthesen der Hauptketten-TPA-Polymere leidet unter der konformellen Steifigkeit der TPA-Gruppe. Zur Darstellung der polymeren Arylamine wurden unterschiedliche Kupplungs-Reaktionen verwendet^{87,88}. Dabei konnten allerdings nur oligomere Produkte erhalten werden. Das derzeit hochmolekularste Hauptketten-Polymer von Thelakkat et al. (siehe Abbildung 2.39) erreicht, durch die Einbindung von flexiblen Ether-Gruppen, Molekulargewichte von maximal $M_n=16\text{kg/mol}$ ⁸⁹. Dieses Material wurde als Lochleiter-Schicht für organische LED konzipiert und besitzt ein Oxidations-Potential von $E_{\text{ox}}=0,37\text{V}$ gegen Ferrocen.

**Abbildung 2.39**

Struktur des TPA-Hauptketten-Polymers von Thelakkat et al.

TPA-Seitenketten-Polymere sind ebenfalls Literatur-bekannt. So berichten Wada et al. von Acrylat-Polymeren mit TPA-Substituenten⁹⁰(siehe Abbildung 2.40A). Durch ringöffnende Metathese-Polymerisation konnten TPA-funktionalisierte Norbonene mit Molekulargewichten bis 62kg/mol polymerisiert werden⁹¹(siehe Abbildung 2.40B). Polymeranalogen Umsetzung von Poly-p-Iodstyrol mit Diphenylamin führen zu statistischen Iodstyrol/p-(Diphenylamino)styrol Copolymeren⁸⁷(siehe Abbildung 2.40C).

**Abbildung 2.40**

Strukturen Literatur bekannter TPA-Seitenketten-Polymere.

Poly-p-(Diphenylamino)styrole (PDPAS) sind bisher nur im Zusammenhang mit geringen Polymerisationsgraden P_n berichtet worden. So wurden durch anionische Polymerisation von p-(m-Toluylyphenylamino)styrol⁹² (siehe Abbildung 2.41A) Polymere mit Molekulargewichten von $M_n = 5 \text{ kg/mol}$ ($P_n \cong 17$ Monomer-Einheiten) erhalten. Poly-p-(Diphenylamino)styrol (siehe Abbildung 2.41B) ist sowohl durch anionische als auch durch freie radikalische Polymerisation mit Molekulargewichten von $M_n = 9,5 \text{ kg/mol}$ bzw. $5,5 \text{ kg/mol}$ ($P_n \cong 35$ bzw. 20 Monomer-Einheiten) synthetisiert worden⁹³.

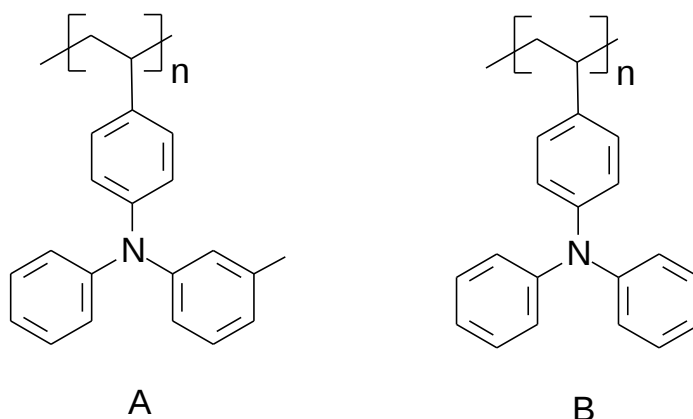


Abbildung 2.41

Struktur von Poly-p-(m-Toluylyphenylamino)styrol (A) und Poly-p-(Diphenylamino)styrol (B).

Bei den angeführten Arylamino-Styrol-Polymeren ist, auf Grund der geringen Polymer-Kettenlängen, mit starken Schwankungen der Glaspunkte in Abhängigkeiten von P_n zu rechnen. Um diese Material-Unbeständigkeit zu eliminieren, ist es erstrebenswert, Polymerisations-Bedingungen für hochmolekulares PDPAS zu entwickeln.

2.2.3.1 Spontane Polymerisation

Die Monomere DPAS und DTAS wurden differential-kalorimetrisch untersucht. Die Ergebnisse für DPAS sind exemplarisch in Abbildung 2.42 dargestellt.

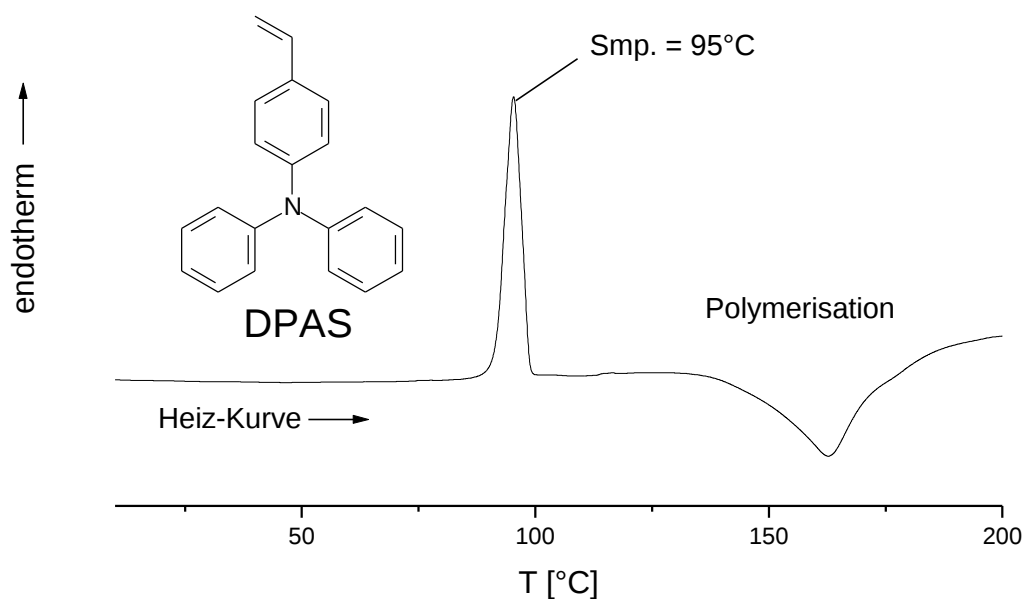


Abbildung 2.42

Differential-kalorimetrische Untersuchung des Monomeren DPAS.

Die Untersuchungen wurden mit einer Heiz-Rate von 10K/min unter N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Der Schmelzpunkt von DPAS wurde mit 95°C , der von DTAS mit 53°C ermittelt. Beide Monomere weisen ein exothermes Signal oberhalb von 130°C auf, welches als thermisch induzierte, spontane Polymerisation interpretiert wird. Ob es sich hierbei um selbstinitiierte oder durch geringe Verunreinigungen bedingte Polymerisationen handelt, konnte nicht ermittelt werden. Beide Proben wurden bei 130°C für 15min getempert und weisen danach Glasstufen auf. Die Werte der so entstandenen Glas-Temperaturen sind jedoch nicht reproduzierbar. Die getemperte Probe des unsubstituierten DPAS verliert ihre Löslichkeit in THF, während die DTAS-Probe löslich bleibt. Beide Monomere wurden für 2h bei 130°C unter N_2 in Substanz

polymerisiert. Auch hierbei erhält man ein unlösliches PDPAS-Produkt, was auf eine Vernetzung der Probe während der Polymerisation schließen lässt. GPC-Untersuchungen des dimethyl-substituierten PDTAS detektieren ein Molekulargewicht von $M_n=230\text{kg/mol}$ bei einer Polydispersität von $d=4,39$. Die DSC-Untersuchung von PDTAS zeigt ein amorphes Material mit einem Glaspunkt von $T_g=144^\circ\text{C}$.

2.2.3.2 Freie radikalische Polymerisation

Nachdem nur PDTAS durch thermisch-initiierte, spontane Substanz-Polymerisation zugänglich ist, soll untersucht werden, ob hochmolekulares PDPAS durch freie radikalische Polymerisation hergestellt werden kann. p-(Diphenylamino)styrol (DPAS) wurde in THF, in welchem sich das Monomer und das gebildete Polymer sehr gut lösen, mittels AIBN als Radikal-Starter polymerisiert. Die Ergebnisse der Polymerisation werden in Tabelle 7 zusammengefasst. Bei einer geringen Monomerkonzentration von $0,05\text{g/ml}$ wird ein Zahlen-Mittel des Polymerisationsgrades von $M_n=8,5\text{kg/mol}$ ($P_n=31$) bei einer Polydispersität $d=M_w/M_n$, von $d=2,0$ erhalten. Diese Werte sind vergleichbar mit den bereits bekannten Literatur-Werten für PDPAS (siehe Kapitel 2.2.3). Unter Ausnutzung des Gel-Effektes (Trommsdorff-Norrish-Effekt)⁹⁴ kann das Molekulargewicht des PDPAS stark gesteigert werden. Erhöhung der Konzentration an DPAS und die damit verbundene, steigende Viskosität der Polymerisations-Lösung, fördern die gegenseitigen Verhakungen der Makro-Radikale und behindern deren Diffusion. Die Rekombination der Makro-Radikale wird so unterdrückt, wodurch P_n stark anwächst. Neue Makro-Radikale werden jedoch weiterhin gebildet und die Breite der Molmassen-Verteilung nimmt ebenfalls zu. Steigert man die DPAS-Konzentration auf $0,33\text{g/ml}$ bzw. $0,5\text{g/ml}$, wächst das Molekulargewicht auf 26kg/mol ($P_n=97$) bzw. nahezu $M_n=100\text{kg/mol}$ ($P_n=367$). Die Polydispersitäten betragen dabei $d=3,6$ bzw. $d=4,3$ an.

Tabelle 7

Vergleich der GPC- und DSC-Daten von PDPAS und PDTAS.

Konzentration	GPC ^a				DSC ^b
	M _n [kg/mol]	M _w [kg/mol]	M _w /M _n	P _n	T _g [°C]
0,05 [g/ml] PDPAS	8,5	17,0	2,0	31	126
0,33 [g/ml] PDPAS	26,2	93,3	3,6	97	136
0,5 [g/ml] PDPAS	99,0	426,0	4,3	367	137
0,2 [g/ml] PTPAS	64,5	251,5	3,9	215	143

a) Absolut-Werte ermittelt durch Licht-Streuung. b) gemessen unter N₂ mit 10K/min.

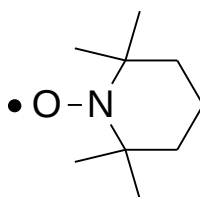
Für Poly-p-(4,4'-Ditoluylamino)styrol PDTAS wurde, bei einer Konzentration der Polymerisations-Lösung von 0,2g/ml, ein Molekulargewicht von M_n=64,5kg/mol (P_n=215) bei einer Polydispersität von d=3,9 gefunden. Auch hier ist also der Gel-Effekt geeignet um hohe Molekulargewichte zu erzeugen, welche jedoch geringer ausfallen als die der Substanz-Polymerisation (siehe Kapitel 2.2.3.1).

Die Ergebnisse der differential-kalorimetrischen Untersuchungen (DSC) sind in Tabelle 7 aufgelistet. Alle Polymere sind amorph und zeigen nur einen Glaspunkt. Der T_g der hochmolekularen PDPAS-Proben liegt bei 136°C. Das unsubstituierte Material, mit dem geringsten Polymerisationsgrad (P_n=31), weist mit 126°C einen geringeren T_g auf. Dimethyl-substituiertes PTPAS besitzt mit 143°C einen geringfügig höheren Glaspunkt als PDPAS. Dies kann als Reduzierung des freien Volumens im Material durch die zusätzlichen Methyl-Gruppen, welche als kürzest-mögliche Alkyl-Substituenten noch keinen Weichmacher-Effekt besitzen, erklärt werden.

Protonen-Resonanz-Spektroskopie (¹H-NMR) ergibt, analog zu den Copolymeren des Reaktiv-Polymer Konzeptes, Spektren mit verbreiterten Signalen, verglichen zu niedermolekularen Verbindungen. Insbesondere die Protonen der Ethylen-Rückrades werden nicht diskret aufgelöst. (siehe Abbildung 2.56C)

2.2.3.3 Kontrollierte radikalische Polymerisation

Durch kontrollierte Polymerisations-Methoden lassen sich Makromoleküle mit engen Molekulargewichts-Verteilung ($d < 1,5$) darstellen. Des weiteren bieten sie die Möglichkeit, Block-Copolymere zu erzeugen, in dem unterschiedliche Monomere nacheinander in das Makro-Molekül eingebaut werden. Da einzelne Polymere isoliert und anschließend als Makroinitiator mit weiteren Monomeren umgesetzt werden können, bezeichnet man diese Polymerisations-Methoden auch als „lebende“ Polymerisationen. Bekannt sind ionisch-initiierte Polymerisations-Verfahren, in denen mittels hoch-reinen Monomeren und Lösungsmitteln Abbruch-Reaktionen minimiert werden können. Diese Methoden stellen sehr hohe Reinheits-Anforderungen an die verwendeten Chemikalien sowie Apparaturen und reagieren sensibel auf eine Vielzahl von funktionellen Gruppen der verwendeten Monomeren. Neuerdings sind auch kontrollierte, radikalische Polymerisations-Methoden entwickelt worden. Diese basieren auf dem Prinzip, die Konzentration an aktiven Makro-Radikalen durch Zusatz von Terminator-Substanzen zu reduzieren. Abbruch-Reaktionen der Makro-Radikale, welche zur Verbreiterung der Molekulargewichts-Verteilungen führen, werden so unterdrückt. Bekannte Terminatoren für die kontrollierte Polymerisation von Styrolen, Acrylaten und Methacrylaten sind unter anderem Dithiocarbamate⁹⁵ und Metall-Komplexe (ATRP)⁹⁶. Speziell für Styrol-Polymerisationen finden Nitroxide, im besonderen 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxyl (TEMPO)⁹⁷, Anwendung.



TEMPO

Abbildung 2.43

Struktur von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxyl (TEMPO).

In Abbildung 2.44 sind die maßgeblichen Prozesse einer TEMPO-moderierten Polymerisation von Styrol illustriert. Der Konzentration des aktiven Makro-Radikals

kommt dabei eine zentrale Bedeutung zu. Bei freier radikalischer Polymerisationsführung stellt sich nach kurzer Zeit ein stationäres Gleichgewicht zwischen den neu gebildeten aktiven Polymer-Ketten und den Abbruch-Reaktionen ein. Als Abbruch-Reaktionen sind hierfür die Rekombination von Makroinitiatoren mit sich selbst, aber auch Übertragungs-Reaktionen und Disproportionierungen verantwortlich. Im stationären Zustand ist der Polymerisationsgrad der gebildeten Makromoleküle unabhängig vom Monomer-Umsatz.

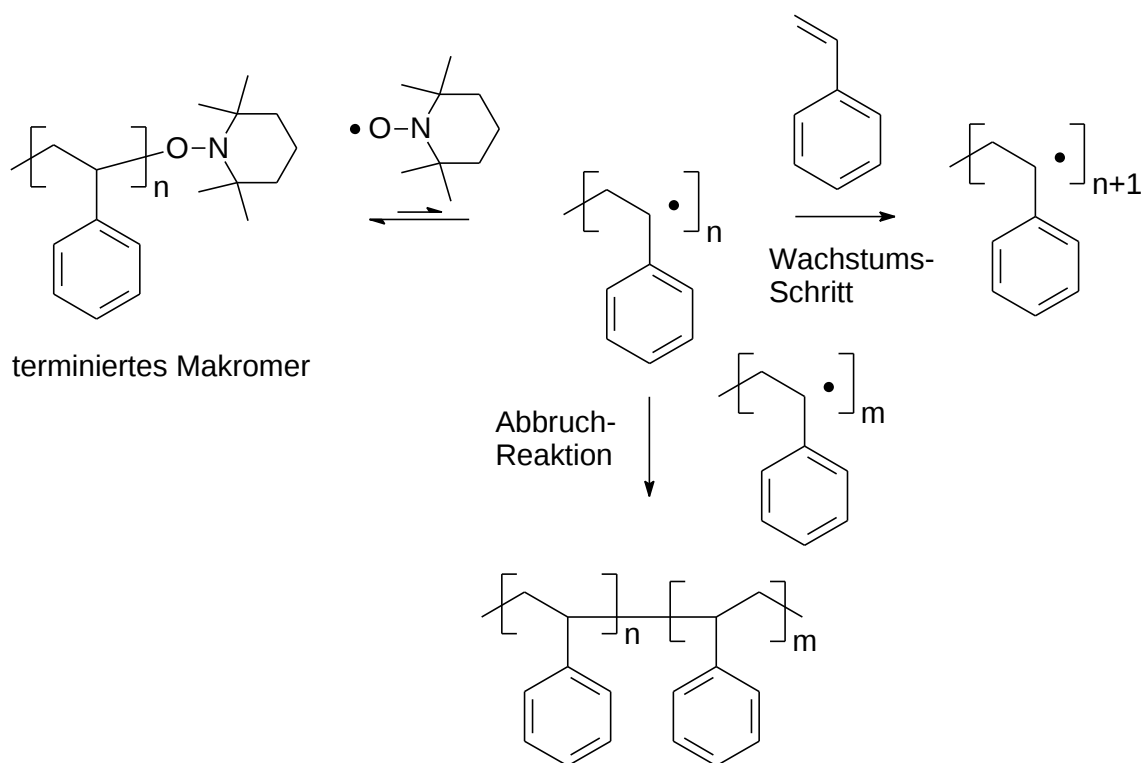


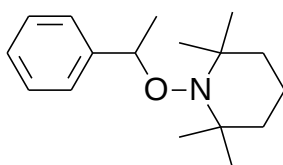
Abbildung 2.44

Prozesse während der TEMPO-kontrollierten Polymerisation von Styrol.

In TEMPO-kontrollierter Polymerisationen ist die Konzentration an aktiven Makroinitiatoren durch eine reversible Reaktion mit dem Terminator-Molekül (TEMPO) stark herabgesetzt, da das Gleichgewicht dieser Reaktion auf der Seite des inaktiven, terminierten Makroinitiators liegt. In Folge dessen wird die Wahrscheinlichkeit der Abbruchs-Reaktion der Makroinitiatoren zu Gunsten des Ketten-Wachstums-Schrittes mit Monomeren, welche in hoher Konzentration vorliegen, verschoben. Der Polymerisationsgrad des gebildeten Makro-Moleküls steigt linear mit dem Monomer-Umsatz an. Als Folge der unterdrückten Abbruch-Reaktionen werden geringe Molekulargewichts-Verteilungen von $d \leq 1.3$ erhalten. Auf

Grund der geringeren Konzentration an aktiven Makroinitiatoren besitzen kontrollierte Polymerisationen wesentlich geringere Polymerisations-Geschwindigkeiten als die der freien Polymerisationen. Es wurde jedoch berichtet, dass durch Zusatz von Camphersulfonsäure die Polymerisations-Geschwindigkeit erheblich beschleunigt werden kann⁹⁸.

Für die praktische Durchführung der TEMPO-moderierten Polymerisation stellt die TEMPO-Konzentration eine kritische Variable dar. Bei zu niedriger Konzentration findet eine Verbreiterung der Polydispersität durch Abbruch-Reaktionen statt. Zu hohe Konzentrationen resultieren in langsamen Polymerisations-Geschwindigkeiten. Erschwert wird die Einstellung der Initiator-TEMPO-Stöchiometrien dadurch, dass die Effizienz der Radikal-Initiierung für viele Initiator-Monomer-Kombinationen unbekannt ist. Um diese Problematik zu umgehen, können TEMPO substituierte Monomere, sogenannte Unimere (siehe Abbildung 2.45), verwendet werden.

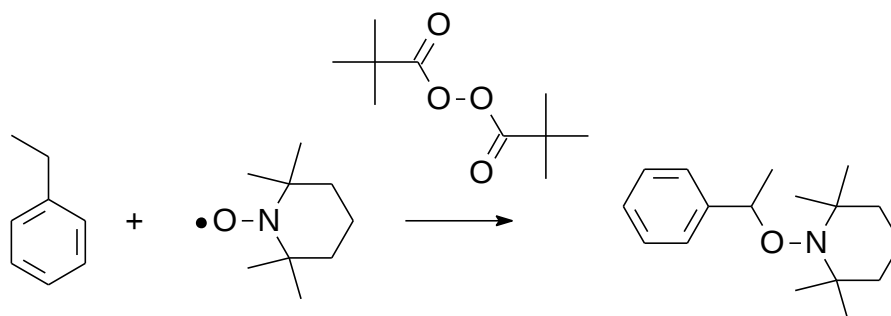


Unimer

Abbildung 2.45

Struktur des Unimeren aus Styrol und TEMPO.

Für die durchgeführten, kontrollierten Polymerisationen wurde das Styrol-Unimer verwendet. Dadurch wird eine 1:1 Stöchiometrie von Monomer-Radikalen und Terminator-Molekülen gewährleistet und keine Induktions-Phase benötigt. Das Styrol-Unimer wurde durch Umsetzung von Ethylbenzol mit TEMPO unter Einwirkung von di-tert-Butyl-diperoxolat dargestellt (siehe Abbildung 2.46).

**Abbildung 2.46**

Darstellung des Styrol-Unimers.

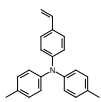
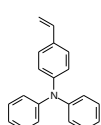
Durch Einstellung des Unimer-Monomer-Verhältnisses kann, bei vollständigem Monomer-Umsatz, der Polymerisationsgrad der Makromoleküle bestimmt werden. Ein Verhältnis von 1:100 ergäbe so, bei völliger Unterdrückung von Abbruch-Reaktionen, ein $P_n=100$. Für das Monomer DPAS ($M=271,36\text{g/mol}$) erhält man dann ein theoretisches Molekulargewicht von $M_n=27,1\text{kg/mol}$.

Die beiden Arylamin-Monomere, DPAS und DTAS, wurden bei 120°C für jeweils 22h in Diethylenglykoldimethylether (DIGLYM) polymerisiert. Die Ergebnisse der durchgeführten Polymerisationen sind in Tabelle 8 zusammen gefasst.

DPAS wurden mit verschiedene Unimer-Monomer-Verhältnisse (1:10 für oligomere, 1:200 für hochmolekulare Ziel-Polymere) polymerisiert. Das dimethyl-substituierte DTAS wurde in einem Verhältnis von 1:100 umgesetzt. Der Vergleich der theoretischen Zahlenmittel der Polymerisationsgrade $M_{n,\text{theor}}$, die sich bei völliger Unterdrückung von Abbruch-Reaktionen ergeben würden, mit den ermittelten Werten M_n , sowie den beobachteten Polydispersitäten M_w/M_n , demonstrieren die hohe Effektivität der kontrollierten Polymerisations-Führung. Mit erreichten Molekulargewichten von $2,4\text{kg/mol}$ bis $44,8\text{kg/mol}$ lässt sich diese Polymerisations-Methode zur Darstellung von Oligomeren bis hin zu hochmolekularen Makromolekülen der verwendeten Monomere nutzen. Die ermittelten Polymerisationsgrade liegen ca. 10% unter $M_{n,\text{theor}}$. Lediglich die Polymerisation mit einem Verhältnis von 1:200 zeigt deutlich höhere Abweichungen.

Tabelle 8

Vergleich der GPC- und DSC-Daten der kontrolliert polymerisierten PDPAS und PDTAS.

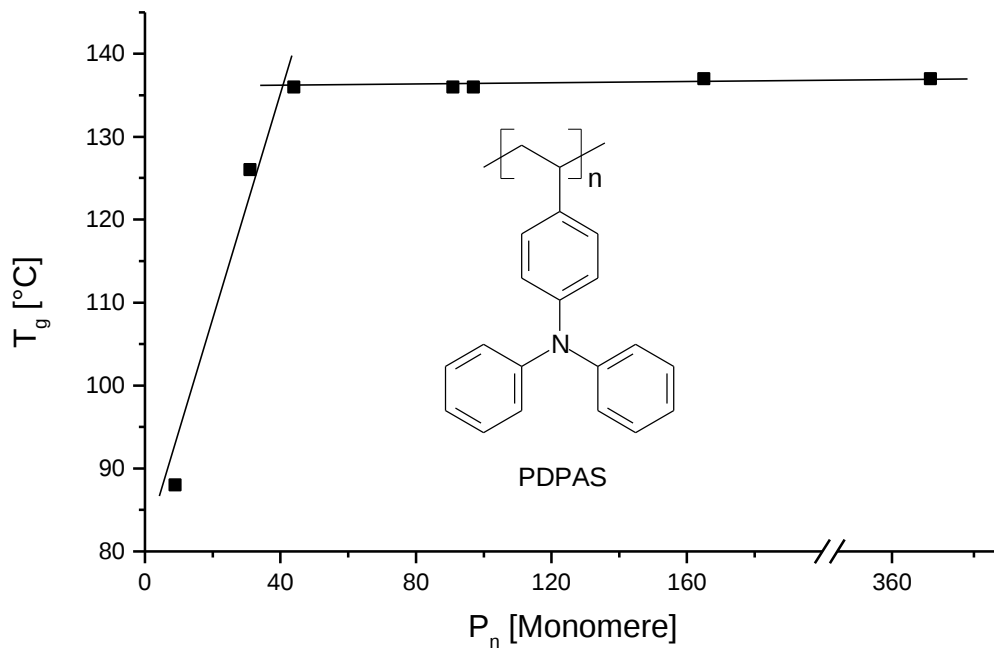
Unimer : Monomer		GPC ^a				DSC ^b
		$M_{n,theor}^c$ [kg/mol]	M_n [kg/mol]	M_w/M_n	P_n	T_g [°C]
DTAS	1:100	30,1	27,1	1,27	90	143
	1:10	2,7	2,4	1,11	9	88
	1:50	13,7	12,0	1,16	44	136
	1:100	27,1	24,6	1,32	91	136
	1:200	54,2	44,8	1,67	165	137

a) Absolut-Werte ermittelt durch Licht-Streuung. b) gemessen unter N₂ mit 10K/min.

c) theoretisches Zahlenmittel des Molekulargewichtes ohne Abbruch-Reaktionen.

Die erzielten Polydispersitäten steigen mit den Unimer-Monomer-Verhältnissen von $d=1,11$ auf $d=1,32$ an. Auch hier erreicht die Polymerisation mit dem Verhältnis 1:200 den maximalen Wert. Mit $d \leq 1,67$ sind diese jedoch deutlich geringer als die freier radikalischer Polymerisationen. Zunehmende Monomer-Konzentrationen vermindern die Kontrolle der Polydispersitäten. Dies wird auf einen steigenden Anteil spontaner Polymerisation der Monomere zurück geführt, welcher durch die konstante TEMPO-Konzentration zunehmend geringer unterdrückt werden kann.

Ein Vergleich der PDPAS-DSC-Ergebnisse mit denen der freien radikalischen Polymerisation bestätigt die Abhängigkeit der Glaspunkte vom Polymerisationsgrad. Oberhalb von $P_n=44$ steigen die Glasktemperaturen nur noch geringfügig an und bestätigen die Werte von 136°C in Kapitel 2.2.3.2. Unterhalb dieses Polymerisationsgrades nimmt der T_g mit sinkender Kettenlänge stark ab. Bei $P_n=9$ besitzt das oligomere Material ein $T_g=88^\circ\text{C}$, welcher noch unterhalb des Schmelzpunktes des Monomeren ($Smp.=95^\circ\text{C}$) liegt. Die DSC-Ergebnisse von PDPAS, welches durch freie sowie kontrollierte radikalische Polymerisation dargestellt wurden, sind in Abbildung 2.47 zusammen gefasst.

**Abbildung 2.47**

Abhängigkeit des Glaspunktes T_g vom Polymerisationsgrad P_n in PDPAS.

Dimethyl-substituiertes DTAS besitzt ein nahezu identisches Polymerisations-Verhalten wie DPAS. So findet sich bei einem Unimer-Monomer-Verhältnis von 1:100 ein Molekulargewicht von $M_n=27,1\text{kg/mol}$ und eine Polydispersität von $d=1,27$. Dies entspricht einem Polymerisationsgrad von $P_n=90$ Monomeren (zum Vergleich PDPAS, 1:100, $P_n=91$). Der Glaspunkt von 143°C entspricht den Werten der hochmolekularen Produkte aus der spontanen Massen-Polymerisation und der freien radikalischen Polymerisation.

2.2.4 Block-Copolymere

Die in Kapitel 2.2.3.3 dargestellten Polymere sind mit TEMPO-Terminator-Gruppen versehen und können deshalb, analog dem Unimer-Molekül, als Makro-Starter (Makroinitiatoren) mit weiteren Monomeren umgesetzt werden. Dadurch ist es möglich, das Polymer mit dem gleichen Monomer zu verlängern oder durch einen

zweiten, unterschiedlichen Monomer in ein Block-Copolymer zu wandeln (siehe Abbildung 2.48).

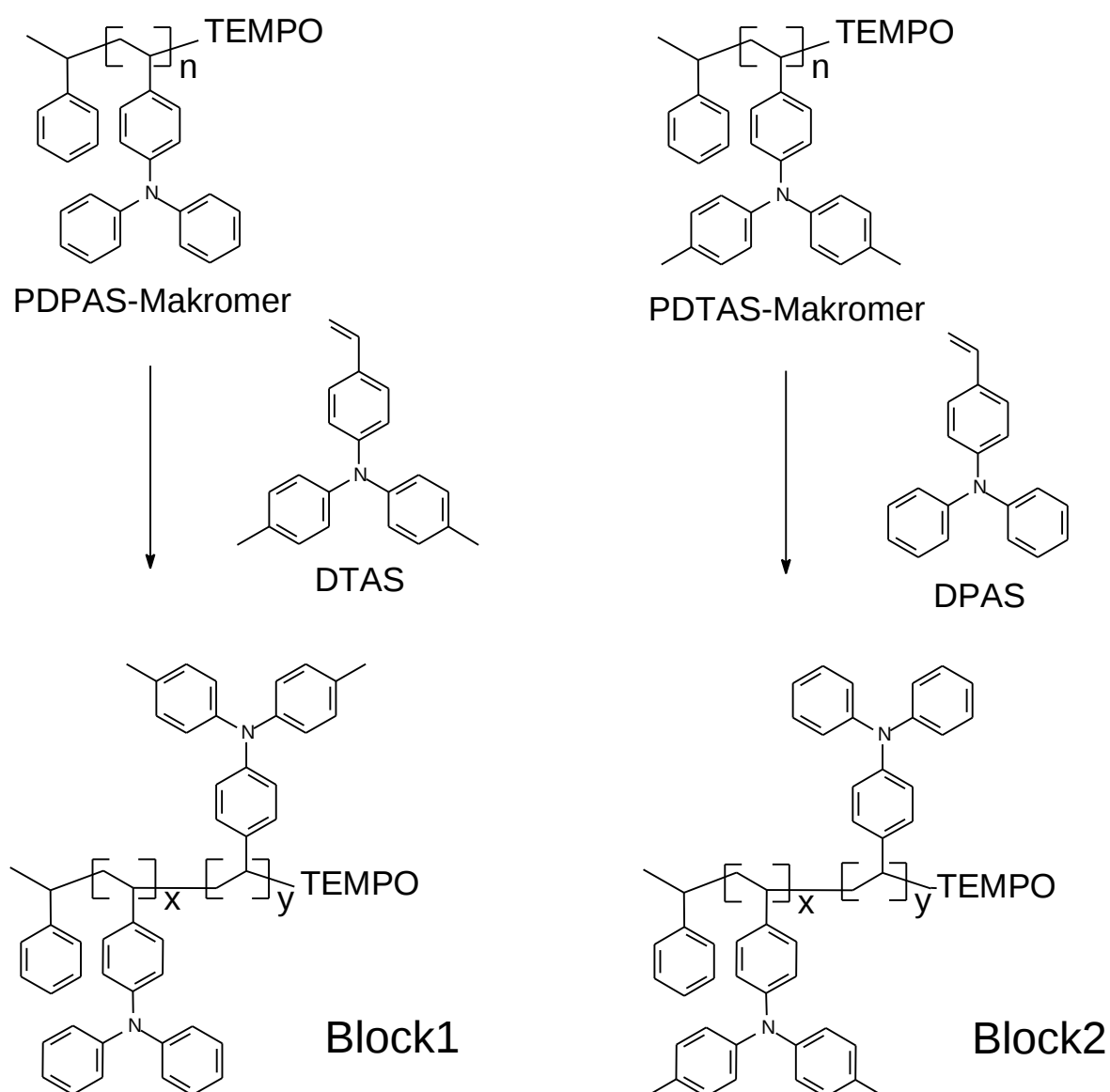


Abbildung 2.48

Synthese-Schema der Block-Copolymeren Block1 und Block2 aus PDPAS- und PDTAS-Makroinitiatoren.

Zwei unterschiedliche Block-Copolymerisationen wurden durchgeführt. PDPAS-Makroinitiator wurde mit dem dimethyl-funktionalisierten DTAS zu Block1 und PDTAS mit DPAS zu Block2 umgesetzt. Makroinitiatoren mit einem Polymerisationsgrad von $P_{n,Block1}=91$ bzw. $P_{n,Block2}=90$ wurden im Verhältnis Makroinitiator zu Monomer von 1:90 copolymerisiert. Die Polymerisations-Bedingungen entsprechen denen von PDPAS und PDTAS. Makroinitiator-induzierte

Polymerisationen weisen eine geringere Polymerisations-Geschwindigkeit auf als die von Unimeren induzierten Umsetzungen. Aus diesem Grund wurde die Polymerisations-Zeit auf 6 Tage ($\cong$ sechsfache Zeit verglichen mit Unimer-induzierten Polymerisationen) verlängert.

Die gravimetrische Auswertung der so erhaltenen Produkte ergibt Monomer-Umsätze von 80-85%. Durch Größenausschluss-Chromatographie können für beide Copolymerisationen jeweils zwei Polymer-Spezies detektiert werden (als Beispiel hierfür siehe Abbildung 2.49). In beiden Elugrammen findet sich ein dominierendes Signal (ca. 80-85%) für Polymere mit größerem Molekulargewicht als dem der eingesetzten Makroinitiatoren. Bei geringeren Molekulargewichten findet sich ein überlagertes, kleineres Signal (ca. 15-20%) als Schulter des dominierenden Signals. Dieses kann dem unveränderten Makroinitiator zugeordnet werden.

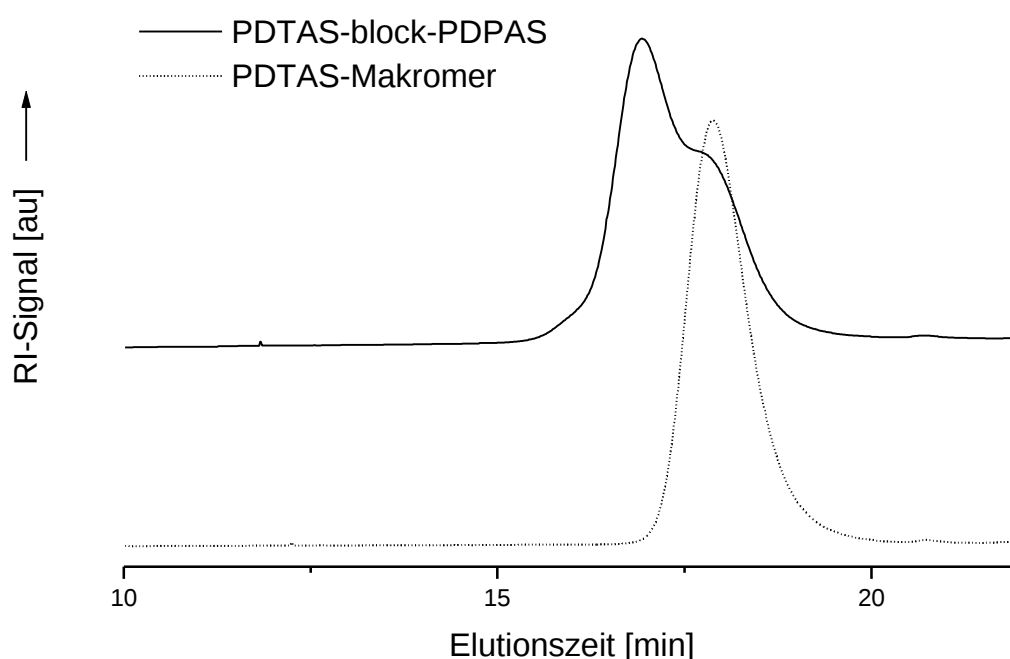


Abbildung 2.49

Vergleich der Elugramme des Makroinitiators PDTAS mit $P_n=90$ und dessen Copolymer PDTAS-block-PDPAS (Block2) in THF. Die Elutions-Zeit wurde mittels eines RI-Detektors ermittelt.

Bei der Lagerung von Makroinitiatoren kann ein Alterungs-Prozess festgestellt werden. Während bei frisch synthetisierten Makroinitiatoren kaum unreaktive

Bestandteile in der Copolymerisation auftreten, weisen im Kühlschrank gelagerte Proben mit zunehmender Zeit (Wochen oder Monate) steigende Anteile „toter“ Spezies in den Elugrammen der resultierenden Copolymeren auf.

Die Überlagerung der Signale von Copolymer und Makroinitiator beeinträchtigt die diskrete, statistische Auswertung der Molekulargewichts-Verteilungen. M_n und M_w können deshalb nur für die Summe der beiden Polymer-Spezies ermittelt werden. Lediglich die Peak-Molekulargewichte M_p der dominierenden Spezies, welche sich an den Maxima der verwendeten Detektor-Signale orientieren, bleiben nahezu unbeeinflusst (siehe Abbildung 2.50). Aus diesem Grund werden für die Copolymere im Folgenden die Peak-Molekulargewichte diskutiert.

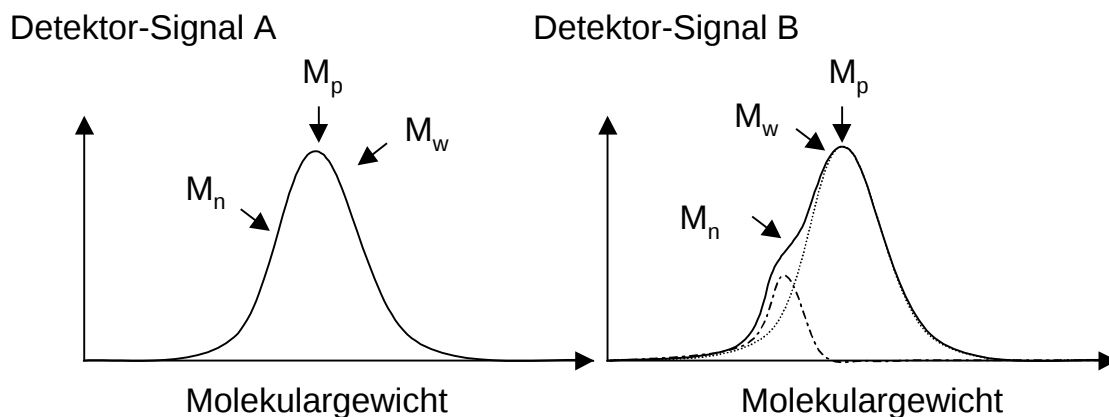


Abbildung 2.50

Relative Lagen des Zahlenmittels M_n , des Gewichtsmittels M_w und des Peak-Molekulargewichtes M_p im Elugramm A) eines diskreten Signals und B) zweier überlagerter Signale.

Die erhaltenen Ergebnisse deuten auf das Vorliegen von Block-Copolymerisation hin. Ein strenger Ausschluss der Möglichkeit thermisch induzierter Polymerisationen der Monomeren kann nach polymeranalogen Umsetzungen an den Makroinitiatoren erbracht werden (siehe Kapitel 2.2.5.1.2).

Der Vergleich der Peak-Molekulargewichte M_p in Tabelle 9 verdeutlicht für beide Copolymerisationen die Zunahme der Molekulargewichte. Bezogen auf die jeweils verwendeten Monomere ergeben sich dabei Steigerungen der Polymerisationsgrade von $\Delta P_n=83$ bzw. $\Delta P_n=75$.

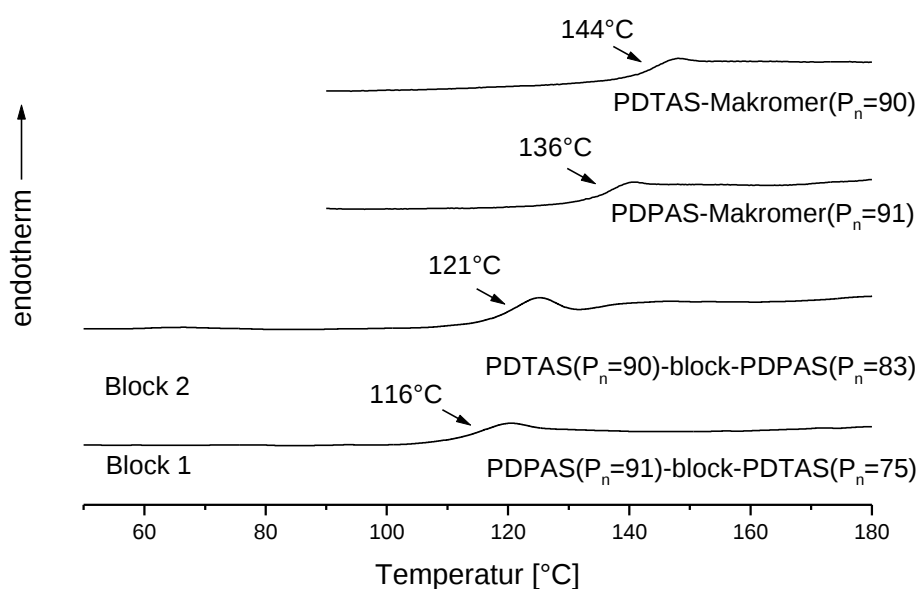
Tabelle 9

Vergleich der GPC- und DSC-Daten der Copolymerisationen mit den Makroinitiatoren PDPAS und PDTAS.

Copolymerisation	M _p Makroinitiator [kg/mol]	M _p Copolymer [kg/mol]	ΔP _n	T _g [°C] ^a
PDPAS+DTAS→ Block1	25,1	50,1	+83	116
PDTAS+DPAS→ Block2	28,5	48,7	+75	121

a) Gemessen unter N₂ mit 10K/min.

Die Ergebnisse der Differential-Kalorimetrischen-Untersuchungen der Block-Copolymere werden in Abbildung 2.51 zusammengefasst und mit den entsprechenden Makroinitiatoren verglichen.

**Abbildung 2.51**

DSC-Spektren der beiden Block-Copolymere Block1 (PDPAS(P_n=91)-block-PDTAS(P_n=75)) und Block2 (PDTAS(P_n=90)-block-PDPAS(P_n=83)) sowie deren Makroinitiatoren PDPAS und PDTAS.

Beide Block-Copolymere sind amorph und zeigen nur einen Glas-Übergang. Die Breite der Übergänge ist mit ca. 15°C breiter als die der Makroinitiatoren (ca. 7°C). Die ermittelten Glas-Temperaturen der Block-Copolymeren sind gegenüber den Makroinitiatoren um ca. 20°C vermindert. Der Block-Copolymer Block1 (PDPAS($P_n=91$)-block-PDTAS($P_n=75$)), mit dem höheren Gehalt an PDPAS, besitzt einen um 5°C niedrigeren T_g als Block2 (PDTAS($P_n=90$)-block-PDPAS($P_n=83$)) mit dem höheren PDTAS-Gehalt.

Die Beobachtung eines einzigen Glaspunktes in den Block-Copolymeren führt zu der Frage, ob die beiden Blöcke miteinander mischbar sind. Auf Grund der geringen Differenz der Glasübergänge in den Homopolymeren ($\Delta=8^\circ\text{C}$) kann es sich hierbei jedoch auch um zwei überlagerte Signale handeln, welche nicht diskret aufgelöst werden. Es bleibt die Frage, weshalb die T_g 's der Block-Copolymere gegenüber denen der Homopolymere abgesenkt sind. Auf Grund der GPC-Ergebnisse kann ein Weichmacher-Effekt durch niedermolekulare Bestandteile und Monomere ausgeschlossen werden. Die niedrigeren Glas-Temperaturen der Copolymere müssen sich somit durch eine inhärente Vergrößerung des freien Volumens der Materialien ergeben. Die Größen-Abschätzung der potentiell entmischten Blöcke kann hierfür eine Erklärung liefern. Laut GPC-Messungen in THF besitzen die Teil-Blöcke das Elutionsverhalten von Polystyrolen (PS) der Molekulargewichte 20-25kg/mol. PS dieser Größenordnung besitzt einen Trägheitsradius $R_g=3\text{-}4\text{nm}$ ⁹⁹. Damit ergibt sich für einen entmischten Bereich, bestehend aus zwei benachbarten Blöcken, ein Durchmesser von 6-8nm. Im Falle einer Entmischung handelt es sich also um sehr kleine Einzel-Phasen, welche in Relation zu ihrem Volumen sehr große Grenzflächen aufweisen. Mit steigender Unverträglichkeit der Blöcke steigt dadurch das freie Volumen an den Phasen-Grenzen an und die Glasübergangs-Temperatur sinkt ab. Die Frage, ob die beiden Blöcke miteinander mischbar sind kann so nicht endgültig geklärt werden. Auch für unmischbare, hochmolekulare Polymere können Mischbarkeiten bei geringeren Molekulargewichten auftreten. Die Absenkung der Glas-Temperatur deutet jedoch eine Phasen-Unverträglichkeit der beiden Blöcke an.

2.2.5 Polymeranaloge Umsetzungen

Polymeranaloge Umsetzungen der TPA-Polymere bieten die Möglichkeit, das Lochleiter-Polymer mit NLO-Farbstoffen zu funktionalisieren. Die elektronenreiche TPA-Gruppe muss dabei mit einem elektronenarmen Substituenten zu einer konjugierten Donor–Akzeptor-Chromophore verknüpft werden (siehe auch Kapitel 1.1.3.4 Einleitung). Tricyanoethylen-Funktionen zählen zu den stärksten, in der organischen Chemie bekannten, Akzeptor-Gruppen. Niedermolekulare Tricyanoethylen-substituierte Triphenylamine werden durch Substitutions-Reaktion von Tetracyanoethylen mit den elektronreichen Arylaminen erhalten (siehe Abbildung 2.52)¹⁰⁰. Dabei wird in einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus Tetracyanoethylen in para-Position des Aromaten substituiert. Nach einer spontan verlaufenden Eliminierung von Cyanwasserstoff, erhält man die Tricyanovinyl-substituierten Substanzen.

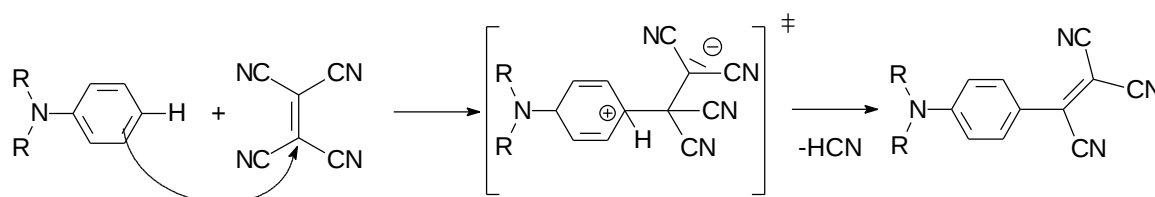
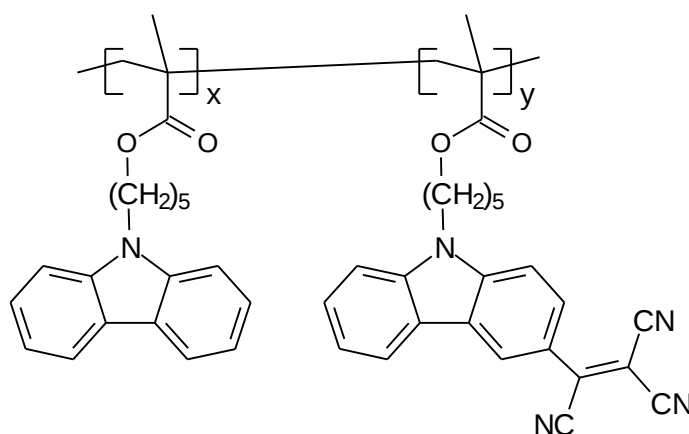


Abbildung 2.52

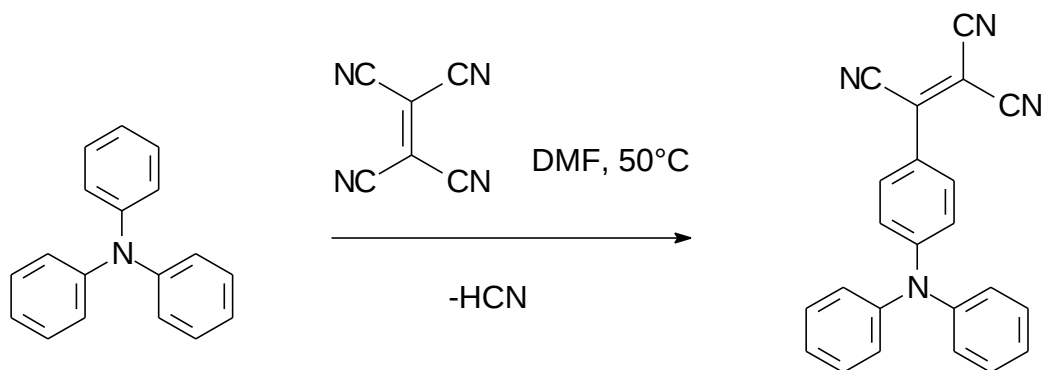
Mechanismus der Reaktion von Tetracyanoethylen mit Arylaminen.

Twieg et al. berichten von überdurchschnittlich hohen Photo-Stabilitäten des Tricyanoethylen-substituierten Triphenylamins¹⁰¹. Kippelen et al. konnten an statistischen Methylmethacrylat-Copolymeren mit partiell Tricyanoethylen-substituierten Carbazol-Seiten-Gruppen einen PR-Effekt beobachten⁴⁸ (siehe Abbildung 2.53).

**Abbildung 2.53**

Struktur des photorefraktiven Methylmethacrylat-Polymeren von Kippelen et al. mit partiell Tricyanoethylen-substituierten Carbazol-Seiten-Gruppen.

Tricyanoethylen-substituiertes Triphenylamin (TPA-TCE) wurde durch Umsetzung von Triphenylamin mit Tetracyanoethylen in DMF bei 50°C in guten Ausbeuten (80%) erhalten (siehe Abbildung 2.54). Der Farbstoff bildet in Substanz grün-metallisch schimmernde Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 178°C. In organischen, aprotischen Lösungsmitteln mittlerer und hoher Polarität besitzt die Verbindung eine tief blau-violette Färbung ($\lambda_{\text{max}}=517\text{nm}$ in THF).

**Abbildung 2.54**

Darstellung von 4-(Tricyanovinyl)phenyl-diphenylamin (TPA-TCE).

Mehrfache Tricyanovinylierung des Triphenylamins wird so nicht erhalten. Dünnschicht-chromatographische Untersuchungen ergeben lediglich Spuren des disubstituierten Arylamins. Dies lässt sich auf die Reduzierung der Elektronendichte im gesamten π -System des mono-substituierten TPA's zurückführen. Aus diesem Grund werden entsprechende di- und tri-substituierte Produkte via Knoevenagel-

Reaktionen von Aldehyden mit Malodinitrilen, gefolgt von CN^- -Additionen an die entstandenen Dicyanovinyl-Gruppen, dargestellt⁷⁷. Disubstituierte Produkte besitzen in THF ein $\lambda_{\text{max}}=536 \text{ nm}$.

2.2.5.1 Polymeranaloge Umsetzungen an Homopolymeren

2.2.5.1.1 Polymeranaloge Tricyanovinylierung

Die polymeranaloge Umsetzung von PDPAS mit Tetracyanoethylen kann nicht analog zur niedermolekularen Reaktion in DMF durchgeführt werden, da sich das Polymer in diesem Lösungsmittel nicht hinreichend löst. Ein Gemisch von DMF/Dioxan im Verhältnis 1:5 erweist sich als geeignet für die Umsetzung (siehe Abbildung 2.55). Verglichen mit der niedermolekularen Reaktion von Triphenylamin, findet in der unpolareren Polymer-Lösung eine langsamere Umsetzung statt. Aus diesem Grund wurde die Reaktions-Temperatur auf 120°C gesteigert. Die funktionalisierten Polymere können dann in Diethylether gefällt werden. Durch Extraktion mit Diethylether wurde überschüssiges Tetracyanoethylen entfernt.

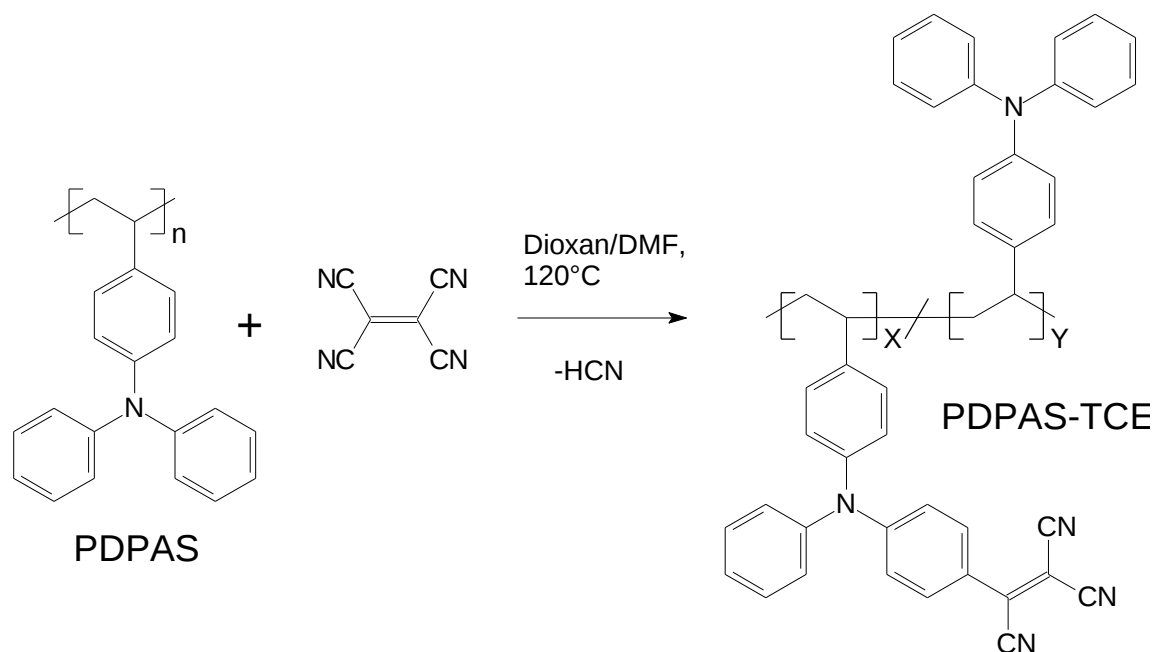


Abbildung 2.55

Polymeranaloge Umsetzung von PDPAS mit Tetracyanoethylen zum statistischen Copolymer PDPAS-TCE.

In Abbildung 2.56 werden die Protonen-Resonanz-Spektren von TPA-TCE (A), PDPAS-TCE(14), welches zu 14mol% mit Tricyanovinyl-Gruppen substituiert wurde (B), und PDPAS (C) verglichen.

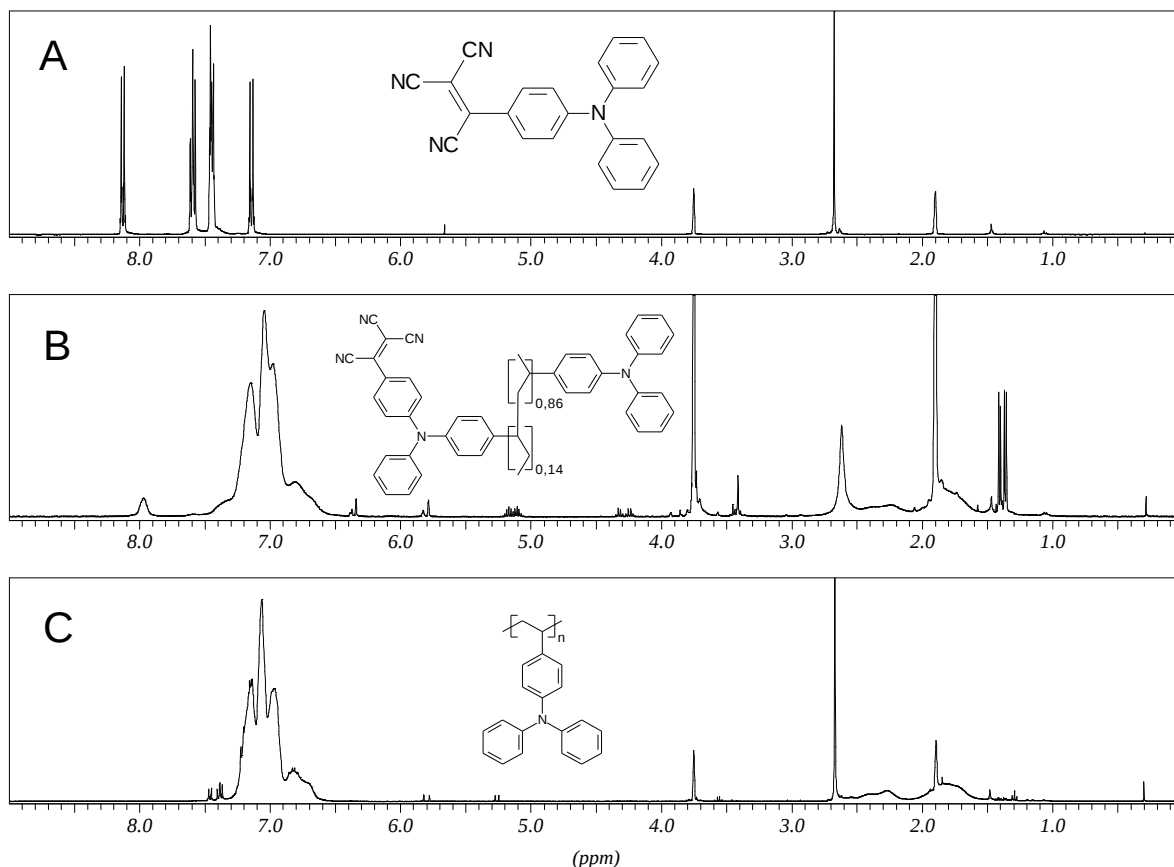


Abbildung 2.56

Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von 4-(Tricyanovinyl)phenyl(diphenyl)amin (A), PDPAS welches zu 14mol% mit Tricyanovinyl-Gruppen substituiert wurde (B) und PDPAS (C). Die Spektren wurden in THF als Lösungsmittel aufgenommen.

Die Spektren wurden in deuteriertem THF aufgenommen. Signale bei 3,75ppm und 1,9ppm stammen von Verunreinigungen des Lösungsmittels durch undeutertes THF. Der Peak bei 2,65ppm wird durch Wasser-Spuren verursacht. Das Spektrum von PDPAS-TCE wurde an einer Probe mit geringerer Konzentration als die der Proben A und C aufgenommen. Der Vergleich der drei Spektren zeigt eine deutliche Verbreiterung der Polymer-Signale (B+C) gegenüber denen des niedermolekularen Farbstoffes (A). Insbesondere die Signale des Polyethylen-Rückgrates (1,3ppm bis

2,7ppm) können nicht mehr diskret aufgelöst werden. Die Tricyanovinyl-Substitution des Triphenylamins resultiert in einer deutlichen Verschiebung der Aryl-Protonen-Signale zu tieferem Feld. Der Peak bei 8,13ppm, welcher den Protonen in metha-Stellung zur TCE-Gruppe entspricht, lässt sich auch im PDPAS-TCE diskret detektieren. Integration dieses Signals ergibt einen Farbstoff-Gehalt von 17mol% und verdeutlicht so die geringere Genauigkeit dieser Bestimmung verglichen mit der Farbstoff-Bestimmung durch UV/VIS-Spektroskopie (14mol%). Der Substitutions-Grad an TCE-Gruppen wird deshalb im Folgenden durch UV/VIS-Spektroskopie ermittelt.

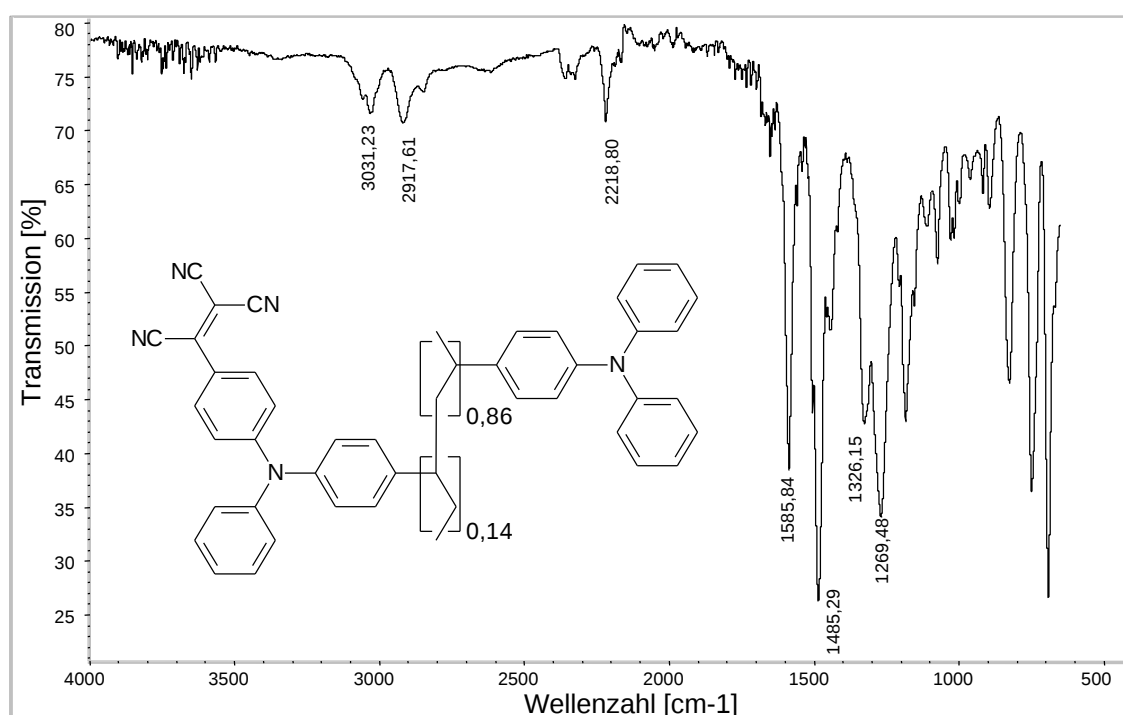


Abbildung 2.57

IR-Spektrum von PDPAS-TCE(14) mit 14mol% Tricyanovinyl-Substituenten.

In Abbildung 2.57 wird das IR-Spektrum von PDPAS-TCE mit 14mol% Tricyanovinyl-Substituenten abgebildet. Im Bereich bis 2000cm^{-1} dominieren die C-N-Streck-Schwingungen und Aryl-Ring-Signale. Unterhalb der CO_2 -Signatur findet sich bei $2218,8\text{cm}^{-1}$ eine scharfe Absorption, welche den Nitril-Streck-Schwingungen der Tricyanovinyl-Gruppen zugeordnet wird.

In Abbildung 2.58 werden die UV/VIS-Spektren des Tricyanovinyl-substituierten, niedermolekularen Triphenylamins TPA-TCE mit dem partiell funktionalisierten PDPAS-TCE(20) verglichen. Im Spektrum des substituierten Polymeres ist das Absorptions-Maximum mit 520nm um 3nm bathochrom gegenüber den niedermolekularen Farbstoff verschoben. Dies kann durch dem zusätzlichen +I-Effekt der Alkyl-Gruppen des Polyethylen-Rückgrates erklärt werden.

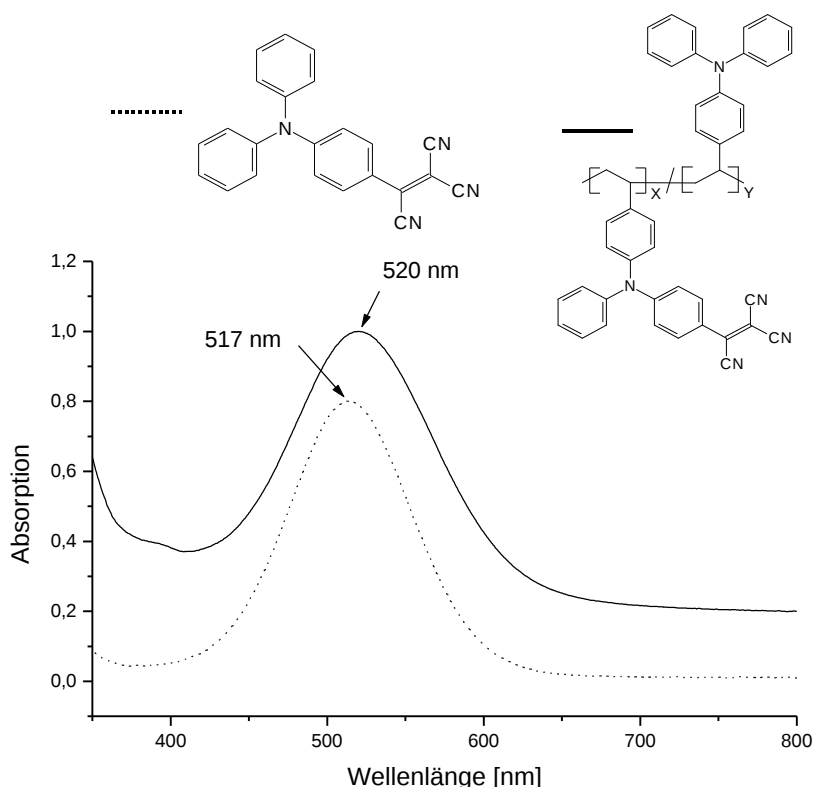


Abbildung 2.58

Vergleich der in THF aufgenommenen UV/VIS-Spektren von Tricyanovinyl-substituiertem Triphenylamin TPA-TCE mit dem partiell Tricyanovinyl-substituierten, statistischen Copolymer PDPAS-TCE(20).

Der Umsatz der polymeranalogen Reaktion von PDPAS mit Tetracyanoethylen wurde durch UV/VIS-Spektroskopie verfolgt. In Abbildung 2.59 wird die zeitabhängige Absorption der Reaktions-Lösung abgebildet. Die Messung wurde bei 520nm verfolgt. Auf Grund bekannter Konzentrationen, kann die Zunahme der Absorption mit dem molaren Einbau der Chromophore in das Polymer korreliert werden. Es wird ein linearer Verlauf der Reaktions-Kinetik bis zu einem Umsatz des

Polymeren von 20mol% gefunden, bevor die Reaktion abgebrochen wurde. Prinzipiell sind also auch höhere Substitutions-Grade möglich.

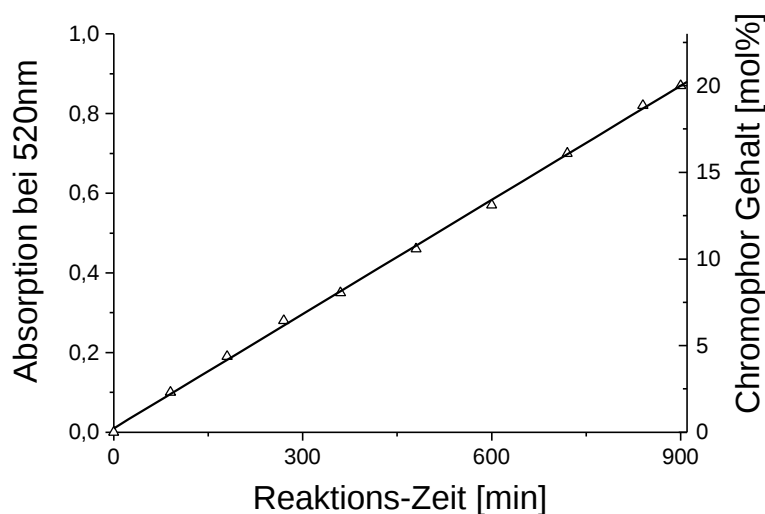
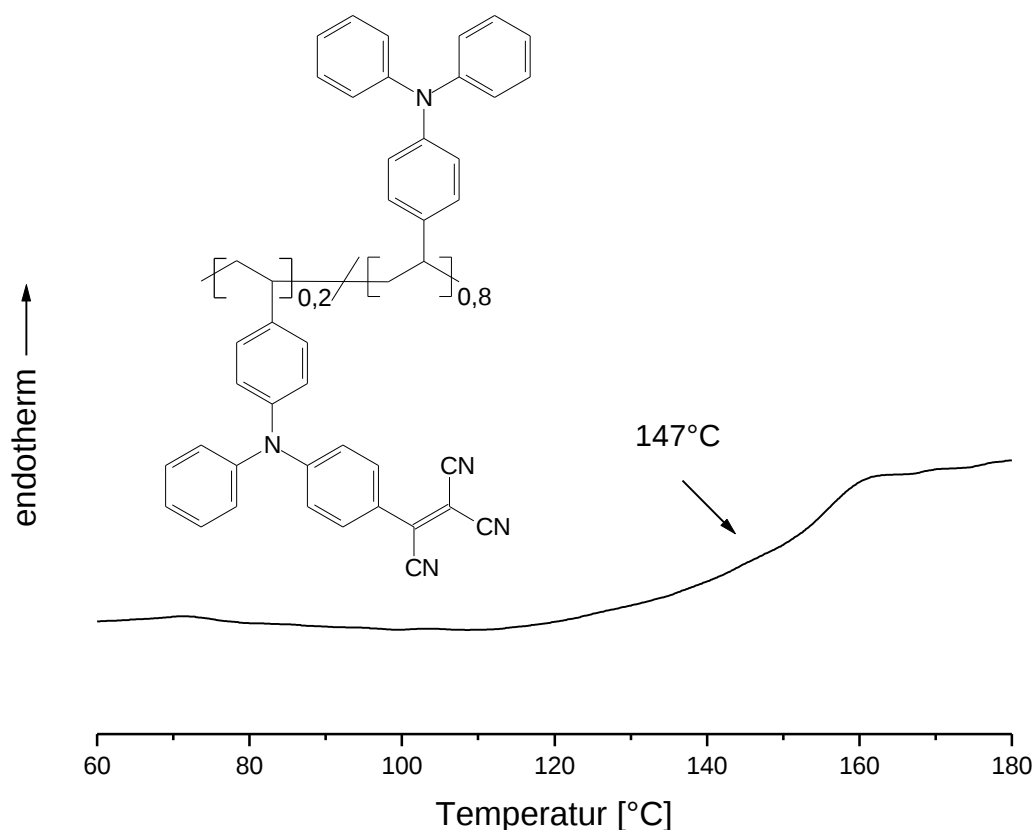


Abbildung 2.59

Verfolgung der Reaktions-Kinetik der polymeranalogen Umsetzung von PDPAS mit Tetracyanoethylen mittels UV/VIS-Spektroskopie.

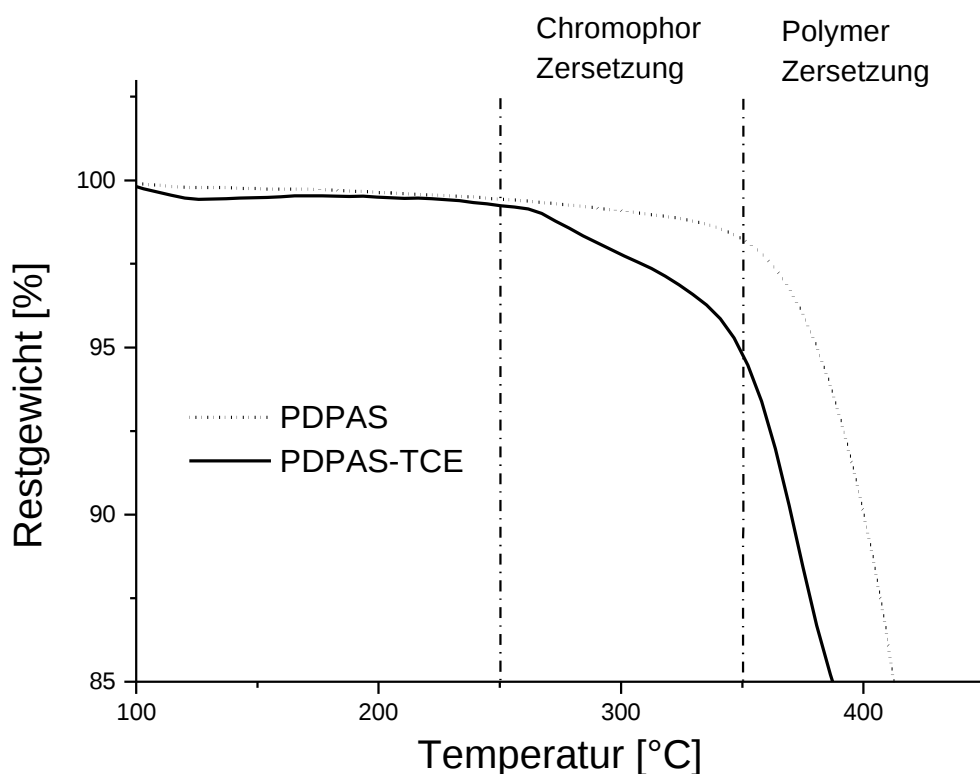
Nach der polymeranalogen Umsetzung verbleiben die Polymere löslich in aprotischen Lösungsmitteln mittlerer und hoher Polarität. Es werden keine Anzeichen von Vernetzungs-Reaktion gefunden. Größenausschluss-Untersuchungen der Tricyano-funktionalisierten Polymere zeigen sehr große Verschiebungen zu höheren Molekulargewichten gegenüber den Ausgangs-Polymeren. Mit abnehmender Konzentration der untersuchten Polymer-Lösungen reduzieren sich die ermittelten Molekulargewichte. Daraus wird geschlossen, dass die stark polaren Chromophoren durch Bildung von Aggregaten verfälschte Ergebnisse in der Größenausschluss-Chromatographie liefern.

Differential-Kalorimetrische Untersuchungen eines funktionalisierten Polymers PDPAS-TCE mit 20mol% Farbstoff-Gehalt ergeben ein amorphes Material mit der Glastemperatur $T_g=147^\circ\text{C}$ (siehe Abbildung 2.60). Die polymeranaloge Umsetzung steigert also die Glastemperatur um 10°C gegenüber PDPAS. Der Glasübergang des statistischen Copolymers zeigt einen großen Bereich für den Übergang, was auf die molekulare Uneinheitlichkeit des Materials zurückzuführen ist.

**Abbildung 2.60**

Differential-Kalorimetrische Untersuchungen von PDPAS-TCE(20), welches zu 20mol% mit Tricyanovinyl-Gruppen substituiert ist.

Die Thermostabilitäten des Tricyanovinyl-substituierten Polymeren PDPAS-TCE(20) wurden durch thermogravimetrische Untersuchungen ermittelt. In Abbildung 2.61 werden die Ergebnisse von PDPAS-TCE mit dem unsubstituierten Polymer PDPAS verglichen. Man erkennt einen Gewichtsverlust des substituierten Polymeren oberhalb von 250°C. Dieser wird der Zersetzung der Chromophoren zugerechnet. Ein direkter Vergleich mit dem niedermolekularen Farbstoff (Smp.=178°C) wird durch dessen Sublimation verhindert. Das Polymer-Gerüst von PDPAS weist erst oberhalb von 350°C einen Gewichtsverlust auf.

**Abbildung 2.61**

Thermogravimetrie von PDPAS und dem statistischen Copolymer PDPAS-TCE(20).

Analog zu PDPAS wurde auch das dimethyl-substituierte PDTAS mit Tetracyanoethylen umgesetzt. Hierbei detektieren UV/VIS-Untersuchungen keinerlei Bildung von Chromophoren. Die Spektren des PDTAS bleiben unverändert. Die Methyl-Substitution der para-Stellungen des Arylamins verhindern somit dessen Tricyanovinylisierung.

2.2.5.1.2 Polymeranaloge Nitrierung

Die Materialeigenschaften von Polymeren können durch polymeranaloge Reaktionen moduliert werden, ohne deren Polymerisationsgrad zu verändern. Durch die Umsetzung zu Farbstoff-substituierten Verbindungen lässt sich etwa das UV/VIS-Spektrum der Polymere gezielt verändern. Dies wiederum bietet dem Experimentator eine elegante Möglichkeit, unterschiedliche Blöcke in Block-Copolymeren getrennt zu

untersuchen. Durch Farbstoff-Substitution von Makroinitiatoren können diese im UV/VIS-Spektrum im späteren Block-Copolymer identifiziert werden. So lässt sich auch der eindeutige Nachweis für eine erfolgreiche Block-Copolymerisation erbringen. Polymeranaloge Substitution durch Tetracyanoethylen führte zu stark polaren Materialien, welche bei der Größenausschluss-Chromatographie durch Aggregat-Bildung zu Verfälschungen der Ergebnisse neigen (siehe Kapitel 2.2.5.1.1). Aus diesem Grund wurde nach einer Farbstoff-Funktionalisierung gesucht, welche das UV/VIS-Spektrum des Makroinitiatoren hinreichend manipuliert, nicht aber sein Elutions-Verhalten verändert. Hierfür wurde die partielle Nitrierung gewählt. Triphenylamine lassen sich schonend durch 4-Nitro-4-methyl-2,3,5,6-tetrabromo-2,5-cyclohexadien-1-on bei Raumtemperatur in THF nitrieren (siehe Abbildung 2.62)¹⁰².

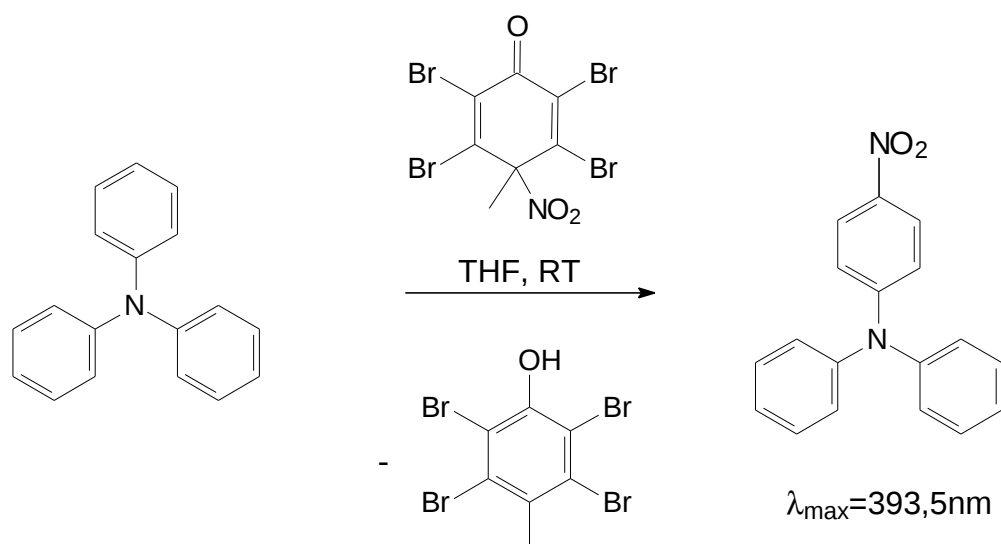


Abbildung 2.62

Nitrierung von Triphenylamin mittels 4-Nitro-4-methyl-2,3,5,6-tetrabromo-2,5-cyclohexadien-1-on.

Mononitriertes TPA besitzt ein Absorptions-Maximum in THF bei $\lambda=393,5\text{nm}$, wohingegen unsubstituiertes TPA keine Absorptionen oberhalb von 350nm aufweist. In Abbildung 2.63 wird das Schema der Reaktions-Abfolge dargestellt, welche zum Nachweis der Block-Bildung verwendet wurde.

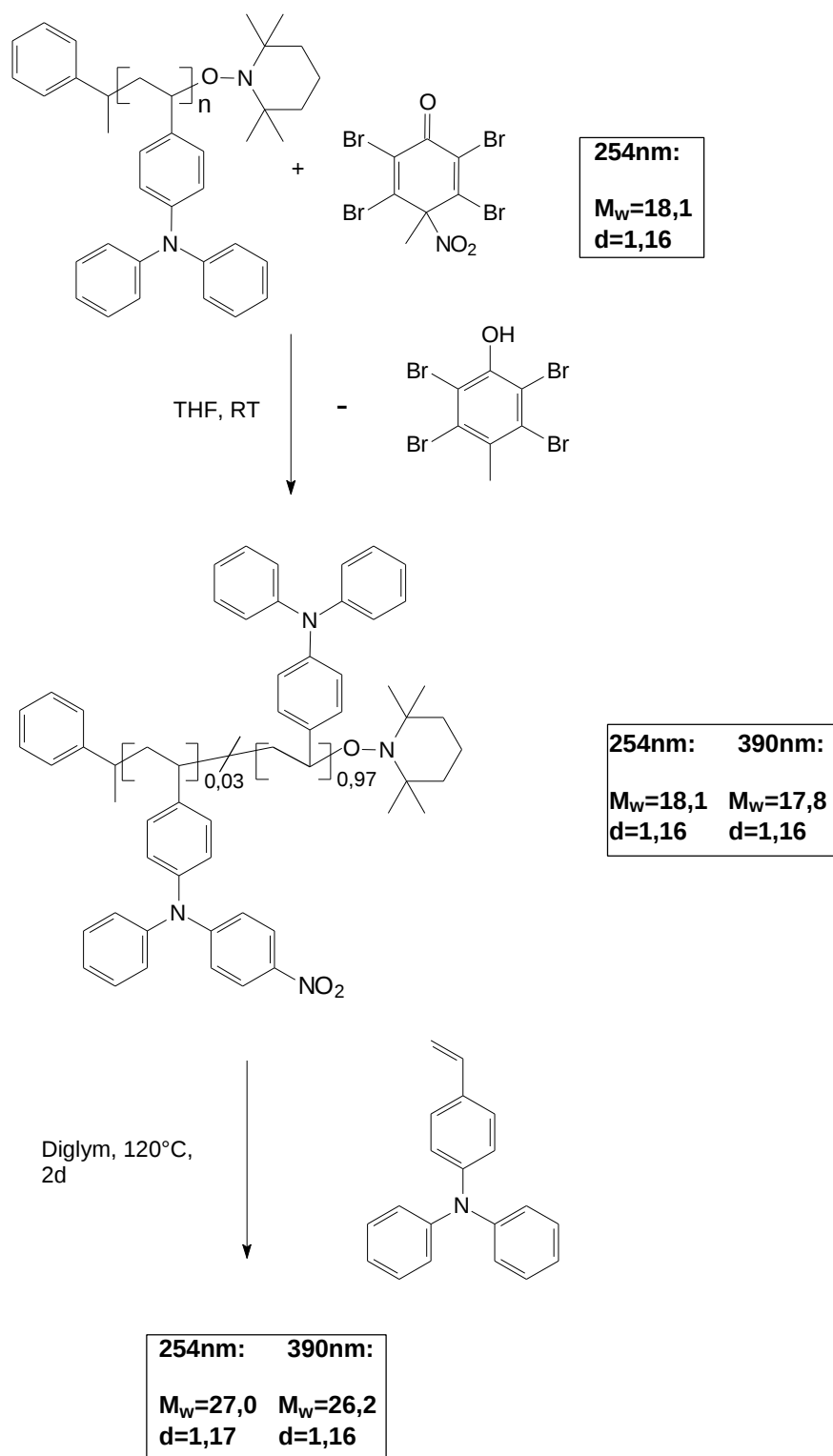


Abbildung 2.63

Schema der partiellen Nitrierung des PDPAS-Makroinitiators und anschließender Copolymerisierung. Durch Analyse der Größenausschluss-Chromatographie mittels UV/VIS-Detektoren kann die Block-Struktur des Polymeren nachgewiesen werden.

Als erster Schritt wurde ein PDPAS-Makroinitiator, mit dem Molekulargewicht von $M_w=18,1\text{kg/mol}$, mit dem Nitrierungs-Agens zu 3mol% nitriert. Das so erhaltene, statistische Copolymer besitzt ein identisches Elutions-Verhalten, wie das Ausgangs-Makroinitiator. Dies kann aus dem Vergleich der Größenausschluss-Ergebnisse geschlossen werden. Die Elutions-Zeiten werden bei den durchgeführten Analysen durch einen UV/VIS-Detektor bei unterschiedlichen Wellenlängen ermittelt. Die Wahl der Detektions-Wellenlänge erlaubt hierbei die Differenzierung zwischen nitriertem TPA ($\lambda=390\text{nm}$) und unsubstituiertem TPA ($\lambda=254\text{nm}$). Das Molekulargewicht des nitrierten Makroinitiators ist bei unterschiedlichen Detektions-Wellenlängen nahezu identisch. Das markierte Makroinitiator wird mit DPAS umgesetzt und auf sein Molekulargewicht hin untersucht. Auch hierbei sind, im Rahmen der Messgenauigkeit, die Messergebnisse bei beiden Wellenlängen identisch. Das Molekulargewicht wurde nach der Umsetzung mit dem Monomer deutlich gesteigert, die Polydispersität verbleibt allerdings unverändert.

Diese Resultate schließen die thermisch-induzierte Polymerisation von DPAS als hauptsächliche Ursache der Steigerung des Molekulargewichtes aus. In diesem Fall dürfte das Mess-Ergebnis bei 390nm nur geringfügig steigen und müsste sich deutlich von den Werten der Messungen bei 254nm unterscheiden. Die polymeranaloge Nitrierung erbringt somit einen eindeutigen Beweis für das Vorliegen von Block-Copolymeren.

2.2.5.2 Polymeranaloge Umsetzungen an Block-Copolymeren

Da PDTAS nicht mit Tetracyanoethylen reagiert (siehe Kapitel 2.2.5.1.1), lassen sich PDPAS-block-PDTAS-Polymere selektiv im PDPAS-Block mit Tricyanovinyl-Gruppen substituieren. Die DSC-Ergebnisse der unsubstituierten Block-Copolymere zeigen zwar noch keine Unmischbarkeit der Blöcke an, sie deuten jedoch Mischungs-Unverträglichkeiten untereinander an (siehe Kapitel 2.2.4). Es ist anzunehmen, dass die selektive Substitution an nur einem Block, zur thermodynamisch-bedingten Unmischbarkeit der beiden Blöcke führt. In Hinsicht auf mögliche Anwendungen als PR-Material, ergeben sich aus der Phasen-Separation interessante Material-Eigenschaften. Die Phasen-Trennung des NLO-funktionalisierten Blockes vom unsubstituierten Block führt zur Konzentration der Dipolmomente der Farbstoffe in einer Phase (siehe Abbildung 2.64). Daraus resultieren unterschiedliche

Ladungsträger-Beweglichkeiten in den beiden Phasen. So können sich die Ladungsträger in der unsubstituierten Phase nahezu unbeeinflusst von den polaren Farbstoffen bewegen.

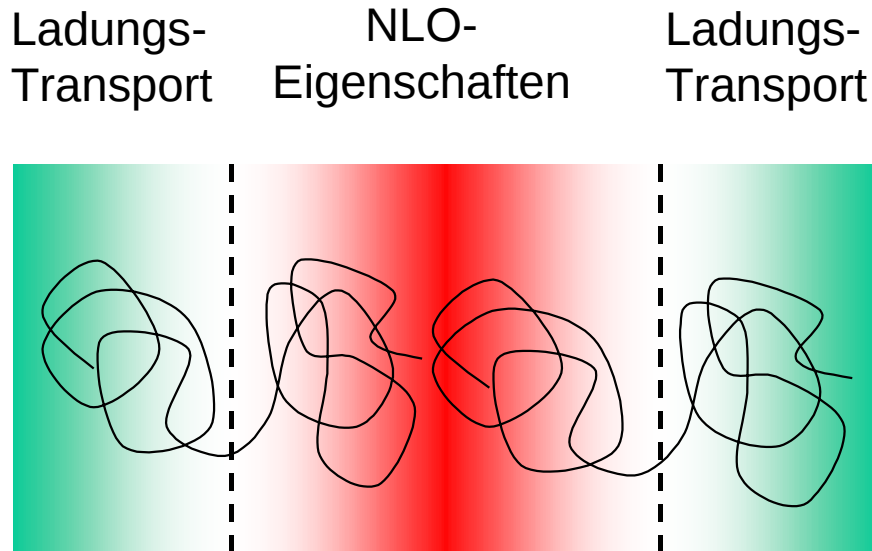
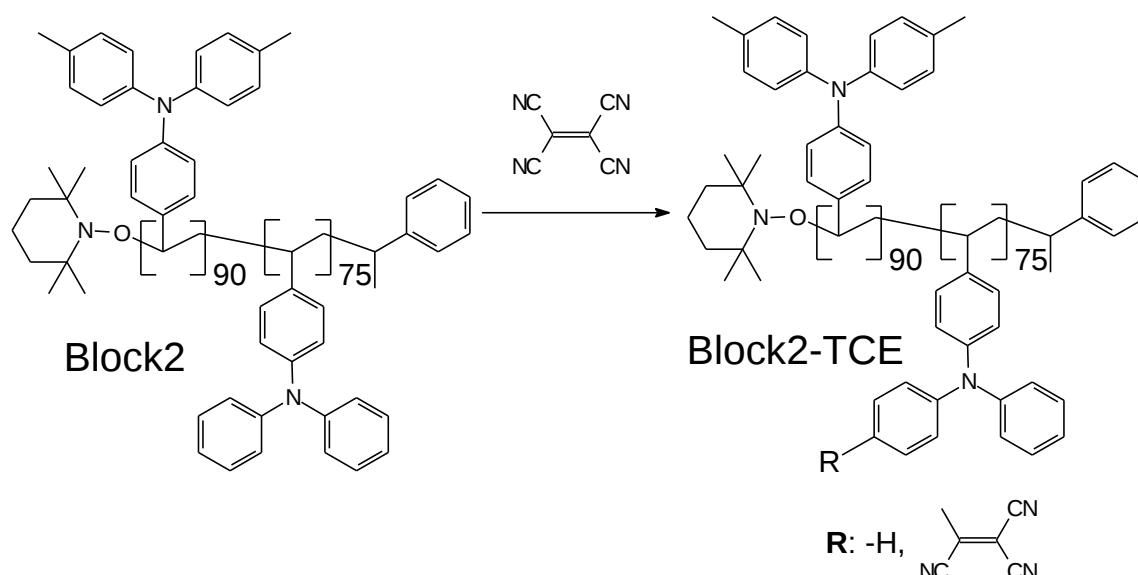


Abbildung 2.64

Schematische Verdeutlichung der Phasen-Trennung des NLO-funktionalisierten Blockes von dem unsubstituierten Block in einem Block-Copolymer. Daraus entstehen unterschiedliche Ladungsleitung- und NLO-Eigenschaften in den unterschiedlichen Phasen.

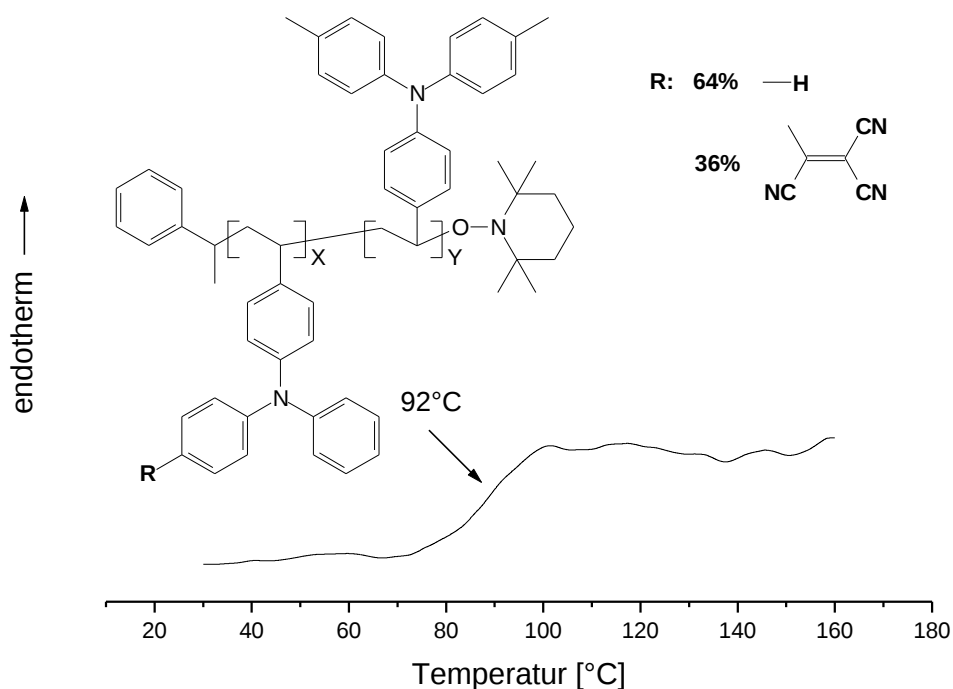
Die polymeranaloge Umsetzung eines Block-Copolymers mit Tetracyanoethylen erfolgte analog den Umsetzungen in Kapitel 2.2.5.1.1. Als Block-Copolymer wurde Block2 verwendet, ein Material mit den Polymerisationsgraden $P_{n,PDTAS}=90$ -block- $P_{n,PDPAS}=75$ (siehe Abbildung 2.65).

**Abbildung 2.65**

Polymeranaloge Tricyanovinylierung des Block-Copolymeren Block2 zu Block2-TCE.

Quantitative Analyse des Farbstoff-Gehaltes des Block-Copolymeren mittels UV/VIS-Spektroskopie ergab einen Tricyanovinyl-Substitutions-Grad von 15mol% (20gew%). Dies bedeutet, unter Berücksichtigung der Konstitution des Block-Copolymeren, einen Substitutions-Grad des PDPAS-Blockes von 36mol% (49gew%). Das Absorptions-Maximum des Materials liegt, vergleichbar dem der substituierten Homopolymere, in THF bei $\lambda=520\text{nm}$.

Differential-kalorimetrische Untersuchungen des Farbstoff-substituierten Block-Copolymeres Block2-TCE(36) detektieren ein amorphes Material mit einem Glas-Übergang bei 92°C (siehe Abbildung 2.66). Dieser Übergang ist gegenüber dem unsubstituierten Block-Copolymer um 55°C erniedrigt und sehr breit (ca. 30°C). Analog zu den unsubstituierten Block-Copolymeren, wird die Breite des Glas-Übergangs als Überlagerung von einzelnen T_g 's erklärt. Die niedrige Übergangs-Temperatur von Block2-TCE(36), verglichen mit den Makroinitiatoren (PDTAS: $T_g=136^\circ\text{C}$, PDTAS: $T_g=143^\circ\text{C}$) und dem, mit 20mol% Tricyanovinyl-substituierten, Copolymer PDPAS-TCE(20) ($T_g=147^\circ\text{C}$), erhärten die Annahme einer inhärenten Erhöhung des freien Volumens in der Probe, welche durch eine Phasen-Unverträglichkeit der beiden Blöcke verursacht wird.

**Abbildung 2.66**

Differential-Kalorimetrische Untersuchung des Tricyanovinyl-substituierten Block-Copolymeres Block2-TCE(36).

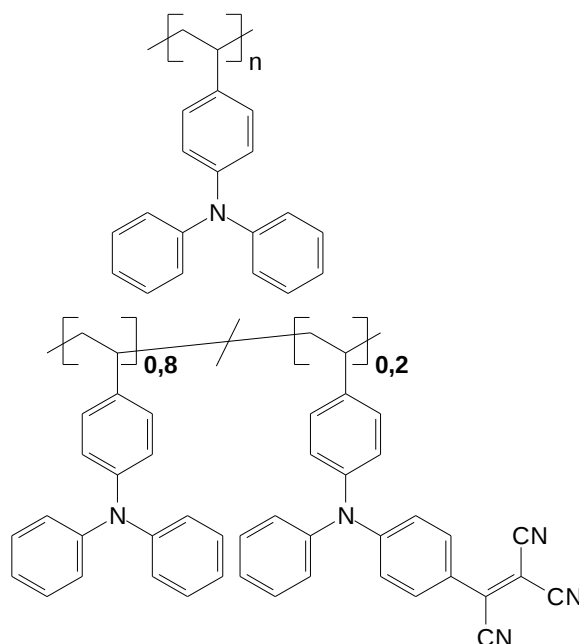
In Tabelle 10 werden die Glastemperaturen und Polymerisationsgrade der Homopolymere, Block-Copolymere und der Tricyanovinyl-substituierten Polymere PDPAS-TCE(20) sowie Block2-TCE(36) zusammen gefasst.

Tabelle 10

Vergleich der Glastemperaturen und Polymerisationsgrade der Homopolymere DPAS, PDTAS, des Block-Copolymeren Block2 und der Tricyanovinyl-substituierten Polymere PDPAS-TCE(20) sowie Block2-TCE(36)

Polymer	P _n	T _g [°C]
PDTAS	90	143
PDPAS	91	136
PDPAS-TCE(20)	91	147
Block2	PDTAS:90, PDPAS:75	121
Block2-TCE(36)	PDTAS:90, PDPAS:75	92

Blend:



Block:

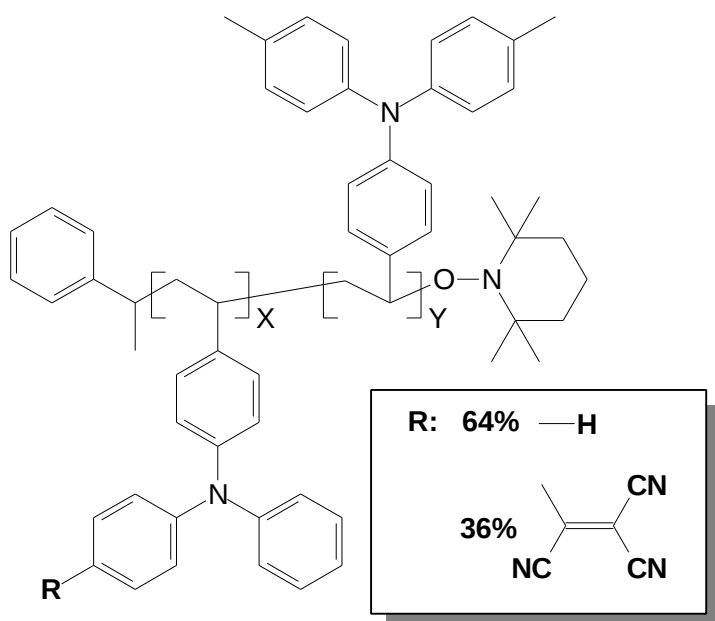
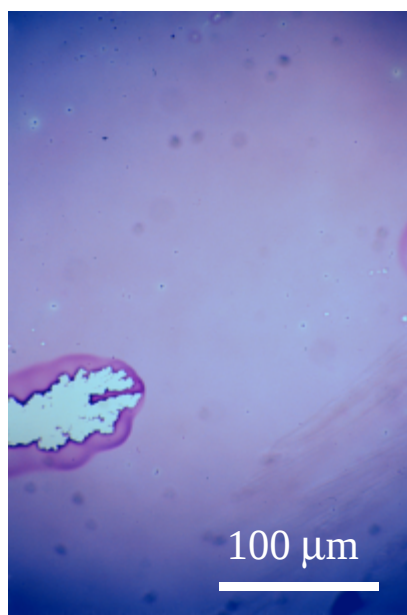


Abbildung 2.67

Mikroskop-Photos von Filmen aus a) einem Blend von PDPAS und PDPAS-TCE(20), mit einem Substitutions-Grad von 20mol% an Tricyanovinyl-Gruppen, b) Block-Copolymer Block2-TCE(36), mit einem Substitutions-Grad des PDPAS-Blocks von 36mol% an Tricyanovinyl-Gruppen.

Zur Untersuchung des Phasen-Verhaltens des Block-Copolymeren Block2-TCE(36), wurde ein dünner Film des Materials unter dem Mikroskop betrachtet. Der Film wurde mittels Spin-Coating-Technik auf einem Glaträger aufgebracht und bei 120°C für eine Stunde getempert. Von einem Blend aus PDPAS und PDPAS-TCE(20), mit einem Substitutions-Grad von 20mol% an Tricyanovinyl-Gruppen, wurde ebenfalls ein Film präpariert. Photos der beiden Filme, welche durch ein Mikroskop aufgenommen wurden, sind in Abbildung 2.67 dargestellt.

Das Photo des Blends weist zwei unterschiedliche Phasen auf. Die helle, farblose Phase kann dem unsubstituierten PDPAS zugeordnet werden, die violette Phase dem statistischen Copolymer PDTAS-TCE(20). Im abgebildeten Bereich des Filmes findet sich ein Gradient von PDPAS-reicheren Regionen in der oberen linken Bild-Hälfte, hin zu PDPAS-TCE-reicheren Bereichen im unteren rechten Bild-Ausschnitt. Beide Filme wurden mit einem Profilometer vermessen. Die Filme besitzen Dicken von 0,5µm-1,0µm und weisen glatte Oberflächen auf, so dass Blasen im Film ausgeschlossen werden können. Das Photo kann als Beweis für die Mischungs-Unverträglichkeit der beiden Polymere angesehen werden, welche durch eine 20mol%ige Substitution durch Tricyanovinyl-Gruppen verursacht wird.

Das Photo des Block-Copolymers Block2-TCE(36) weist bei dem verwendeten Maßstab, keine sichtbaren Phasen-Trennungen auf. Die einheitliche, violette Färbung wird lediglich durch den Film-Defekt im unteren, linken Bereich des Bild-Ausschnittes unterbrochen. Die Block-Copolymere zeigen auf der beobachteten, makroskopischen Größen-Skala ein homogenes, optische Verhalten. Die Phasen-Trennung der beiden Polymere im Blend bestärkt allerdings die Erwartung einer sub-mikroskopischen Uneinheitlichkeit der beiden Blöcke. Es sei darauf hingewiesen, dass sich die beiden Polymere im Blend lediglich durch den Substitutions-Grad (20mol%) an Tricyanovinyl-Funktionen unterscheiden, während es sich im Block-Copolymer um zwei unterschiedliche Monomer-Blöcke handelt, die zudem in einem Block einen höheren Substitutions-Grad an Tricyanovinyl-Funktionen (36mol%) aufweisen.

2.2.6 Cyclo-Voltammetrie an Triphenylamin-Polymeren

Die Cyclo-Voltammetrie wurde dazu verwendet, Redox-Potentiale der TPA-Polymere in Lösung zu ermitteln. Als Lösungsmittel dienten Acetonitril und Dichlormethan. Die verwendete Mess-Zelle benutzte einen Drei-Elektroden-Aufbau mit Ag/AgCl-Referenz-, Graphit-Arbeits- und Platin-Gegen-Elektroden. Alle Messungen wurden mittels Ferrocen auf die Standard-Wasserstoff-Elektrode geeicht. Die Untersuchungen fanden nicht unter Standard-Bedingungen statt (verwendete Konzentrationen ca. 10^{-3} mmol/l).

2.2.6.1 Unsubstituierte TPA-Polymere

Analog zu Carbazolen, kuppeln auch Triphenylamin-Radikal-Kationen in der 4-Position der Aromaten (siehe Abbildung 2.68).

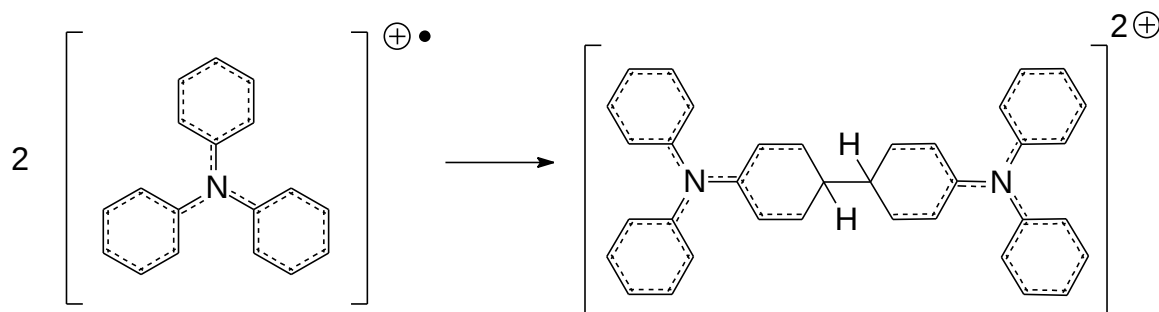


Abbildung 2.68

Schema der Kupplung von Triphenylamin-Radikal-Kationen.

Bei der Cyclo-Voltammetrie treten hohe Konzentrationen von Radikal-Kationen an der Arbeits-Elektrode auf, so dass hier Kupplungen stark begünstigt werden. Im Fall des TPA's (siehe Abbildung 2.69) findet man im ersten, anodischen Scan des Cyclo-Voltammogramms zwar ein Oxidations-Potential der TPA-Verbindung oberhalb von 0,9V (Lit.: $0,88\text{V}^{103}$). In der anschließenden Reduktion des Kathions zeigen sich dann jedoch zwei Potentiale, welche dem TPA (unterhalb von 0,9V) und dem dimeren Kupplungs-Produkt (unterhalb von 0,8V) zugeordnet werden können. Es findet hier

also ein reversibler Elektronen-Übertrag statt, gefolgt von einer partiellen, irreversiblen Reaktion (E_rC_i -Mechanismus).

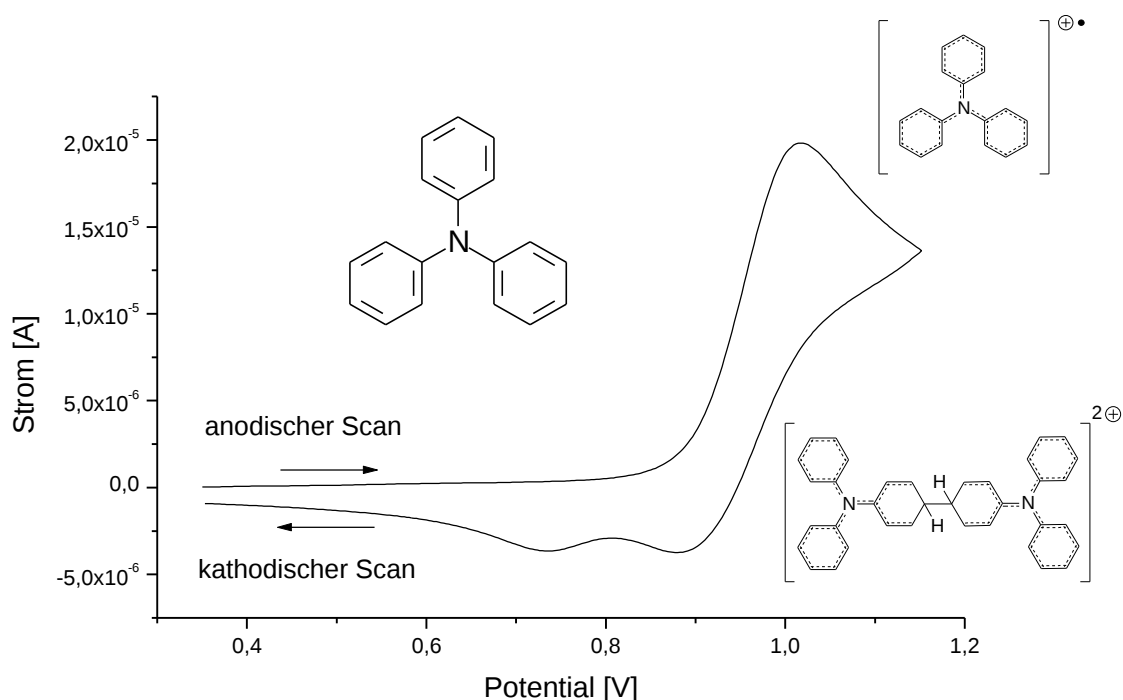
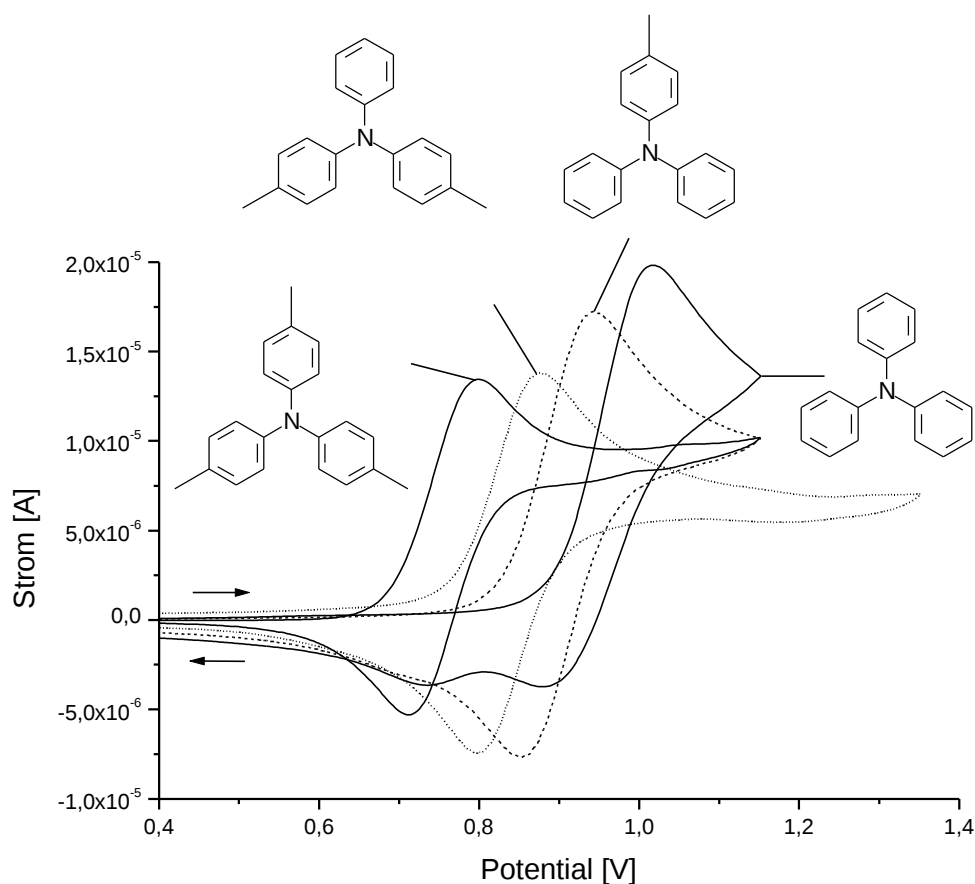


Abbildung 2.69

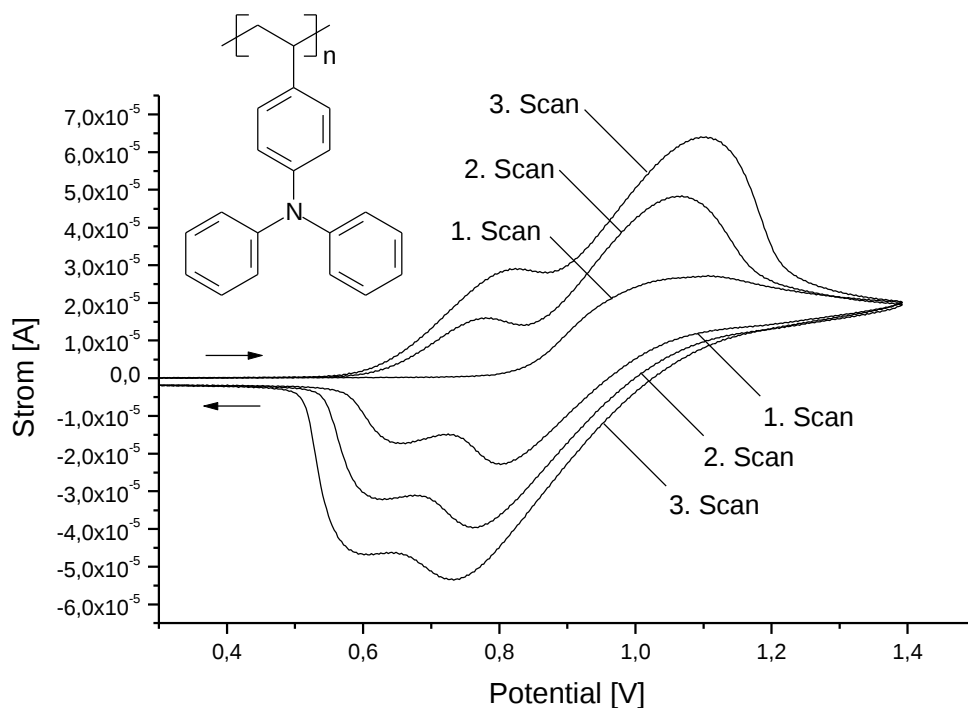
Cyclo-Voltammogramm von TPA.

Durch Methyl-Substitution in der para-Positionen der Phenyl-Substituenten kann die Kupplungs-Reaktion blockiert werden. In Abbildung 2.70 werden die Cyclo-Voltammogramme unterschiedlich Methyl-substituierter Triphenylamine verglichen. Methyl-Gruppen erhöhen durch ihren +I-Effekt die Elektronen-Dichte der Arylamine und vermindern deren Oxidations-Potentiale E_{ox} . So sinkt E_{ox} von Triphenylamin ($E_{ox}=0,88V$) über Toluyldiphenylamin ($E_{ox}=0,84V$) und Ditoluyldiphenylamin ($E_{ox}=0,80V$) hin zum Tritoluyldiphenylamin ($E_{ox}=0,76V$). Mit zunehmender Methyl-Substitution sinkt der Anteil an Kupplungen der Radikal-Kationen. Während unsubstituiertes Triphenylamin noch eine deutliche Aufspaltung des kathodischen Signals zeigt, reduziert sich dies bei Anwesenheit von Toluyldiphenylgruppen auf eine Verbreiterungen der Banden. Tritoluyldiphenylamin zeigt keine Kupplung mehr, sondern ein reversibles Redox-Verhalten.

**Abbildung 2.70**

Vergleich von Triphenylaminen mit unterschiedlichem Methyl-Substitutions-Grad der Phenyl-Gruppen.

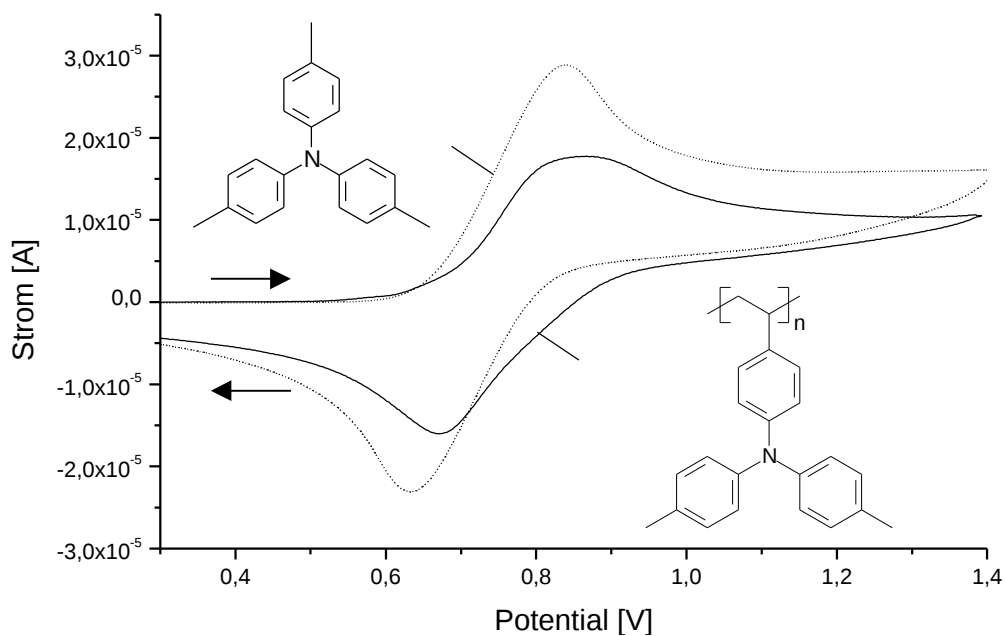
PDPAS zeigt breitere Signale als das niedermolekulare TPA (siehe Abbildung 2.71). Der Grund hierfür ist eine verlangsamte Kinetik, bedingt durch das höhere Molekulargewicht der polymeren Verbindungen. Die beobachteten Oxidations-Prozesse des Polymeren sind deshalb, bei der verwendeten Scan-Geschwindigkeit (100mV/s), quasi-reversibel. Für die TPA-Einheiten des PDPAS erkennt man im ersten, anodischen Scan ein vergleichbares Oxidations-Potential oberhalb von 0,85V, wie für Toluyldiphenylamin. Im darauf folgenden kathodischen Scan findet sich dann sowohl der quasi-reversible Reduktions-Peak, als auch ein Potential unterhalb 0,7V, welches der Bildung von Dimeren zugeordnet wird. Diese Zuordnung kann durch Wiederholung der Scans gestützt werden. Im 2. und 3. Scan finden sich zunehmende Ströme für das Kupplungs-Produkt, die mit jeder Scan-Wiederholung an Intensität gewinnen. Während der Messung bildet sich ein Film auf der Arbeits-Elektrode. Dieser ist auch verantwortlich für die konzentrations-bedingte Zunahme der Ströme bei wiederholten Scans.

**Abbildung 2.71**

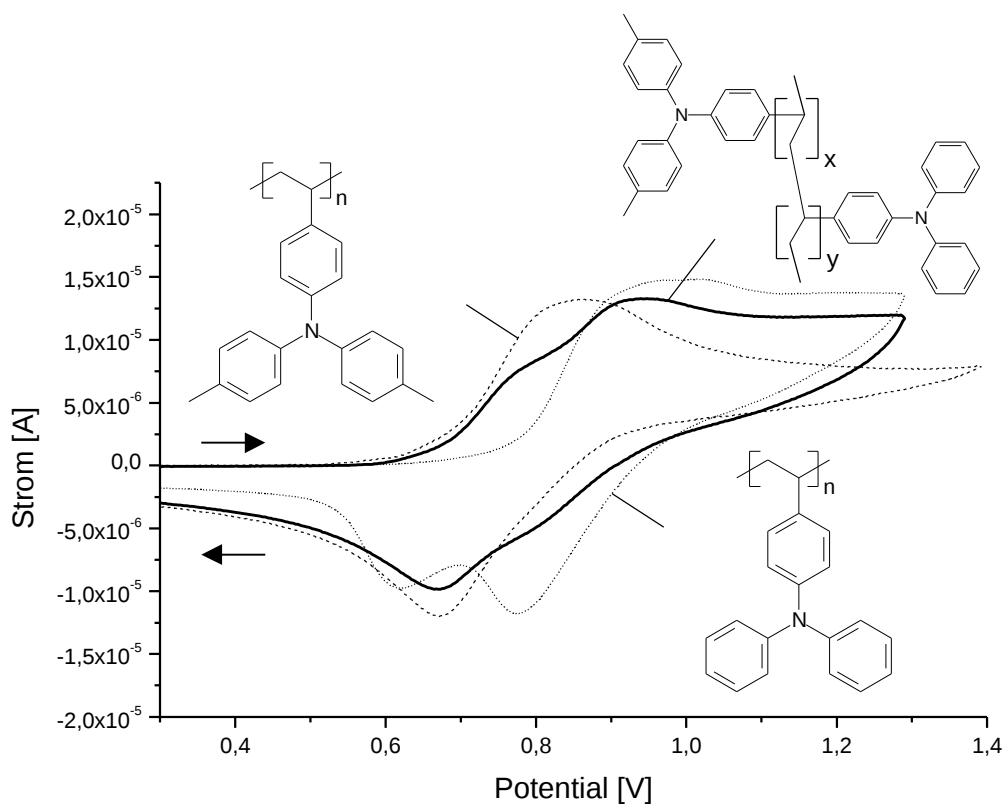
Wiederholte Cyclo-Voltammogramme von PDPAS.

In Abbildung 2.72 wird das Cyclo-Voltammogramm des dimethyl-substituierten PDTAS mit dem von Tritoluylamin verglichen. Im Spektrum des Polymeren sind auf Grund der blockierten para-Positionen keine Signale einer Kopplung zu finden. Wiederholte Scans ergeben identische Spektren. Das Oxidations-Potential ist mit $E_{ox}=0,76V$ dem von Tritoluylamin vergleichbar. Auch hier sind die Signale des Polymeren gegenüber denen der niedermolekularen Verbindung verbreitert.

In Abbildung 2.73 sind die Cyclo-Voltammogramme der Homo-Polymere PDPAS, PDTAS und des Block-Copolymers PDPAS-block-PDTAS (Block2) miteinander verglichen. Man erkennt, dass der Block-Copolymer eine Addition der beiden Homo-Polymere darstellt.

**Abbildung 2.72**

Cyclo-Voltammogramme von Tritoluylamin und PDTAS.

**Abbildung 2.73**

Vergleich der Cyclo-Voltammogramme der Homo-Polymere PDPAS, PDTAS und des Block-Copolymers PDTAS-block-PDPAS (Block2).

2.2.6.2 Tricyanovinyl-substituierte TPA-Polymere

In Abbildung 2.74 ist das Cyclo-Voltammogramm des niedermolekularen TPA-Farbstoffes 4-(Tricyanovinyl)phenyl(diphenyl)amin abgebildet.

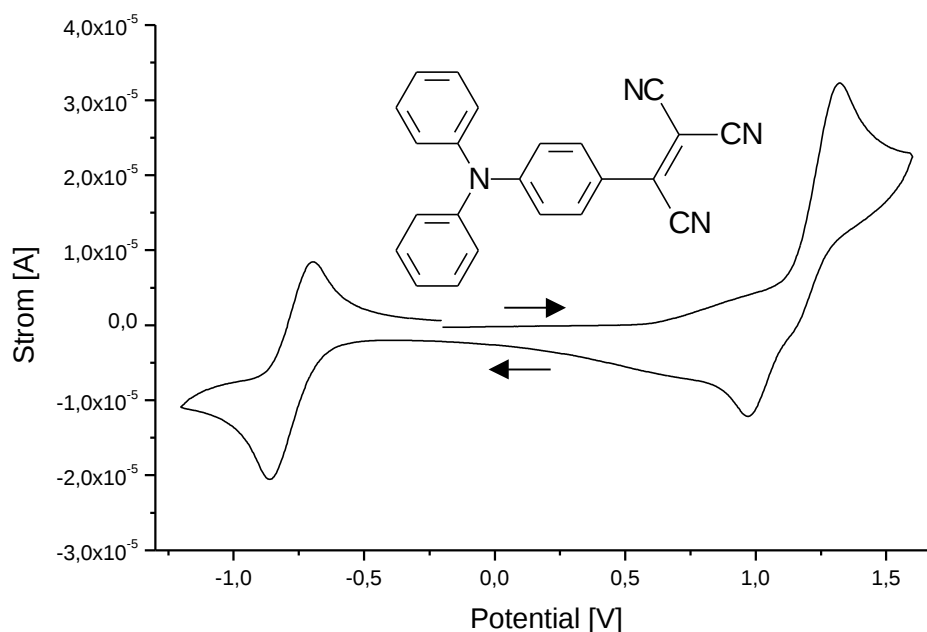
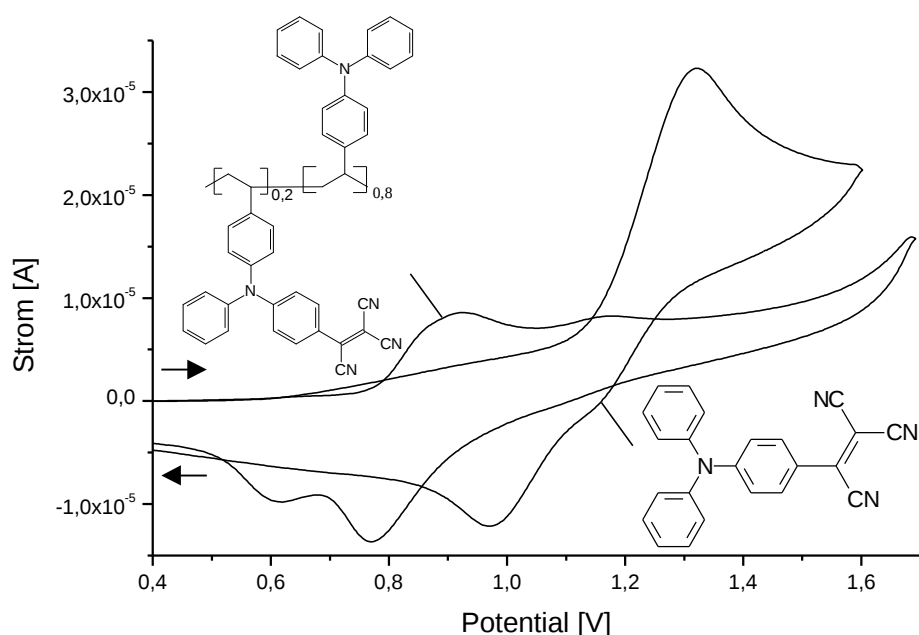


Abbildung 2.74

Cyclo-Voltammogramm von 4-(Tricyanovinyl)phenyl(diphenyl)amin (TPA-TCE).

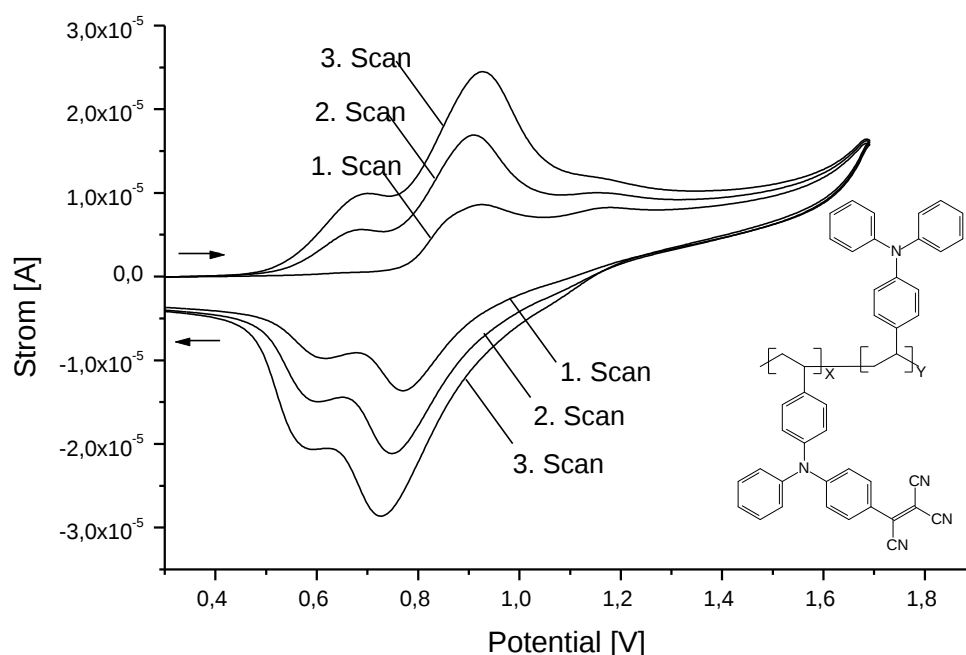
Während der Farbstoff bei $E_{\text{Red}} = -0,8 \text{ V}$ ein reversibles Reduktions-Potential besitzt, weist die Oxidation oberhalb von $E_{\text{Ox}} = 1,1 \text{ V}$ keinen reversiblen Charakter auf. Analog zu unsubstituierten Triphenylaminen (vergleiche hierzu Kapitel 2.2.6.1) wird dies durch das Auftreten von Kupplungs-Reaktion der gebildeten Radikal-Kationen erklärt. Gegenüber TPA ist das Oxidations-Potential um ca. 0,2V zu höheren Potentialen verschoben. Dies ist auf den starken -I/-M-Effekt der Tricyanovinyl-Akzeptor-Gruppe zurückzuführen, welche die Elektronendichte im gesamten Arylamin herabsetzt.

**Abbildung 2.75**

Vergleich der Cyclo-Voltammogramme von 4-(Tricyanovinyl)phenyl-diphenylamin TPA-TCE mit dem des statistischen Copolymeren PDPAS-TCE(20).

In Abbildung 2.75 werden die Cyclo-Voltammogramme des niedermolekularen Farbstoffes TPA-TCE mit denen des statistischen Copolymeren PDPAS-TCE(20) verglichen. Der Copolymer ist zu 20mol% mit Tricyanovinyl-Gruppen funktionalisiert. Im kathodischen Scan des Copolymeren erkennt man die Oxidation der TPA- und der TPA-TCE-Gruppen. Der anodische Scan weist dann jedoch nur die Reduktions-Peaks der unsubstituierten TPA-Einheiten auf. Dies wird einem internen Ladungsübertrag vom Farbstoff-Radikal-Kation auf die unsubstituierten TPA-Gruppen zugeordnet.

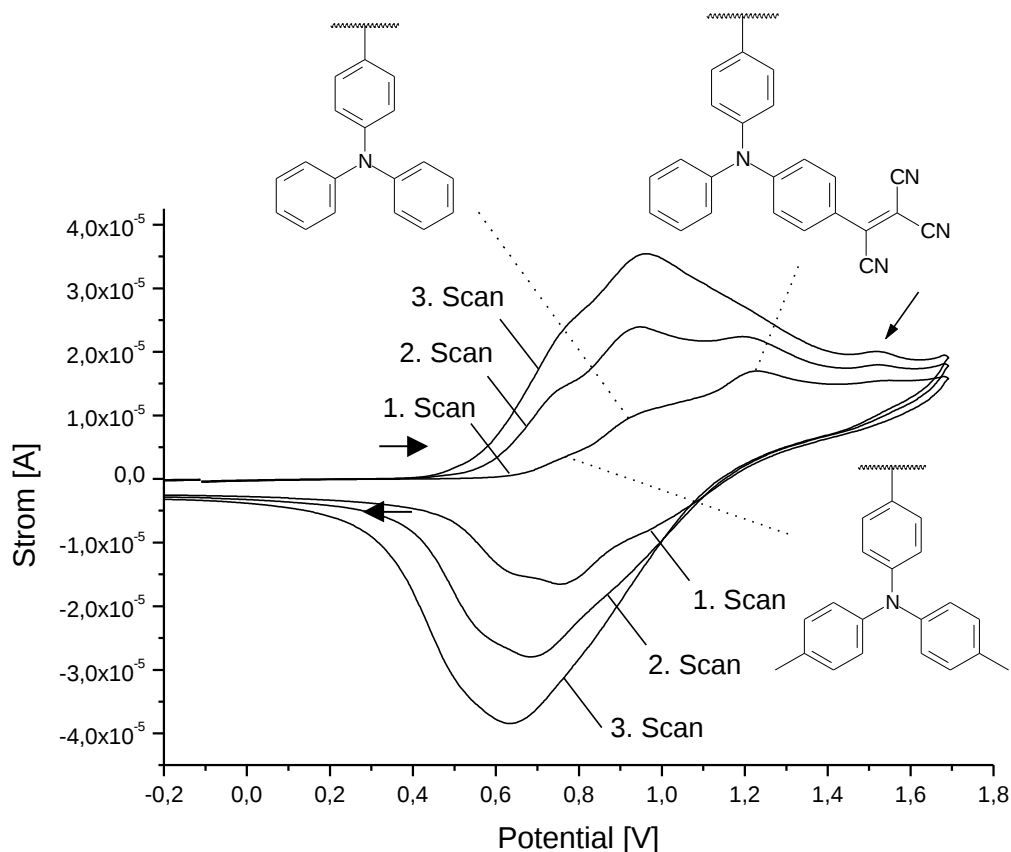
In Abbildung 2.76 sind wiederholte Cyclo-Voltammogramme von PT DAS-TCE gezeigt. Man erkennt die von PDTAS bekannte Veränderung des Voltammogramms, welche sich durch Kupplungs-Reaktionen der TPA-Einheiten und die damit verbundene Film-Bildung auf der Arbeits-Elektrode ergibt. Das Signal für die Oxidation der polymeren TPA-TCE-Einheiten bleibt unverändert, wird aber partiell von den anwachsenden Potentialen des TPA-Polymeren überlagert.

**Abbildung 2.76**

Wiederholte Cyclo-Voltammogramme von PT DAS-TCE(20).

In Abbildung 2.77 wird das Ergebnis wiederholter Cyclo-Voltammetrie-Messungen am Tricyanovinyl-funktionalisierten Block-Copolymer Block2-TCE(36) dargestellt. Analog zum Voltammogramm des unsubstituierten Block-Copolymeren werden die Oxidations-Potentiale der beiden Blöcke detektiert. Ebenfalls erkennt man das Oxidations-Potential der Chromophore. Der Strom für die Oxidation der unsubstituierten TPA-Gruppen ist nach der Tricyanovinylierung im Vergleich zum unsubstituierten Block2 vermindert (vergleiche hierzu Abbildung 2.73). Dies ist eine direkte Folge der Farbstoff-Funktionalisierung. Bei wiederholten Messungen erhält man neben dem analogen Verhalten zum statistischen Copolymer PDTAS-TCE (siehe Abbildung 2.76) ein zusätzliches Oxidations-Potential oberhalb von 1,5V.

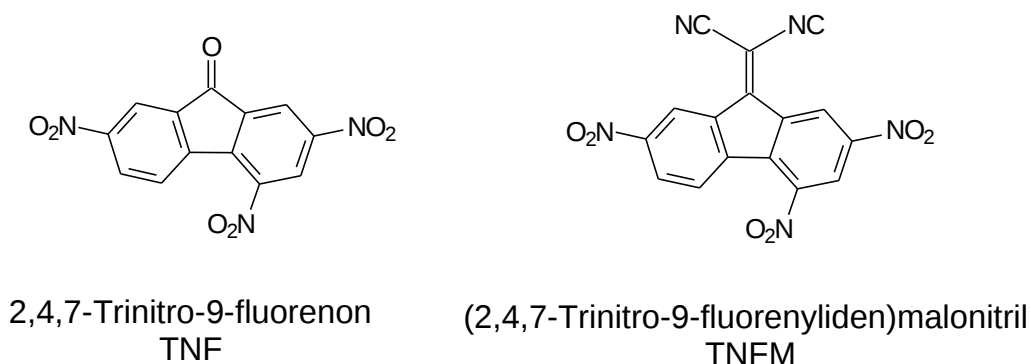
Das unerwartete Fehlen der Farbstoff-Reduktion und das Auftreten eines zusätzlichen Oxidations-Potentials können, ohne weitere Untersuchungen, nicht eindeutig mit einer chemischen Reaktion in Verbindung gebracht werden.

**Abbildung 2.77**

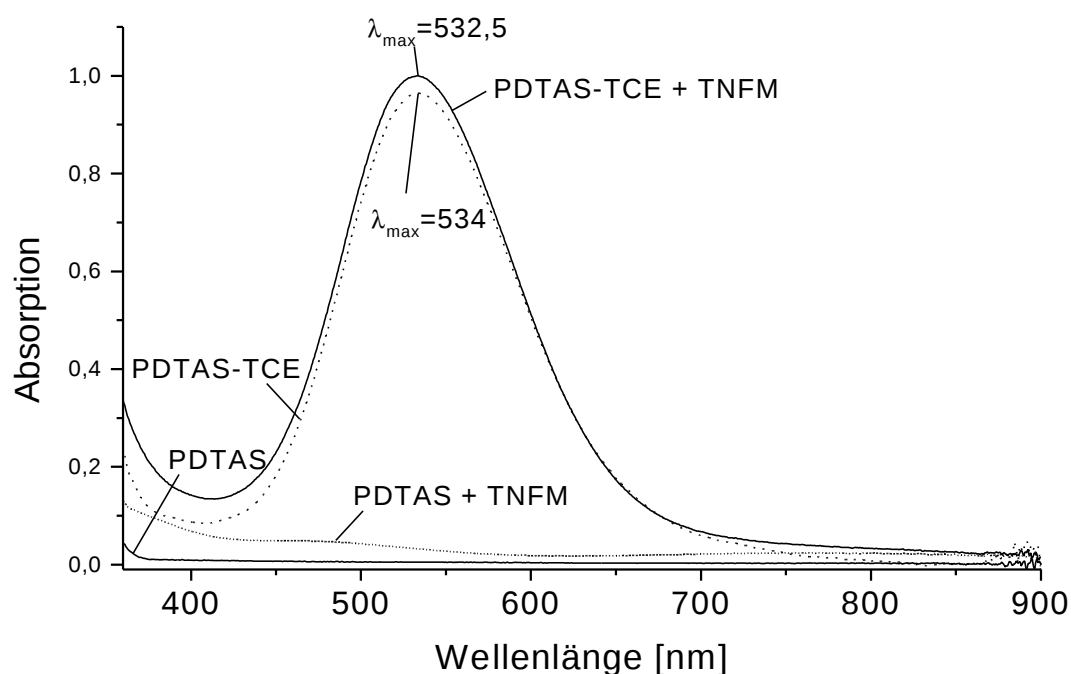
Wiederholte Cyclo-Voltammogramme von Block2-TCE(36).

2.2.7 Vortests zu photorefraktiven Untersuchungen

Tricyanovinyl-substituiertes PDPAS ist, analog zu den Farbstoff-funktionalisierten, Carbazol-haltigen Copolymeren in Kapitel 1.1 ein multi-funktionalisiertes Material mit potentiellen PR-Eigenschaften. Nach Zugabe eines Photo-Sensibilisators sollen deshalb PR-Charakterisierungen an diesem Material durchgeführt werden. Auf Grund der hohen Eigenabsorption der TPA-TCE-Chromophoren bis über 700nm müssen dafür Laser verwendet werden, welche eine Wellenlänge von ca. 800nm besitzen, um nicht vom Farbstoff absorbiert zu werden. Dies macht auch die Verwendung eines neuen Photo-Sensibilisators notwendig, da TNF nur Absorptionen bis etwa 800nm besitzt. Hierfür kann Malodinitril-substituiertes TNF verwendet werden (TNFM), welches Charg-Transfer-Banden bei 800nm aufweist (siehe Abbildung 2.78).

**Abbildung 2.78**

Strukturen der Photo-Sensibilisatoren TNF und TNFM.

**Abbildung 2.79**

Vergleich der UV/VIS-Spektren von Filmen aus PDPAS, PDPAS + 1gew% TNFM, PDPAS-TCE sowie PDPAS-TCE + 1gew% TNFM nach Tempern für 5h bei 150°C.

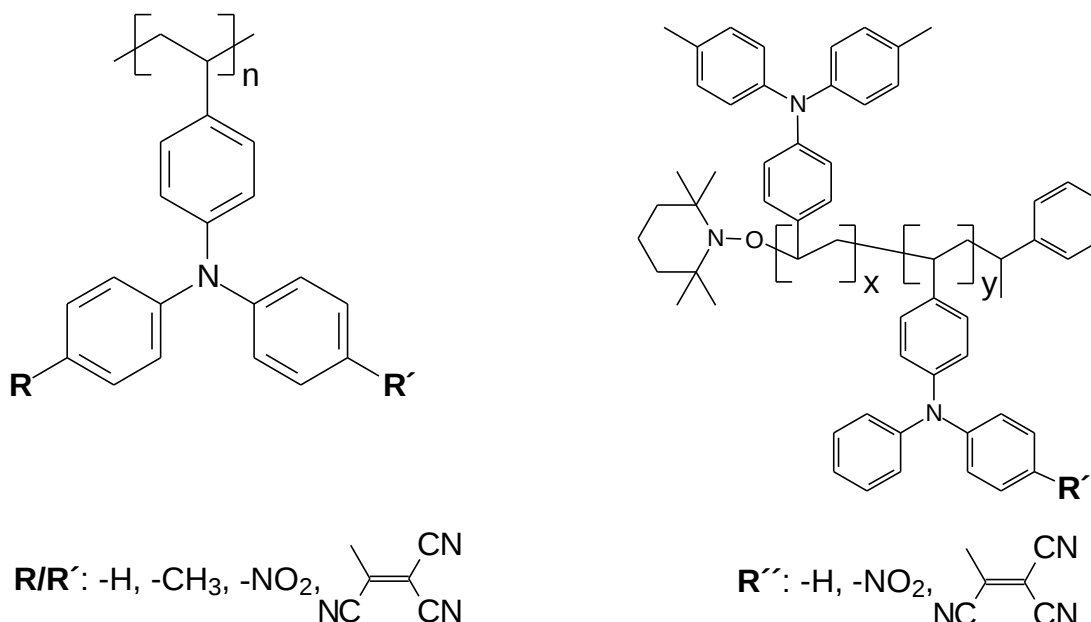
Die Präparation von Mess-Zellen für die PR-Charakterisierung setzt die Thermo-Stabilität der verwendeten Materialien während des Schmelz-Pressens voraus (vergleiche hierzu Kapitel 2.1.6). Als Test der Stabilität des PDPAS-TCE/TNFM-Gemisches wurden Filme dieses Materials auf Glas-Träger aufgebracht und bei 150°C für 5h getempert. Durch UV/VIS-Spektroskopie wurden die Filme vor und nach der Wärmebehandlung untersucht. Es konnten keine Veränderungen der Spektrums und seiner Absorptions-Banden festgestellt werden. In Abbildung 2.79

werden die Spektren des PDPAS-TCE/TNFM-Filmes mit denen von PDPAS, PDPAS/TNFM und PDPAS-TCE verglichen. TNFM-enthaltenden Filmen wurde jeweils 1gew% des Photo-Sensibilisators zugemischt. Alle Filme wurden bei 150°C getempert.

PDPAS-TCE besitzt als Film ein Absorptions-Maximum von $\lambda_{\text{max}}=534\text{nm}$, welches um 14nm über dem der THF-Lösung liegt. Während unsubstituiertes PDPAS keine Absorption zwischen 400nm und 900nm aufweist, bewirkt die Zumischung des Photo-Sensibilisators TNFM eine Zunahme der Absorptionen im gesamten sichtbaren und nahen IR-Spektrum. Von besonderem Interesse für PR-Charakterisierungen sind die Charg-Transfer-Banden oberhalb von 700nm. Das Spektrum von PDPAS-TCE/TNFM erweist sich als Addition der Spektren von PDPAS-TCE und PDPAS/TNFM. So finden sich oberhalb von 800nm die Charg-Transfer-Banden des Photo-Sensibilisators mit dem unsubstituierten PDPAS. Die geringe, hypsochrome Verschiebung des Absorptions-Maximums der TPA-TCE-Chromophore, auf $\lambda_{\text{max}}=532,5\text{nm}$ gegenüber der Probe ohne TNFM, ist auf die Überlappung mit der TNFM-Absorption in diesem Bereich zurückzuführen.

Da alle Spektren keine Veränderungen nach dem Tempern aufzeigen, kann die Thermostabilität der Material-Gemische bis 150°C als erwiesen gelten.

2.2.8 Ergebnisse des Triphenylamin-Polymer-Konzeptes



Das radikalische Polymerisations-Verhalten der beiden Monomere p-Diphenylaminostyrol (DPAS) und p-(4,4'-Ditoluylamino)styrol (DTAS) wurde untersucht. Dabei wurden spontane-, freie- und erstmals auch kontrollierte-radikalische Polymerisations-Methoden verwendet. Während die thermisch initiierte, spontane Polymerisation von DTAS in Masse zu hochmolekularem Poly-p-Diphenylaminostyrole (PDTAS, bis $M_w=1010\text{kg/mol}$) führt, wird für DPAS ein vernetztes Produkt erhalten. Beide Monomere können in Lösung frei radikalisch polymerisiert werden, liefern aber erst unter Ausnutzung des Gel-Effektes hochmolekulare Produkte ($M_w=426\text{kg/mol}$) mit breiten Molekulargewichts-Verteilungen (bis $d=4,3$). Polymerisationen, unter Verwendung eines TEMPO-Unimeren als Mediator, erlauben erstmals eine Kontrolle des Polymerisationsgrades bei gleichzeitigen, engen Molekulargewichts-Verteilungen ($d\leq 1,3$). Sowohl Oligomere als auch Polymere (M_w bis 75kg/mol) können so gezielt synthetisiert werden. Des weiteren wurde diese Polymerisations-Methode zum gezielten Aufbau von PDPAS-block-PTPAS-Copolymeren, im Sinne einer "lebenden" radikalischen Polymerisation, verwendet. Die Durchführung der kontrollierten, radikalischen Homo- und Block-Copolymerisation sind mit wesentlich geringeren synthetischen und apparativen

Aufwand verbunden, als bei den bekannten, ionischen Verfahren. DSC-Untersuchungen der synthetisierten, amorphen Homopolymere ergaben starke Abhängigkeiten der Glasübergangs-Temperaturen der Materialien von den Polymerisationsgraden. Unterhalb von $P_n=40$ sinkt der T_g der PDPAS mit abnehmender Kettenlänge stark ab. Durch Cyclo-Voltammetrie-Untersuchungen konnte die Kupplung von Triphenylamin-Radikal-Kationen zu Dimeren beobachtet werden. In den Poly-p-(4,4'-Ditoluylamino)styrolen (PDTAS) wird dies durch Methyl-Substitution der para-Positionen in den Aryl-Gruppen unterbunden.

PDPAS wurde polymeranalog mit Tricyanovinyl- und Nitro-Gruppen funktionalisiert. Mittels Nitro-funktionalisierten Copolymeren konnte das Vorliegen von Block-Strukturen bestätigt werden. Die Tricyanovinyl-Substitution der TPA-Gruppen wandelt die elektronenreichen Arylamine in starke NLO-Chromophoren um. Es wurde eine Methode zur effektiven, Polymer-analogen Umsetzung von PDPAS zu partiell Tricyanovinyl-funktionalisiertem PDPAS-TCE entwickelt. Dies führt zur Mischungs-Unverträglichkeit mit dem unsubstituierten Homopolymer. PDPAS-block-PTPAS-Copolymere konnten selektiv im PDPAS-Block tricyanovinyliert werden. In ebenfalls mit TCE-Gruppen substituierten Block-Copolymeren wurden Hinweise auf Phasen-Separationen der unsubstituierten von den Farbstoff-haltigen Blöcken festgestellt.

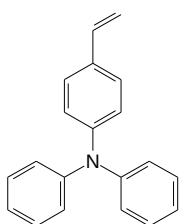
Die synthetisierten Triarylamin-Block-Copolymere stellen eine aussichtsreiche Material-Klasse für PR-Anwendungen dar. Sie bietet einen synthetischen Zugang zu photorefraktiven Materialien, in welchen die Ladungsleitung Phasen-separiert von den polaren NLO-Farbstoffen angeordnet werden kann.

2.3 Strukturierung von Poly-p-(Diphenylamino)styrol

Neben den reinen Material-Eigenschaften einer Substanz (Farbe, Schmelzpunkt, Gewicht, etc.) ist auch ihre Verarbeitbarkeit eine wichtige Kenngröße. Ein großer Vorteil organischer, polymerer Werkstoffe gegenüber anorganischen Verbindungen ist ihre großflächige, flexible Strukturierbarkeit. Deshalb wurden im Rahmen dieser Arbeit, neben der Erkundung neuer Synthese-Routen, auch die Strukturierung der Materialien untersucht.

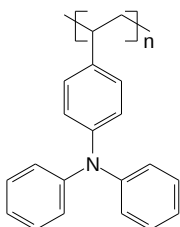
Materialien

Glasträger



+3% Fotoinitiator

Maske



Prozesse

-spin-coaten aus
Cyclohexanon

-bestrahlen bei
350-400nm

-entwickeln mit
Aceton

Abbildung 2.80

Schema der Photopolymerisation von DPAS.

Durch Photopolymerisation können Monomere großflächig zu Polymeren umgesetzt werden. Die Verwendung von Belichtungs-Masken kann dabei zur Strukturierung der Polymer-Filme benutzt werden. In Abbildung 2.80 ist das verwendete Procedere skizziert, welches zur Strukturierung von PDPAS-Filmen via Photopolymerisation von DPAS verwendet wurde.

Als Substrat wurde ein Glasträger verwendet, welcher durch Spin-Coaten einer Cyclohexanon-Lösung des Monomeren DPAS und 3gew% eines Photo-Initiators beschichtet wurde. Als Photo-Radikal-Initiator wurde 2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenylphosphinoxid (siehe Abbildung 2.81, Handelsname Lucirin TPO) verwendet, welcher intensive Absorptions-Banden zwischen 350nm und 400nm aufweist.

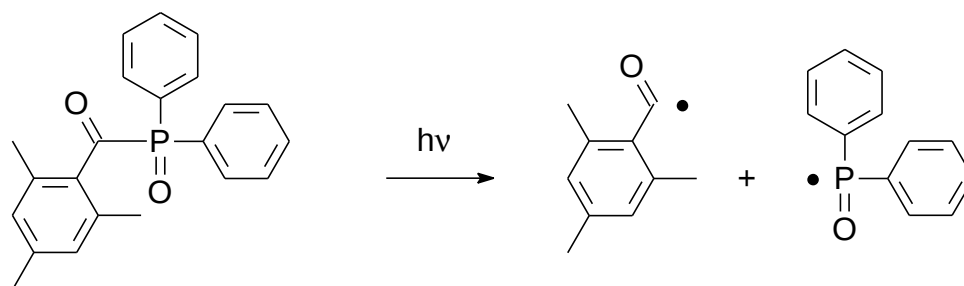


Abbildung 2.81

Homolytischer Zerfall des Photo-Radikal-Initiators 2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenylphosphinoxid.

Das beschichtete Substrat wird dann mittels einer 500W Quecksilber-Hochdrucklampe belichtet. Ein Kanten-Filter selektiert dabei Strahlung der Wellenlänge 350nm-400nm. Die Energiedichte auf der Probe betrug 17mW/cm². Der zugegebene Initiator startet dabei die Substanz-Polymerisation der Monomere. Wird eine Maske in den Strahlengang zwischen die Probe und die Strahlen-Quelle gebracht, findet nur in den belichteten Bereichen eine Polymerisation statt. Als Maske fand eine Chrom-beschichtete Glas-Platte Verwendung, auf der mittels Elektronen-Strahl-Technik Linien-Strukturen mit definierten Breiten von 1µm-25µm erzeugt wurden. Nach der Bestrahlung wird die Probe in ein Aceton-Bad getaucht, worin sich nicht polymerisierte Monomere von dem Substrat lösen, während der Polymer-Film auf dem Substrat zurück bleibt (negative Bild-Darstellung). Der gesamte Strukturierungs-Prozess wurde in einem „Gelblicht-Raum“ unter Standard-Laborbedingungen (nicht Staub-frei) durchgeführt, in welchem die energiereichen Bestandteile der normalen Raumbeleuchtung (≤550nm) fehlen.

Die besten Ergebnisse hinsichtlich der Film-Eigenschaften (Rissigkeit, Homogenität, Kontur-Schärfe) wurde bei einer Konzentration der Monomer-Lösung von 200mg/ml, einer Belichtungs-Zeit von 10sec und einer Entwicklungs-Zeit von 30sec im Aceton-Bad, erzielt.

In Abbildung 2.82 ist ein Photo abgebildet, welches durch ein optisches Mikroskop aufgenommen wurden. Es zeigt den strukturierten Polymer-Film auf dem Glas-Substrat. Der Film hebt sich hell auf dem Untergrund ab und ist eine Abbildung der verwendeten Maske. Dunkle Flecke im Bild sind auf Verunreinigungen der Oberfläche durch Staub während der Präparation zurückzuführen.

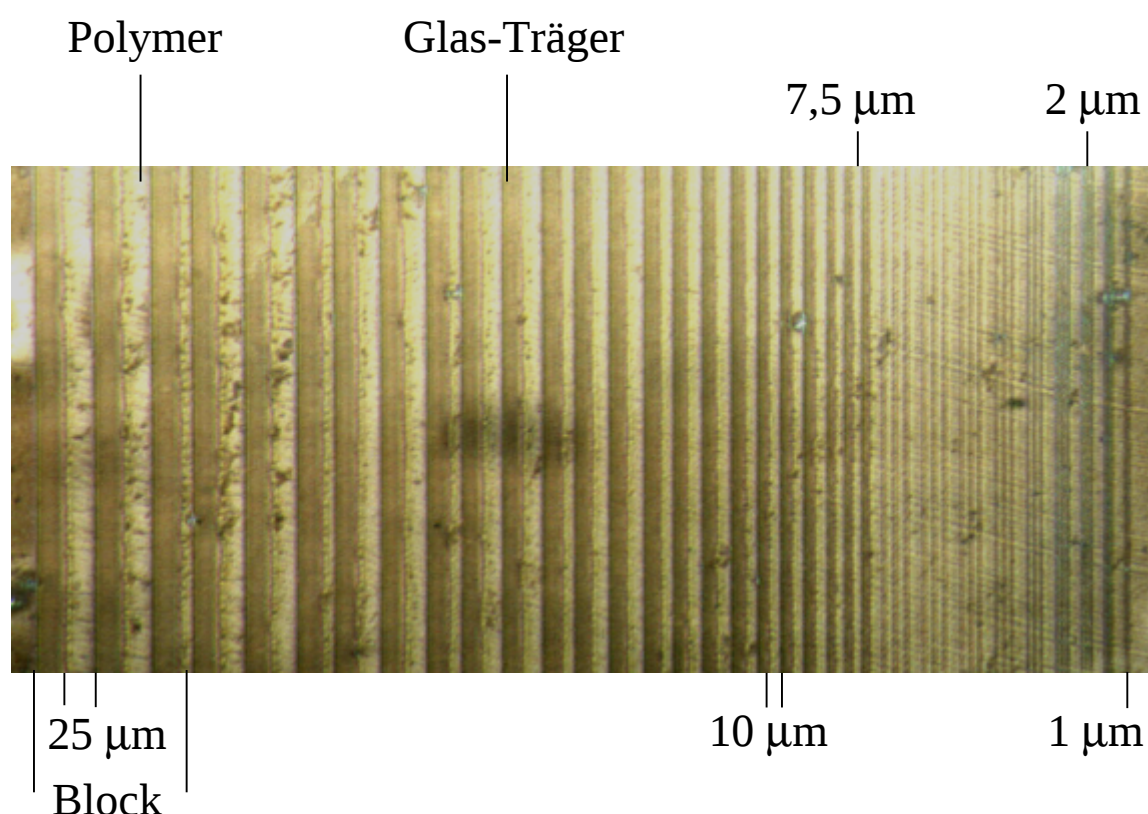


Abbildung 2.82

Mikroskop-Photo des strukturierten PDPAS-Films.

An Hand der Balken-Strukturen lässt sich das maximale Auflösungs-Vermögen der verwendeten Strukturierungs-Prozesse ermitteln. Die parallelen Balken-Muster der Strukturen nehmen in ihrer Breite schrittweise von 25µm (linke Seite) auf 1µm (rechte Seite) hin ab, wobei jeweils 5 gleichbreite Strukturen (drei Chrom-Streifen und zwei Lücken) zu einem Block zusammen gefasst sind. Auf dem Photo erkennt man freistehende Strukturen bis zu einer Struktur-Breite von 7µm. Unterhalb dieser

Balken-breite findet auch in den nicht belichteten Bereichen des Films verminderte Polymerisation statt. Die Balken können bis zu einer Breite von $2\mu\text{m}$ als diskrete Strukturen erkannt werden.

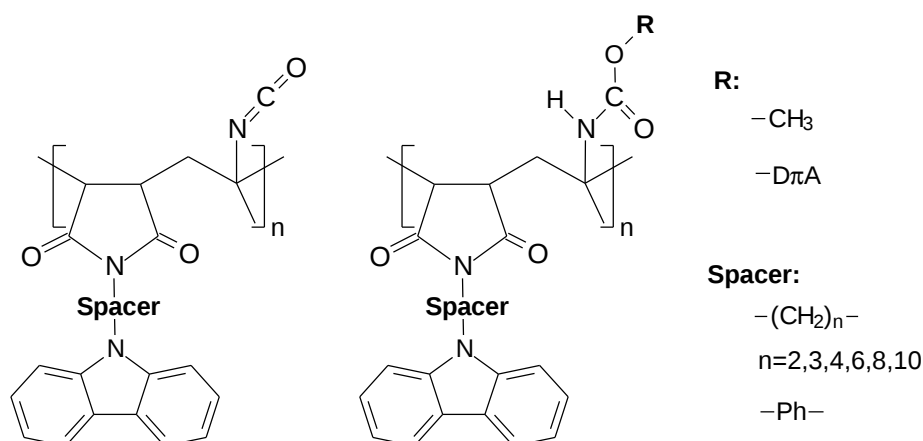
Die durchgeführten Versuche demonstrieren die Möglichkeit zur großflächigen Strukturierung von PDPAS-Filmen durch Photo-Polymerisation. Betont werden muss hierbei, dass keine Optimierung des optischen Aufbaus, welcher ein Eigenbau ist, vorgenommen wurde. Bei Verwendung „professioneller“ Belichter ist daher mit einer starken Verbesserung der Auflösung zu rechnen. Die Auflösung des durchgeführten Photo-Strukturierungs-Prozesses liegt bisher bei ca. $2\mu\text{m}$. Unterhalb dieser Auflösung tritt zunehmend die Problematik der Streuung der verwendeten Strahlung an den Kanten der Strukturierungs-Maske auf. Unterhalb von $7\mu\text{m}$ findet eine verminderte Polymerisation in den unbelichteten Bereichen des Filmes statt. Dies wird einer geringen Rück-Streuung von der Unterseite des Glasträgers zugeschrieben¹⁰⁴.

3 Zusammenfassung und Ausblick

3.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit sind Synthesen und Charakterisierungen multifunktioneller, Arylamin-haltiger Polymere durchgeführt worden, welche sich für die Verwendung als photorefraktive(PR)-Materialien eignen. Die Glastemperaturen der angestrebten Materialien liegen deutlich über Raumtemperatur, um so den Pockels-Mechanismus zum Aufbau des PR-Effektes zu favorisieren. Hierzu sind zwei synthetische Konzepte, basierend auf Maleinimid-Methylvinylisocyanat-Reaktiv-Polymeren und Triphenylamin-haltigen Polymeren, ausgearbeitet worden.

Im Rahmen des Reaktiv-Polymer-Konzeptes konnten PR-Materialien dargestellt werden, welche sowohl die bisher größten Beugungs-Effizienzen als auch die schnellsten Ansprechzeiten für multifunktionelle hoch- T_g -Polymere aufweisen. Sie bestätigen damit die Konkurrenzfähigkeit der Pockels-Systeme mit niedrig- T_g -Kompositen, welche auf dem „orientational enhancement-Effekt“ (Kerr-Effekt) basieren.

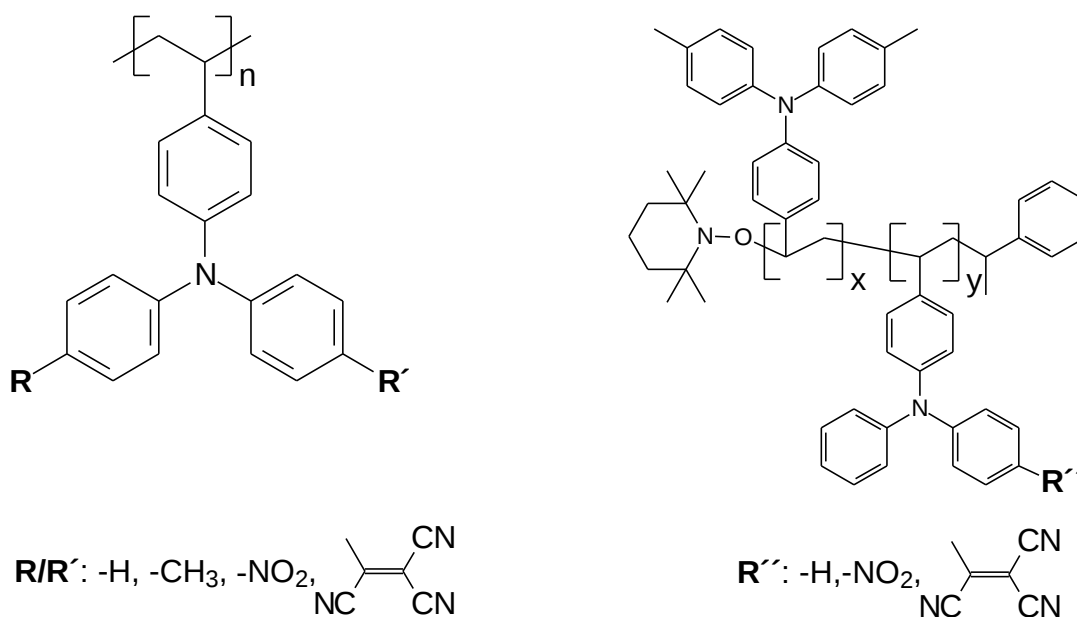


Diese Ergebnisse wurden mittels multifunktioneller, Maleinimid-Methylvinylurethan-Copolymere realisiert. Die Synthesen der Polymere wurden in zwei Stufen durchgeführt, wobei in einem ersten Schritt Maleinimid-Methylvinylisocyanat-Reaktiv-Polymere dargestellt wurden. Diese konnten dann polymeranalog mit Alkoholen zu Model-Polymeren oder mit hydroxyalkyl-funktionalisierten Chromophoren zu

potentiell photorefraktiven, multifunktionellen Polymeren umgesetzt werden. Durch Variation der Spacer-Gruppen an den Maleinimid-Comonomeren ließen sich die Glas-Temperaturen der Polymere zwischen 60°C und 190°C einstellen. Die Entwicklung effizienter, polymeranaloger Umsetzungen der Reaktiv-Polymere mit hydroxyalkyl-funktionalisierten Chromophoren, $D\pi A$, ermöglichte gezielte, kovalente Farbstoff-Substitutionen mit einer großen Anzahl von Farbstoffen. Die Vielseitigkeit des verwendeten Synthese-Konzeptes wurde an zwei Azo- und einem Pyrazolon-Farbstoff demonstriert.

Auf Grund seines flexiblen, Baukasten-artigen Entwurfes, erlaubt das Reaktiv-Polymer-Konzept eine Reihe von Schlussfolgerungen für die Optimierung von organischen, multifunktionellen PR-Materialien. So findet man, dass die Kinetik des PR-Effektes durch die Ladungsträger-Beweglichkeit in der Probe bestimmt wird. Eine Steigerung der Konzentration an NLO-Farbstoffen erhöht die PR-Leistung der Materialien, behindert jedoch offensichtlich dessen Kinetik.

Es erscheint deshalb ersterbenswert, potente Lochleiter und NLO-Chromophoren in einem Material makroskopisch zu vereinigen, sie jedoch mikroskopisch von einander zu separieren. Zur Realisierung dieser Zielsetzung benötigt man kontrollierte Polymerisations-Techniken.



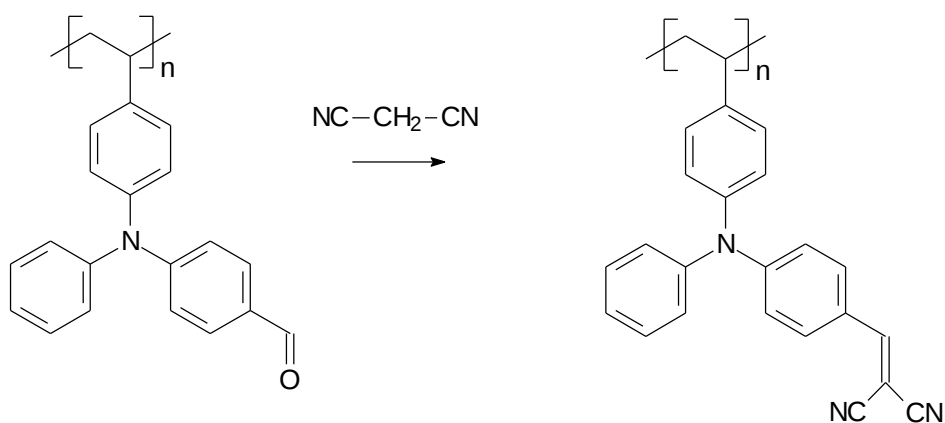
Aufbauend auf den Erkenntnissen des Reaktiv-Polymer-Konzeptes wurde deshalb ein zweites Synthese-Konzept, das Triphenylamin-Polymer-Konzept, entwickelt.

In diesem Konzept werden Triphenylamine als Lochleiter verwendet, welche, verglichen mit den Carbazolen, höhere Ladungsträger-Beweglichkeiten aufweisen. Hierfür wurde das radikalische Polymerisations-Verhalten der beiden Monomere p-Diphenylaminostyrol (DPAS) und - erstmals - p-(4,4'-Ditoluylamino)styrol (DTAS) untersucht. Beide Monomere können, unter Ausnutzung des Gel-Effektes, zu hochmolekularen Produkten frei radikalisch polymerisiert werden. DSC-Untersuchungen der synthetisierten, amorphen Homopolymere ergeben eine starke Abhängigkeit der Glasübergangs-Temperaturen der Materialien von den Polymerisationsgraden. Unterhalb von $P_n=40$ sinkt der T_g der Poly-p-Diphenylaminostyrole (PDPAS) mit abnehmender Kettenlänge stark ab. Durch Cyclo-Voltammetrie-Untersuchungen konnte in PDPAS die Kupplung von Triphenylamin-Radikal-Kationen zu Dimeren beobachtet werden. In den Poly-p-(4,4'-Ditoluylamino)styrolen (PTPAS) wird dies durch Methyl-Substitution der para-Positionen in den Aryl-Gruppen unterbunden. An PDPAS konnte durch Photo-Polymerisation die großflächige Strukturierung von Filmen demonstriert werden. Hierbei wurden Strukturen bis zu Auflösungen von wenigen Mikrometern erzeugt. Des weiteren wurde eine Methode zur effektiven, polymeranalogen Umsetzung von PDPAS zu partiell Tricyanovinyl-funktionalisiertem PDPAS-TCE entwickelt. Die Tricyanovinyl-Substitution der Triphenylamin-Gruppen wandelt die elektronenreichen Arylamine in starke NLO-Chromophoren um. PDPAS-TCE und PDPAS sind in Substanz nicht miteinander mischbar und formen Phasen-separierte Filme. Polymerisationen, unter Verwendung eines TEMPO-Unimeren als Mediator, erlauben erstmals eine Kontrolle der Polymerisationsgrade bei gleichzeitigen, engen Molekulargewichts-Verteilungen. Die so erhaltenen Polymere konnten dann, im Sinne einer „lebend“ radikalischen Polymerisation, als Makroinitiatoren zum gezielten Aufbau von PDPAS-block-PTPAS-Copolymeren verwendet werden. PDPAS-block-PTPAS-Copolymere konnten selektiv im PDPAS-Block tricyanovinyliert werden. Sie bestehen damit aus einem Block mit guten Lochleiter-Eigenschaften und einem Block mit NLO-Chromophoren und weisen Tendenzen zur Phasen-Separation auf. Damit ist der Weg zu Mikrophasen-separierten PR-Materialien mit optimierten Ladungsträger-Beweglichkeiten geöffnet.

3.2 Ausblick

In der vorliegenden Dissertation wurden neue Wege zu polymeren Materialien für die optische Datenverarbeitung ermöglicht. Diese Arbeit trägt so zum Wandel des klassischen Bildes vom Kunststoff als isolierendes Verpackungsmaterial hin zum vielseitigen High-Tech-Werkstoff bei.

Ein Ziel zukünftiger Untersuchungen wird das Studium des Phasen-Verhaltens der Triarylamin-haltigen Block-Copolymere sein. Hierzu müssen vielfältige Variationen der einzelnen Blöcke und der Farbstoff-Substitutionen durchgeführt werden. Der Einsatz weiterer Untersuchungs-Methoden (z.B.: AFM-, Elektronentransmissions-Spektroskopie, holographische TOF etc.) wäre ebenfalls interessant. Die Verwendung zusätzlicher Monomere und NLO-Farbstoffe könnten dann zum Aufbau maßgeschneiderter Materialien beitragen. So sind beispielsweise Alkyl- oder Methoxy-substituierte Triphenylamin-Monomere oder der Einsatz dimerer Triphenylamine (TPD's), welche aus der Entwicklung von organischen LED's bekannt sind, als Lochleiter denkbar. Die Verwendung von Dicyanovinyl-Farbstoffen als weitere NLO-Chromophore an Stelle der Tricyano-Verbindungen ($\lambda_{\max}=520\text{nm}$) ist, auf Grund ihrer kurzwelligeren Absorptions-Maxima bei 440nm, sehr interessant.



Niedermolekulare Dicyanovinyl-Chromophoren finden derzeit große Anwendungen in PR-Kompositen. Sie können durch Umsetzung von Aldehyden mit Malodinitril hergestellt werden.

4 Experimenteller Teil

4.1 Verwendete Chemikalien und Geräte

Die verwendeten **Chemikalien** wurden von den Firmen Aldrich und Fluka bezogen und ohne weitere Reinigungen verwendet. 2,2'-Azobis(2-methylpropionitrile) (AIBN) wurde vor der Verwendung aus Ether umkristallisiert. Lösungsmittel sind, wenn im Text erwähnt, nach Standard-Vorschriften getrocknet worden. Zur **Säulenchromatographie** verwendetes Silicagel (Partikelgröße 30-60µm; mittlere Porengröße 60Å) wurde von der Firma J. T. Baker bezogen.

Folgende Geräte wurden in dieser Arbeit verwendet:

IR-Spektroskopie:

IR-Report 100 CW der Firma Jasco und Protégé 460 der Firma Nicolet

¹H-NMR Spektren:

200MHz FT-NMR-Spektrometer AC 200 und ARX 400 der Firma Bruker

Massenspektren:

Feld-Desorptions-Spektrometer MAT 90 der Firma Finnigan MAT mit einem ZAB II-SE-SPD Gerät

Elektronenstoß-(EI)-Massenspektren MAT 500 der Firma Finnigan

Größen-Ausschluss-Chromatographie:

in Chloroform:

HPLC-Gerät mit angeschlossenen UV-Detektor der Firma Waters

in THF:

PU-980 Pumpe, RI-930 Detektor, UV-975 Detektor der Firma Jasco

Viscotek T60A dual Detektor.

Die verwendeten Säulen besaßen Porengrößen von 10³Å sowie 10⁴Å und wurden durch PSS-Standards geeicht.

Cyclo-Voltammetrie:

Autolab Potentiostat/Galvanostat 30, Metrom-Elektroden: Ag/AgCl Referenz, Pt-Gegen-Elektrode, Graphit-Arbeits-Elektrode ($\varnothing=2\text{mm}$)

Differential-Kalorimetrie (DSC):

DSC 7 von Perkin Elmer

TGA:

Mettler M3, TG 50

Spincoater:

Convac ST 146

Mikroskop:

Zeiss, Jenapol

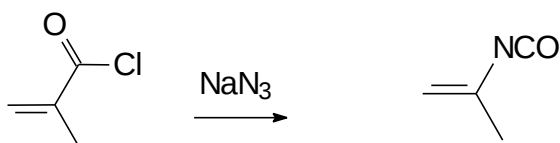
UV-Lampe:

Oriel Hg-Lampe 500W mit Netzteil 68910

4.2 Reaktiv-Polymer-Systeme

4.2.1 Monomere

4.2.1.1 Methylvinylisocyanat MVI



104.00 g/mol 64.99 g/mol 83.04 g/mol

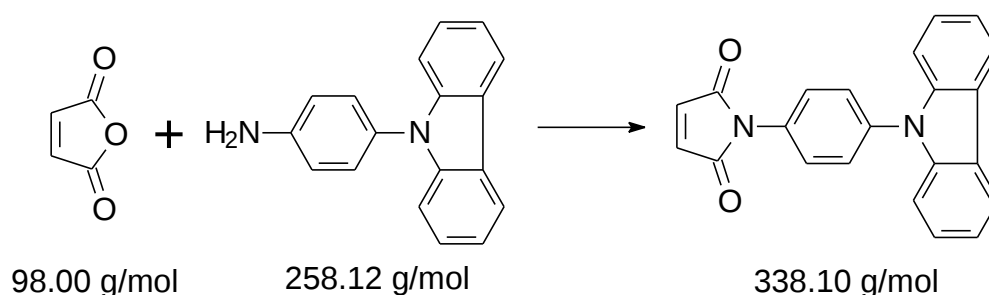
39g Natriumazid werden in einem 500ml Kolben mit 140ml Wasser vorgelegt und auf -10°C abgekühlt (Eis/Kochsalzmischung). Danach werden 42g Methacrylsäurechlorid in 140ml Xylol langsam zugetropft, so dass die Reaktionsmischung etwa -5°C hält. Nach beendeter Zugabe wird noch 1h kräftig gerührt. Danach wird die organische Phase abgetrennt, mit 150ml gesättigter Natriumcarbonat-Lösung und zweimal

100ml Wasser gewaschen. Vor der weiteren Verarbeitung des entstandenen Säureazides wird die Lösung im Kühlschrank über Natriumsulfat getrocknet.

Zur Zersetzung des Säureazides werden 10ml Xylol in einem Kolben vorgelegt und auf 80°C erhitzt. Die Azid-Lösung wird langsam zugetropft wobei die Stickstoffentwicklung über einen Blasenähler kontrolliert wird. Nach Beendigung der Stickstoffabspaltung wird das Produkt über eine Kolonne abdestilliert. Das Rohprodukt siedet in einem Bereich von 61 -72°C und wird vor jeder Polymerisation frisch destilliert. In der verbleibenden Mischung können Isocyanat-Reste durch Reaktion mit Propylamin abreagiert werden.

Ausbeute: 17,34g (63%) (Lit.: 69%)
KP.: 61°C (Lit.: 61-72°C)
¹H-NMR(CDCl₃): 1,95 (s,3H); 4,55 (s,1H); 4,5 (s,1H)

4.2.1.2 N-(4-(N-Carbazolyl)phenyl)maleinimid (M1)



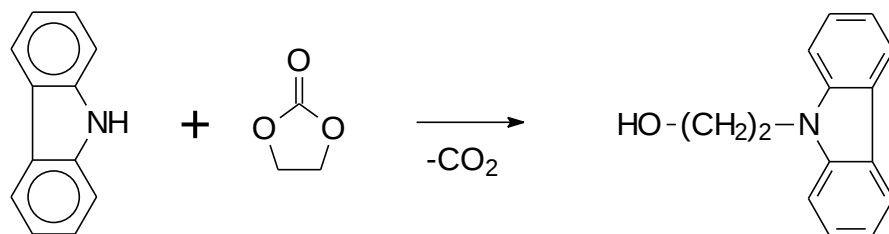
3g (11,6mmol) N-(4-Aminophenyl)carbazol werden in 30ml Chloroform gelöst und zu einem Gemisch von 1,02g (10mmol) Maleinsäureanhydrid und 10ml Chloroform zugetropft. Die Zugabe-Geschwindigkeit wird so gewählt, das die Reaktions-Lösung sich nicht über 25°C erwärmt. Die Lösung wird über Nacht bei RT gerührt, wonach das 3,98g (96%) Maleinsäuremonoamid als orange Kristalle abfiltriert werden.

Das Monoamid wird, ohne weitere Aufarbeitung, in einem Gemisch aus 4,5g Natriumacetat und 30ml Essigsäureanhydrid gelöst und für 1,5h auf 100°C unter Rühren erhitzt. Danach wird die Reaktions-Lösung in Eiswasser gegeben und für eine Stunde gerührt. Das Produkt fällt dabei als gelber Niederschlag an und wird in Chloroform über eine kurze Silicagel-Säule gereinigt.

Ausbeute: 3,64g (96%)
FD-Masse [m/z]: 337,8 (100%), 338,8 (26%)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 8,13ppm (d, 2H), 7,6ppm-7,2ppm (m, 10H), 6,91ppm (s, 2H)

4.2.1.3 N-Hydroxyethyl-Carbazol



167.21 g/mol 88.06 g/mol

211.26 g/mol

5g (30mmol) Carbazol und 0,77g (32mmol) Natriumhydrid werden in 80ml trockenem THF gelöst. Dabei entstehender Wasserstoff kann den Reaktions-Kolben durch einen, mit Silikon-Öl gefüllten, Blasen-Zähler verlassen. Nach Beendigung der Wasserstoff-Entwicklung werden 2,63g (30mmol) Ethylencarbonat und katalytische Mengen an 18-Krone-6 sowie Kaliumiodid zugegeben. Das Gemisch wird für 2h unter Ausschluss von Feuchtigkeit am Rückfluss erhitzt. Frei werdendes CO_2 kann die Apparatur durch einen mit Silikon-Öl gefüllten Blasen-Zähler verlassen. Dann wird das Gemisch in destilliertes Wasser gegeben und das Produkt als weißes Filtrat erhalten.

Ausbeute: 5,83g (92%)

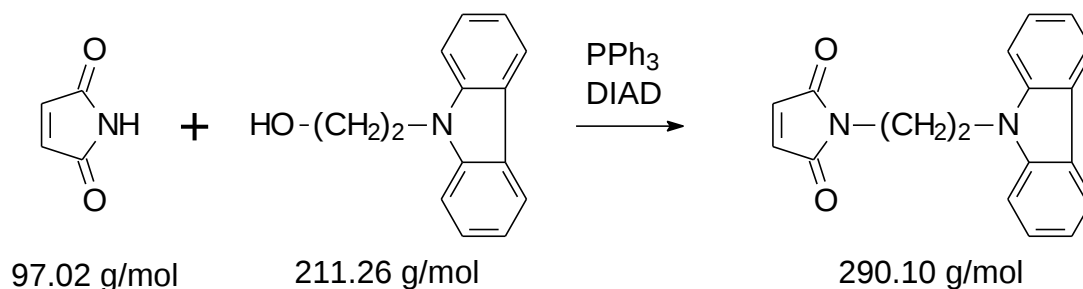
FD-Masse [m/z]: 210,0 (100%), 212,0 (13%)

EA: theoret. C:79,6 H:6,2 N:6,6 O:7,6

gefunden C:80,0 H:6,0 N:6,5 O:7,5

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 8,08ppm (d, 2H), 7,6ppm-7,2ppm (m, 6H), 4,45ppm, (t, 2H),
4,02ppm (t, 2H), 1,56ppm (s, 1H)

4.2.1.4 N-2-Tosylethylcarbazol (M2)

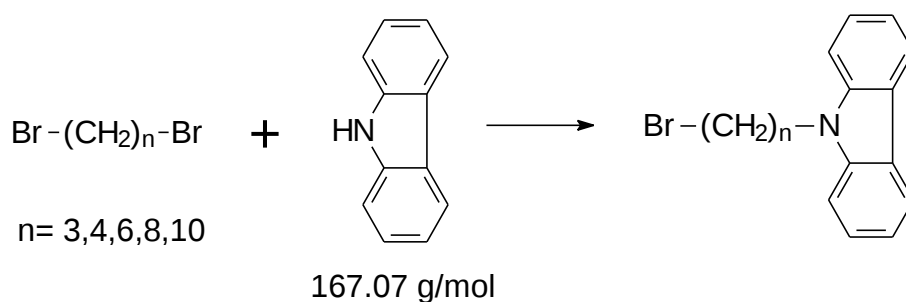


5g (23mmol) N-Hydroxyethyl-Carbazol, 2,42g (25mmol) Maleinimid, 6,55g (25mmol) Triphenylphosphid und 5,75g (35mmol) Diisobutylazodicarboxylat (DIAD) werden in 20ml trockenem THF gelöst, 6h am Rückfluss erhitzt, dann über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wird durch Säulen-Chromatographie (Silicagel/ CHCl_3) isoliert.

Ausbeute: 4,41g (66%)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 8,06ppm (d, 2H), 7,5ppm-7,15ppm (m, 6H), 6,56ppm (s, 2H), 4,48ppm (t, 2H), 3,94ppm (t, 2H).

4.2.1.5 N-(ω -Bromalkyl)-Carbazole: Allgemeine Beschreibung



Die Methoden zur Darstellung von (ω -Bromalkyl)-Carbazolen sind weitgehend identisch, weswegen hier eine allgemeine Beschreibung für alle Reaktionen erfolgt. Ansätze und Charakterisierungen werden anschließend separat angegeben.

Natriumhydrid wird zu einer Suspension von Carbazol in trockenem THF gegeben. Der dabei entstehende Wasserstoff kann die geschlossene Apparatur durch ein mit Siccant-gefülltes Trockenrohr entweichen. Nachdem die Wasserstoff-Entwicklung abgeschlossen ist, wird ein zehnfacher Überschuss des entsprechenden α, ω -

Dibromalkyls durch ein Septum zugegeben und unter Ausschluss von Feuchtigkeit über Nacht bei RT gerührt. Entstehendes Kaliumbromid wird abfiltriert, THF im Vakuum abgezogen und überschüssiges Dibromalkyl im Ölpumpen-Vakuum zurückgewonnen. Das Produkt wird durch Säulen-Chromatographie (Silicagel/ CHCl_3) isoliert.

N-(w-Bromopropyl)-Carbazol: 3,34g (20mmol) Carbazol, 40,4g (20,3ml, 0,2mol) 1,4-Dibromopropyl, 0,53g (22mmol) Natriumhydrid, 50ml THF.

Ausbeute: 4,29g (52%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 8,1ppm (d, 2H), 7,6ppm-7,2ppm (m, 6H), 4,49ppm (t, 2H),
3,38ppm (t, 2H), 2,43ppm (m, 2H).

FD-Masse [m/z]: 331,1 (100%), 329,1 (85%), 332,1 (12%), 330,1 (11%).

N-(w-Bromobutyl)-Carbazol: 3,34g (20mmol) Carbazol, 43,18g (23,6ml, 0,2mol) 1,4-Dibromobutan, 0,53g (22mmol) Natriumhydrid, 50ml THF.

Ausbeute: 4,29g (71%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 8,1ppm (d, 2H), 7,6ppm-7,2ppm (m, 6H), 4,34ppm (t, 2H),
3,36ppm (t, 2H), 2,2ppm-1,8ppm (m, 4H).

FD-Masse [m/z]: 301,1 (100%), 303,1 (87%), 302,1 (32%), 304,1 (14%).

N-(w-Bromohexyl)-Carbazol: 3,34g (20mmol) Carbazol, 53,5g (35,6ml, 0,2mol) 1,4-Dibromohexan, 0,53g (22mmol) Natriumhydrid, 50ml THF.

Ausbeute: 5,22g (74%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 8,1ppm (d, 2H), 7,6ppm-7,2ppm (m, 6H), 4,30ppm (t, 2H),
3,36ppm (t, 2H), 2,0ppm- 1,75ppm (m, 4H), 1,6ppm-1,3ppm
(m, 4H).

FD-Masse [m/z]: 331,1 (100%), 329,1 (85%), 332,1 (12%), 330,1 (11%).

N-(w-Bromooctyl)-Carbazol: 3,34g (20mmol) Carbazol, 46,8g (30,4ml, 0,2mol) 1,4-Dibromooctan, 0,53g (22mmol) Natriumhydrid, 50ml THF.

Ausbeute: 4,29g (80%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 8,1ppm (d, 2H), 7,5ppm-7,2ppm (m, 6H), 4,32ppm (t, 2H), 3,40ppm (t, 2H), 2,0ppm- 1,75ppm (m, 4H), 1,6ppm-1,3ppm (m, 4H).

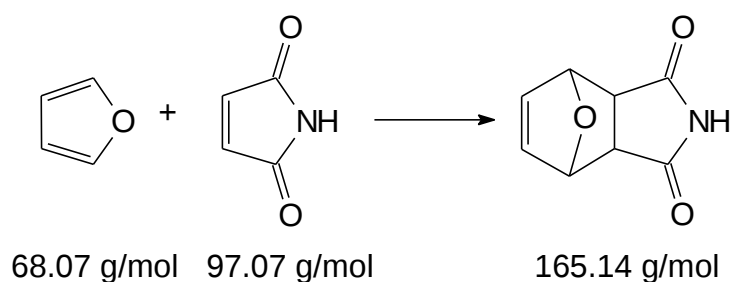
N-(w-Bromodecyl)-Carbazol: 3,34g (20mmol) Carbazol, 60g (0,2mol) 1,4-Dibromodecan, 0,53g (22mmol) Natriumhydrid, 50ml THF.

Ausbeute: 4,29g (96%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 8,1ppm (d, 2H), 7,6ppm-7,2ppm (m, 6H), 4,29ppm (t, 2H), 3,39ppm (t, 2H), 2,0ppm-1,75ppm (m, 4H), 1,6ppm-1,3ppm (m, 12H).

FD-Masse [m/z]: 385,3 (100%), 387,3 (84%), 388,1 (18%).

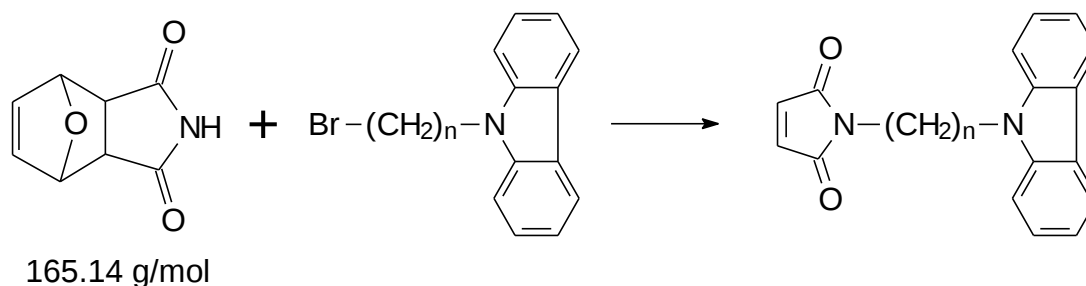
4.2.1.6 3,6-Epoxy-1,2,3,6-tetrahydro-Phthalimid



5g (51,5mmol) Maleinimid und 25ml (0,38mol) Furan (frisch destilliert) werden in 15ml Essigester gelöst und bei Raumtemperatur 24h gerührt. Überschüssiges Furan wird zusammen mit dem Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei 40°C abgezogen. Das Produkt wird im Vakuum getrocknet. Eine weitere Aufarbeitung ist nicht notwendig.

Ausbeute:	8,34 g (97%)
EI-Masse [m/z]:	68,1 (100%); 97,1 (4%); 165,2 (2%)
¹ H-NMR (d ₆ -Aceton):	9,77ppm (breites s, 1H), folgende Signale werden durch endo/exo-Konformationen aufgespalten: 6,57ppm und 6,48ppm (s, 2H), 5,25ppm und 5,15ppm (s, 2H), 3,53ppm und 2,91ppm (s, 2H)

4.2.1.7 N-substituierte Maleinimide: Allgemeine Beschreibung



Die Methoden zur Darstellung von N-substituierten Maleinimiden sind weitgehend identisch, weswegen hier eine allgemeine Beschreibung für alle Reaktionen erfolgt. Ansätze und Charakterisierungen werden anschließend separat angegeben.

3,6-Epoxy-1,2,3,6-tetrahydro-Phthalimid und Kalium-tert-butyloxid werden in trockenem DMF gelöst und für 30min bei RT unter Ausschluss von Feuchtigkeit gerührt. Äquimolare Mengen an ω -Bromalkylen werden dann zugegeben und die Reaktions-Lösung für weitere 10h bei RT gerührt. Nach Ansäuern der Lösung auf pH=5 durch Salzsäure, wird das Reaktions-Gemisch gefiltert und das Lösungsmittel im Ölpumpen-Vakuum abgezogen. Das ölige Produkt wird in Toluol aufgenommen und anschließend das Lösungsmittel bei atmosphärischem Druck zusammen mit Furan abdestilliert. Das Produkt wird durch Säulen-Chromatographie (Silicagel/CHCl₃), als langsam kristallisierendes Öl, isoliert.

N-(3-(N-Carbazolyl)propyl)-Maleinimid (M3): 6g (20,8mmol) N-(ω -Bromohexyl)-Carbazol, 2,47g (22mmol) Kalium-tert-butyloxid, 25ml DMF, 20ml Toluol.

Ausbeute: 5,5g (87%).

¹H-NMR (CDCl₃): 8,08ppm (d, 2H), 7,5ppm-7,15ppm (m, 6H), 6,63ppm (s, 2H),

4,31ppm (t, 2H), 3,62ppm (t, 2H), 2,17ppm (m, 2H).

N-(4-(N-Carbazolyl)butyl)-Maleinimid (M4): 5g (16,5mmol) N-(ω -Bromobutyl)-Carbazol, 2,02g (18mmol) Kalium-tert-butyloxid, 20ml DMF, 20ml Toluol.

Ausbeute: 94g (75%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 8,1ppm (d, 2H), 7,6ppm-7,2ppm (m, 6H), 6,63ppm (s, 2H), 4,31ppm (t, 2H), 3,61ppm (t, 2H), 2,0ppm-1,6ppm (m, 4H).

N-(6-(N-Carbazolyl)hexyl)-Maleinimid (M5): 3,3g (10mmol) N-(ω -Bromohexyl)-Carbazol, 1,98g (12mmol) Kalium-tert-butyloxid, 20ml DMF, 20ml Toluol.

Ausbeute: 2,99g (72%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 8,1ppm (d, 2H), 7,6ppm-7,2ppm (m, 6H), 6,63ppm (s, 2H), 4,27ppm (t, 2H), 3,46ppm (t, 2H), 2,0ppm-1,2ppm (m, 8H).

N-(8-(N-Carbazolyl)octyl)-Maleinimid (M6): 3,6g (10mmol) N-(ω -Bromooctyl)-Carbazol, 1,98g (12mmol) Kalium-tert-butyloxid, 20ml DMF, 20ml Toluol.

Ausbeute: 3,62g (82%).

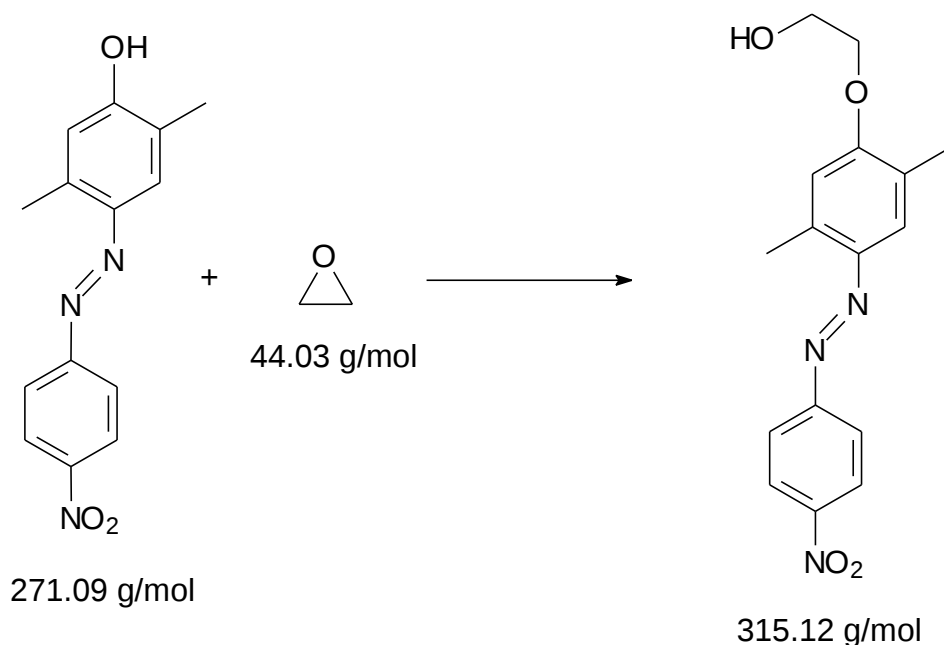
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 8,1ppm (d, 2H), 7,6ppm-7,2ppm (m, 6H), 6,66ppm (s, 2H), 4,31ppm (t, 2H), 3,50ppm (t, 2H), 2,0ppm-1,2ppm (m, 8H).

N-(10-(N-Carbazolyl)decyl)-Maleimid (M7): 3,86g (10mmol) N-(ω -Bromodecyl)-Carbazol, 2,02g (12mmol) Kalium-tert-butyloxid, 20ml DMF, 20ml Toluol.

Ausbeute: 3,9g (97%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 8,1ppm (d, 2H), 7,6ppm-7,2ppm (m, 6H), 6,64ppm (s, 2H), 4,28ppm (t, 2H), 3,47ppm (t, 2H), 1,95ppm-1,15ppm (m, 16H).

4.2.1.8 2-(2,5-Dimethyl-4-(p-nitrophenylazo)phenoxy)ethanol (DMNPAPE)



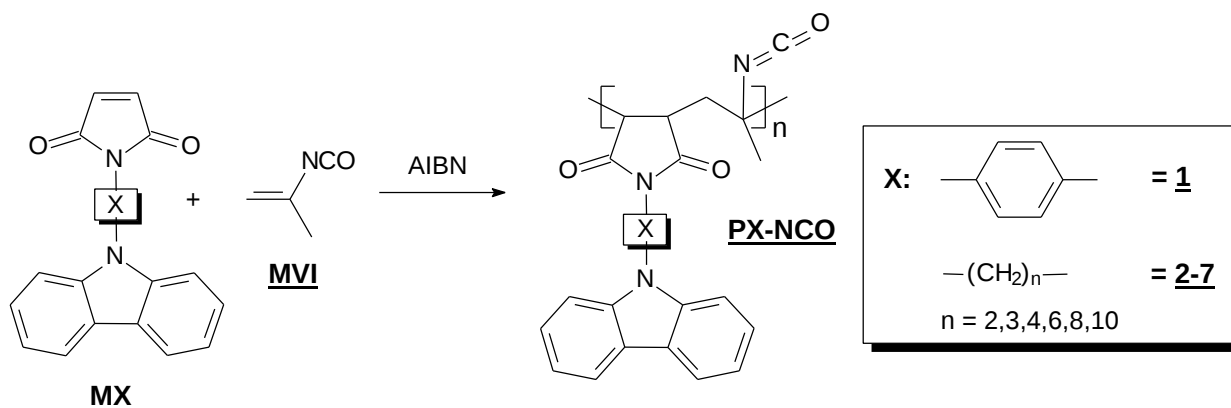
Die Suspension von 10g (36,9mmol) 2,5-Dimethyl-4-(p-nitrophenylazo)phenol in 100ml trockenem Ethanol und 250mg (3,7mmol) Natrium Ethanolat ergibt eine violette Reaktions-Lösung. Die Lösung wird in einem Dreihals-Kolben mit Kühler und Gas-Einleitung unter N₂-Atmosphäre gerührt, für 4h auf 70°C erhitzt wobei Ethylenoxid eingeleitet (ca. 10 Blasen/min) wird. Überschüssiges Ethylenoxid wird in Natronlauge geleitet. Das Reaktions-Gefäß ist durch ein, mit Siccapent gefülltes, Trockenrohr zur Vernichtung hin gegen Feuchtigkeit abgesichert. Nach Abschluss der Gaseinleitung wird für weitere 2h bei RT gerührt. Durch Zugabe von 10ml 2N HCl fallen aus der Reaktions-Lösung orange-gelbe Kristalle aus, welche durch Säulen-Chromatographie (Silicagel/Aceton) gereinigt werden.

Ausbeute: 6,39g (55%).

¹H-NMR (d₆-Aceton): 8,39ppm (m, 2H), 8,03ppm (m, 2H), 7,64ppm (s, 1H), 6,99ppm (s, 2H), 4,21ppm (t, 2H), 3,93ppm (t, 2H), 2,72ppm (s, 3H), 2,21ppm (s, 2H).

UV/VIS (THF): λ_{max}=394nm

4.2.2 Polymerisationen

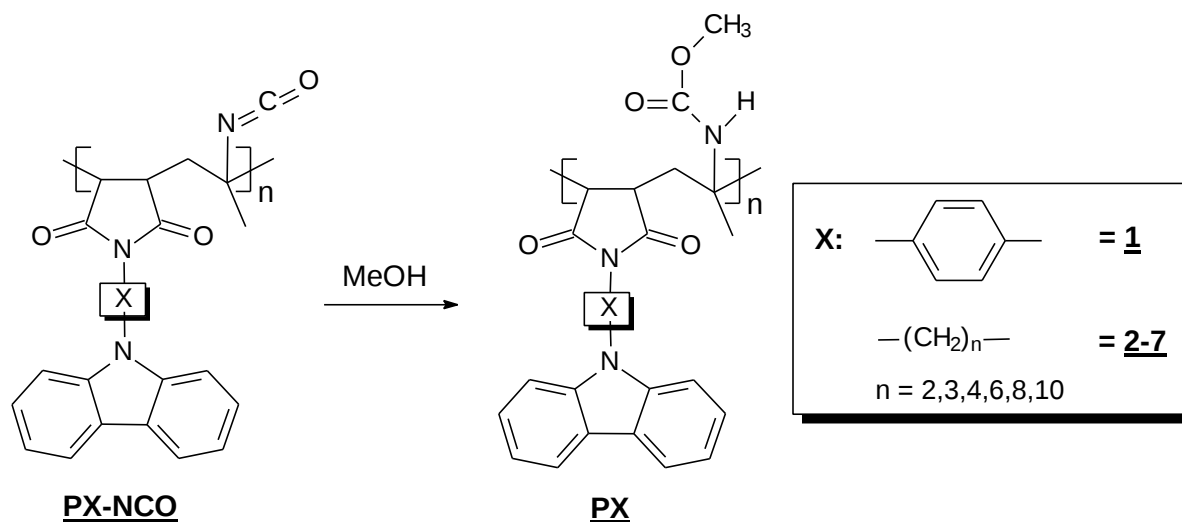


4.2.2.1 Reaktiv-Polymere: Allgemeines Verfahren

Alle Reaktiv-Polymere werden nach dem gleichen Verfahren polymerisiert. Maleinimid MX und frisch destilliertes MVI werden in trockenem Dioxan (jeweils 0,2 molar) gelöst. Als Radikal-Starter dient 1mol% AIBN. Die Polymerisationen werden in Schlenk-Gefäßen bei 60°C für 16h durchgeführt. Die Reaktions-Gefäße sollten einen kleinen, überstehenden Gas-Raum besitzen, da MVI einen Siedepunkt von 69°C aufweist. Die Polymere werden in trockenem Diethylether gefällt, abfiltriert und bei 40°C im Membran-Vakuum getrocknet. Isolierte Reaktiv-Polymere weisen eine charakteristische IR-Absorption bei 2260cm^{-1} auf, welche durch die Isocyanat-Streck-Schwingung verursacht wird. Die Polymere können trocken unbegrenzt gelagert werden, altern aber in Gegenwart von Feuchtigkeit.

Die meisten Reaktiv-Polymere wurden direkt, ohne vorherige Isolierung, zu Modell-Polymeren oder Farbstoff-funktionalisierten Polymeren umgesetzt.

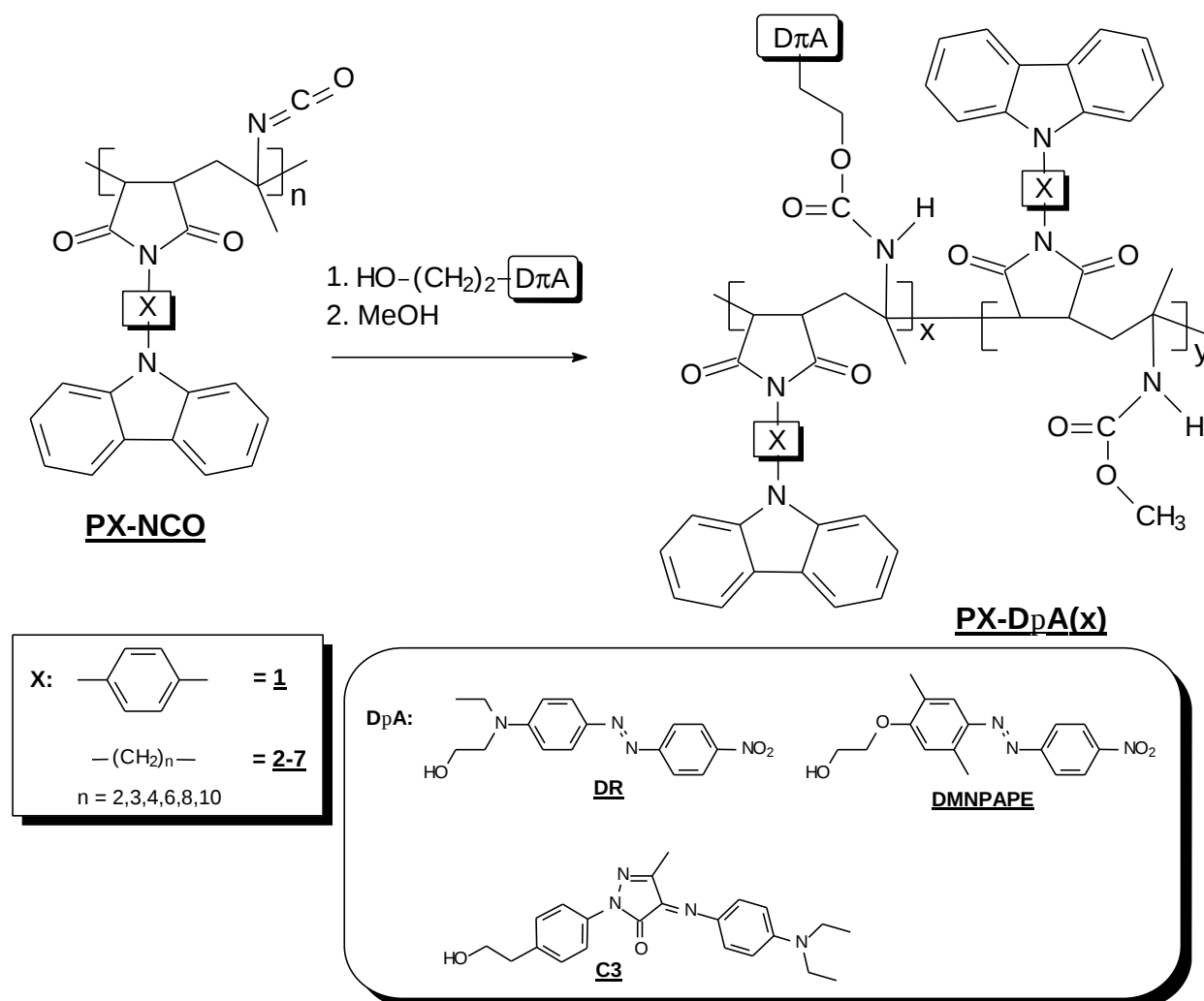
4.2.2.2 Model-Polymere P1-P7:



Model-Polymere werden durch Umsetzung der Reaktiv-Polymere mit Methanol erhalten. Hierzu wurden den Polymerisations-Lösungen, nach erfolgreicher Polymerisation, ein Überschuss an trockenem Methanol zugegeben, oder isolierte Reaktiv-Polymere in trockenem Dioxan gelöst und dann, unter Ausschluss von Feuchtigkeit, mit Methanol versetzt. Der Überschuss an Methanol wird so gewählt, dass die Polymere in Lösung verbleiben. Die Reaktion der polymeren Isocyanat-Gruppen kann an Hand der Abnahme der Isocyanat-Bande im IR-Spektrum bei 2260cm^{-1} verfolgt werden und ist bei allen Polymeren nach 10h bei 40°C quantitativ. Die Model-Polymere werden dann in Methanol gefällt, in THF aufgenommen, erneut in Methanol gefällt und bei 40°C im Membran-Vakuum getrocknet.

Ausbeuten: **P1**: (31%), **P2**: (22%), **P3**: (76%), **P4**: (35%) **P5**: (72%), **P6**: (70%), jeweils weiße Pulver. **P7**: 0,4g (62%), hell gelbes Pulver. Die Eigenschaften der Polymere sind in Tabelle 4 (Seite 54) zusammengefasst.

4.2.2.3 Multifunktionelle Polymere



Die Umsetzung der Reaktiv-Polymere mit den Hydroxyalkyl-Farbstoffen erfolgt in THF-Lösung, oder direkt durch Zugabe des Farbstoffes zur Polymerisations-Lösung nach der Polymerisation. Katalytische Mengen an Dibutylzinndilaureat (ein Tropfen/10ml LM) werden der Reaktions-Lösung zugegeben und das Gemisch für 2d bei 60°C unter Ausschluss von Feuchtigkeit umgesetzt. Verbleibende Isocyanat-Gruppen werden dann durch einen Überschuss an Methanol bei 50°C weitere 10h abreagiert. Der Überschuss an Methanol wird so gewählt, dass die Polymere in Lösung verbleiben. Die Reaktion der polymeren Isocyanat-Gruppen kann an Hand der Abnahme der Isocyanat-Bande im IR-Spektrum bei 2260cm⁻¹ verfolgt werden. Die multifunktionellen Polymere werden in Methanol gefällt, in THF aufgenommen und erneut in Methanol gefällt. Überschüssige Chromophoren werden durch

Extraktion in einer Soxhlet-Apparatur mittels Diethylether entfernt und dann bei 40°C im Membran-Vakuum getrocknet.

P5-C3(34):

0,28g (0,7mmol) Poly[methylvinylisocyanat-*alt*-N-(6-(N-carbazolyl)hexyl)-maleinimid] (P5-NCO), 0,05g (0,27mmol) 1-(4-Ethylhydroxyphenyl)-3-methyl-4-(4-diethylaminophenyl)imino-pyrazol-5-on (C3), 5ml trockenes THF. Ausbeute nach Extraktion: 0,26g. Farbstoff-Gehalt: 34mol% (22gew%). Ausbeute relativ zur Chromophor-Einwaage: 87%.

P5-DMPAPE(35):

0,86g (2mmol) Poly[methylvinylisocyanat-*alt*-N-(6-(N-carbazolyl)hexyl)-maleinimid] (P5-NCO), 0,2g (0,6mmol) 2-(2,5-dimethyl-4-(p-nitrophenylazo)phenoxy)ethanol (DMNPAPPE), 10ml trockenes THF. Ausbeute nach Extraktion: 0,94g. Farbstoff-Gehalt: 35mol% (19gew%). Ausbeute relativ zur Chromophor-Einwaage: 93%.

P5-DR(10):

0,3g (0,7mmol) Poly[methylvinylisocyanat-*alt*-N-(6-(N-carbazolyl)hexyl)-maleinimid] (P5-NCO), 0,024g (0,08mmol) Dispers Rot (DR), 5ml trockenes THF. Ausbeute nach Extraktion: 0,29g. Farbstoff-Gehalt: 10mol% (6gew%). Ausbeute relativ zur Chromophor-Einwaage: 93%.

P5-DR(19):

0,3g (0,7mmol) Poly[methylvinylisocyanat-*alt*-N-(6-(N-carbazolyl)hexyl)-maleinimid] (P5-NCO), 0,05g (0,16mmol) Dispers Rot (DR), 5ml trockenes THF. Ausbeute nach Extraktion: 0,30g. Farbstoff-Gehalt: 19mol% (11gew%). Ausbeute relativ zur Chromophor-Einwaage: 91%.

P5-DR(38):

1,5g (3,5mmol) Poly[methylvinylisocyanat-*alt*-N-(6-(N-carbazolyl)hexyl)-maleinimid] (P5-NCO), 0,38g (1,2mmol) Dispers Rot (DR), 20ml trockenes THF. Ausbeute nach Extraktion: 1,82g. Farbstoff-Gehalt: 36mol% (20gew%). Ausbeute relativ zur Chromophor-Einwaage: 90%.

P5-DR(44):

1,5g (3,5mmol) Poly[methylvinylisocyanat-*alt*-N-(6-(N-carbazolyl)hexyl)-maleinimid] (P5-NCO), 0,55g (1,7mmol) Dispers Rot (DR), 20ml trockenes THF. Ausbeute nach Extraktion: 1,82g. Farbstoff-Gehalt: 44mol% (23gew%). Ausbeute relativ zur Chromophor-Einwaage: 86%.

P6-DR(17):

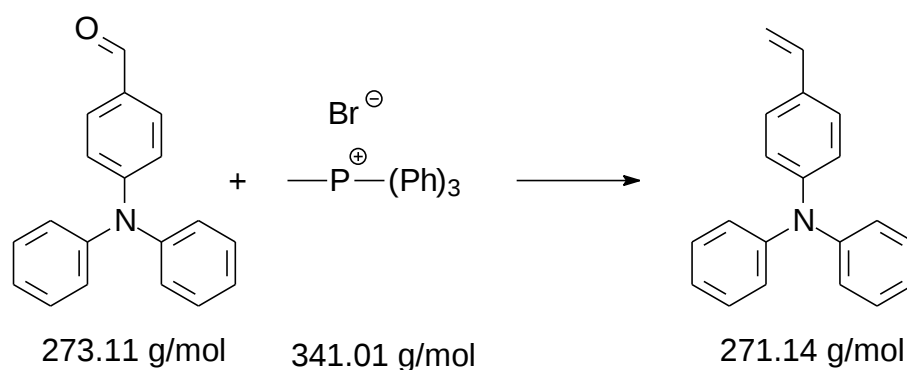
0,36g (0,79mmol) Poly[methylvinylisocyanat-*alt*-N-(8-(N-carbazolyl)octyl)-maleinimid] (P6-NCO), 0,49g (1,6mmol) Dispers Rot (DR), 5ml trockenes THF. Ausbeute nach Extraktion: 0,32g. Farbstoff-Gehalt: 17mol% (24gew%). Ausbeute relativ zur Chromophor-Einwaage: 85%.

Die Eigenschaften der Polymere sind in Tabelle 4 (Seite 54) zusammengefasst.

4.3 Triphenylamin-Polymer-Systeme

4.3.1 Monomere

4.3.1.1 4-(Diphenylamino)styrol (DPAS)



Zu einer Lösung von 26,79g (75mmol) Methyltriphenylphosphonium Bromid in 200ml trockenem THF werden unter Kühlung 9,17g (76mmol) Kalium tert-Butylat zugegeben. Die Bildung des Ylides geht einher mit einer gelblichen Färbung der Reaktions-Lösung. Das Gemisch wird für 30min bei RT gerührt, dann werden 20g (73,2mmol) 4-(Diphenylamino)benzaldehyd zugegeben. Die Reaktions-Lösung wird für 5h bei RT gerührt, wobei sich die gelbe Farbe in beige wandelt. Nach Abziehen

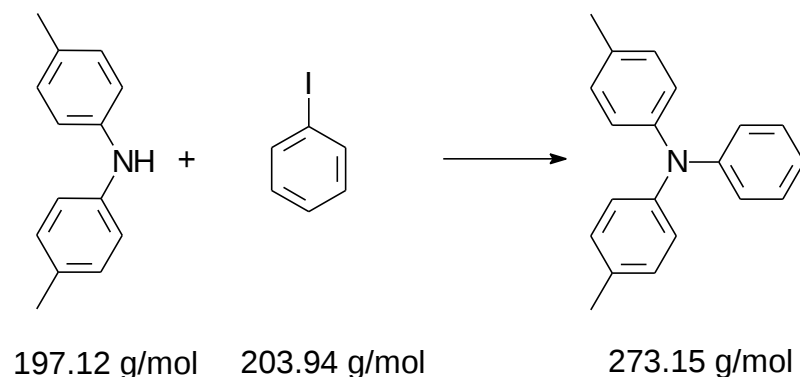
des Lösungsmittels im Vakuum wird 4-(Diphenylamino)styrol säulen-
chromatographisch gereinigt (PE, Silikagel).

Ausbeute: 15,18g (76%) farblose Kristalle

Smp.: 95°C (DSC 10°K/min)

$^1\text{H-NMR}(\text{d}_8\text{-THF})$: 7,0ppm-7,3ppm (m, 14H), 6,68ppm (q, 1H), 5,65ppm (d, 1H),
5,16ppm (d, 1H)

4.3.1.2 4,4'-Ditoluylphenylamin

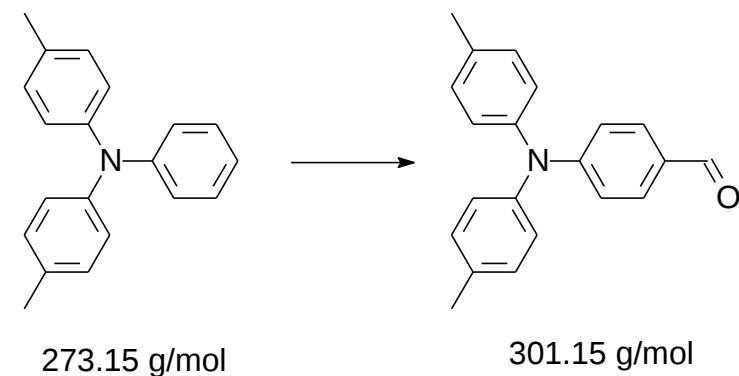


20g (101mmol) Ditoluylamin, 1,3g (100mmol) Kaliumcarbonat, 1,5g (23,7mmol) Kupfer-Pulver und 0,3g (0,5mmol) Kupferiodid werden in 20,68g (101mmol, 11,34ml) Iodbenzol suspendiert und für 24h bei 200°C unter Ausschluss von Feuchtigkeit am Rückfluss gehalten. Überschüssiges LM wird dann im Vakuum abgezogen und 4,4'-Ditoluylphenylamin säulenchromatographisch gereinigt (Silikagel, Chloroform).

Ausbeute: 22,92g (83%) farblose Kristalle

$^1\text{H-NMR}(\text{d}_8\text{-THF})$: 6,8ppm-7,2ppm (m, 12H), 2,26ppm (s, 6H)

4.3.1.3 p-(4,4'-Ditoluylamino)benzaldehyd

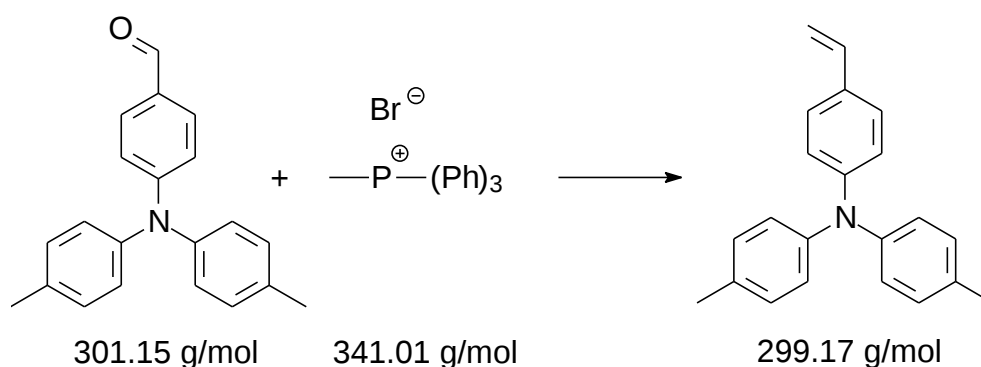


15g (55mmol) 4,4'-Ditoluylphenylamin werden in 120ml trockenem DMF gelöst und 8,43g (55mmol) Phosphoroxotrichlorid durch einen Tropftrichter langsam zugegeben, so dass die Reaktions-Temperatur unter 25°C verbleibt. Die Reaktion wird unter Ausschluss von Feuchtigkeit durchgeführt. Nach abgeschlossener Zugabe des Chlorides weist die Reaktions-Lösung eine rote Färbung auf. Die Lösung wird dann für 1h bei 60°C und weitere 5h bei RT gerührt. Danach wird das Gemisch auf 10g Eis in 30ml destilliertem Wasser gegeben. Nach dem Neutralisieren der entstandenen Suspension mit Ammoniumhydroxid wird ein farbloser Niederschlag filtriert, der säulenchromatographisch gereinigt werden kann (Silikagel, PE:Dichlormethan 1:1).

Ausbeute: 13,25g (80%)

$^1\text{H-NMR}(\text{d}_8\text{-THF})$: 9,73ppm (s, 1H), 7,60ppm (d, 2H), 7,13ppm (d, 4H), 7,03ppm (d, 4H), 6,91ppm (d, 2H), 2.30ppm (s, 6H)

4.3.1.4 p-(4,4'-Ditoluylamino)styrol (DTAS)



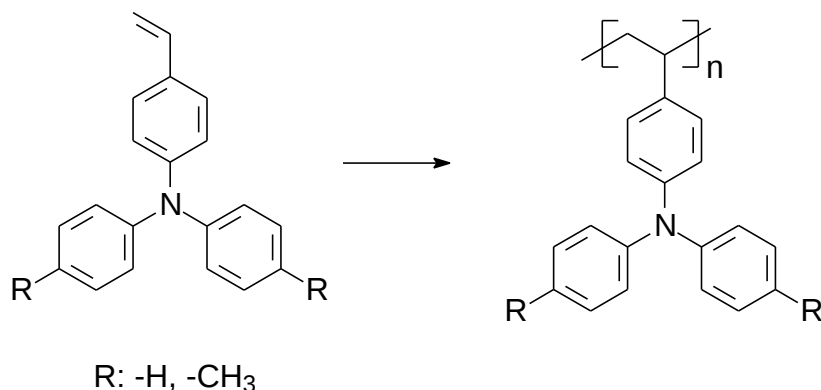
Zu einer Lösung von 6,1g (17mmol) Methyltriphenylphosphonium Bromid in 20ml THF werden unter Kühlung 2,1g (17mmol) Kalium tert-Butylat zugegeben. Die Bildung des Ylides geht einher mit einer gelblichen Färbung der Reaktionslösung. Die Lösung wird für 30min bei RT gerührt, dann werden 4,6g (15mmol) p-(4,4'-Ditoluylamino)benzaldehyd zugegeben. Das Gemisch wird für 5h bei RT gerührt, wobei sich die gelbe Farbe in orange wandelt. p-(4,4'-Ditoluylamino)styrol wird säulen-chromatographisch gereinigt (Eluens: PE, Säulenmaterial: Silikagel).

Ausbeute: 3,92g (87%) farblose, langsam kristallisierende Kristalle

Smp.: 53°C (DSC, 10°K/min)

$^1\text{H-NMR}(\text{d}_8\text{-THF})$: 7,22ppm (d, 2H), 7,02ppm (d, 4H), 6,9ppm (m, 6H), 6,61ppm (q, 1H), 5,57ppm (d, 1H), 5,03ppm (d, 1H), 2,25ppm (s, 6H)

4.3.2 Polymerisationen



4.3.2.1 Freie Radikalische Polymerisationen

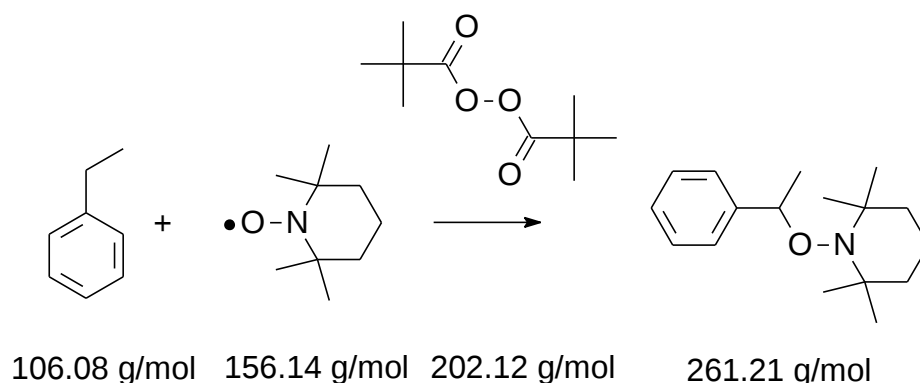
Die Polymerisationen der Triphenylamin-Monomeren wurde in THF bei 50°C unter Sauerstoff-Ausschluss durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde THF verwendet, welches zur Entfernung von Stabilisatoren vorher destilliert wurde. Als Radikal-Starter wurden 2mol% AIBN, bezogen auf den Monomer-Gehalt, verwendet. Die Monomer-Konzentrationen und Ergebnisse können Tabelle 7 (Seite 91) entnommen werden. Die Polymerisations-Zeiten betrugen jeweils 10h.

4.3.2.2 „Lebend“ Radikalische Polymerisationen

Die Verfahrensweisen für Homo- und Block-Copolymerisation unterscheiden sich lediglich in der Polymerisations-Zeit. In beiden Fällen wird das Monomer, Unimer und Makroinitiator in Trockenem, frisch destilliertem Diethylenglycoldimethylether (DIGLYM) gelöst und unter N₂-Atmosphäre in einem Schlenk-Gefäß bei 120°C polymerisiert. Die Konzentration an Monomer/Makroinitiator beträgt insgesamt 0,2g/100ml. Verwendete Unimer bzw. Makroinitiator/Monomer-Verhältnisse können Tabelle 8 (Seite 96) entnommen werden. Vor der Polymerisation wird die Polymerisations-Lösung im Schlenk-Gefäß in flüssigem N₂ eingefroren und im Ölpumpen-Vakuum ein Stickstoff-Austausch vorgenommen. Homo-Polymerisationen werden 22h polymerisiert, Block-Copolymerisationen hingegen 6d. Polymere werden dann in Aceton gefällt, in THF aufgenommen und erneut in Aceton gefällt, um dann

bei 40°C im Membran-Vakuum getrocknet zu werden. Alle Polymere fallen als farblose Pulver an.

4.3.2.2.1 Unimer



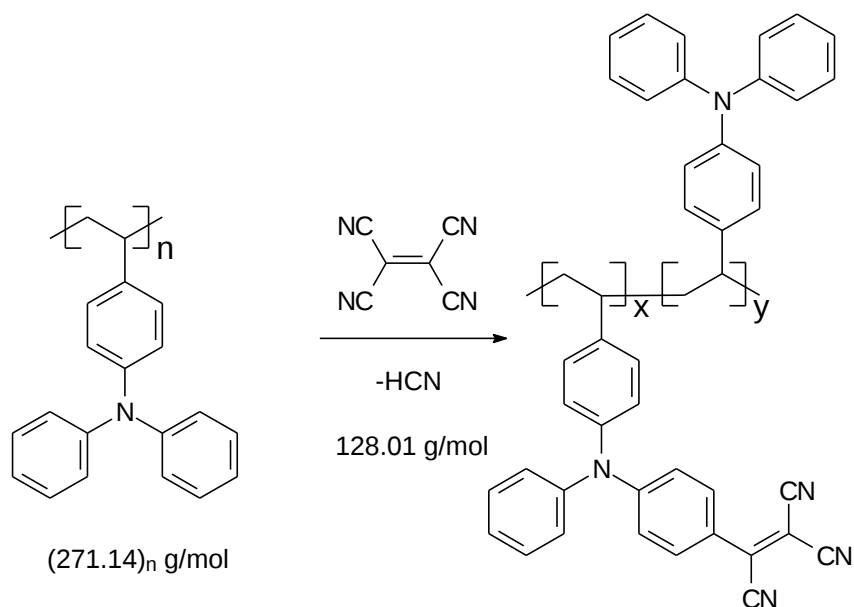
Das Unimer wird durch Reaktion von Ethylbenzol mit 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl-1-oxy (TEMPO) unter Einwirkung von Di-tert-butyldiperoxolat dargestellt. Das Peroxid wurde durch Umsetzung von 1,6g (16,6mmol, 1,1ml) Oxalsäurechlorid mit einer Lösung von 2,25g (24,9mmol, 5,5M in Pentan = 4,5ml) tert-Butylperoxid in einem Gemisch von 12ml Hexan und 2ml Pyridin, bei RT erhalten. Gebildetes Pyridiniumchlorid wurde abgesaugt und mit Hexan gespült. Das Peroxid kann bei -18°C auskristallisiert und abfiltriert werden. Auf Grund der Explosions-Gefahr wurde auf weitere Aufreinigung verzichtet. 20ml Ethylbenzol fungieren als Lösungsmittel und Reaktant für die Umsetzung mit TEMPO und dem Peroxid. Die Reaktion wird bei 35°C unter N₂ durchgeführt. Nach 12h ist die rötliche Färbung des Nitroxid-Radikals verschwunden und das Produkt wird säulenchromatographisch isoliert (Eluens: Dichlormethan:Petrolether 1:1, Säulenmaterial: Silikagel). Das Unimer kann in Ethanol umkristallisiert werden und bildet nadelförmige, farblose Kristalle.

Ausbeute: 2,52g (64%)

¹H-NMR(CDCl₃): 7,3ppm (m, 5H), 4,83ppm (q, 1H), 0,5ppm-1,6ppm (m, 18H)

4.3.3 Polymeranaloge Umsetzungen

4.3.3.1 Tricyanovinylieung von PDPAS (PDPAS-TCE)

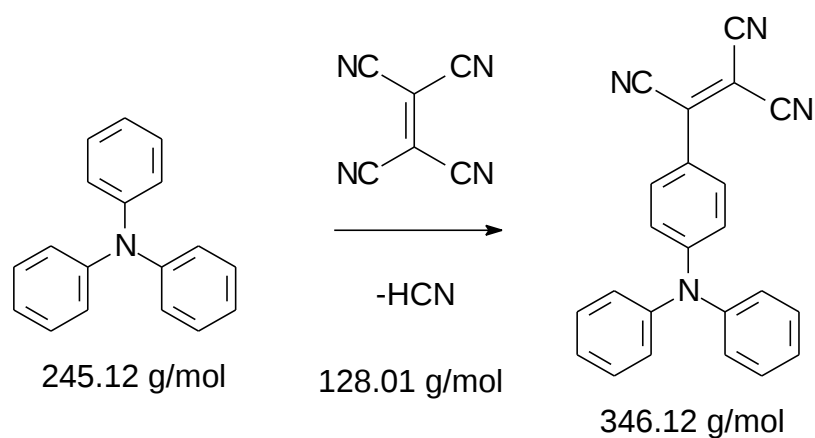


Die polymeranaloge Tricyanovinylieung ist für PDPAS-haltige Homo- und Co-Polymere identisch. 0,5g des Polymeren werden in 50ml trockenem Dioxan und 10ml trockenem DMF gelöst. Es wird ein zehn-molarer Überschuss an Tetracyanoethylen bezüglich des PDPAS zugegeben. Die Reaktions-Lösung wird unter Ausschluss von Feuchtigkeit bei 120°C gerührt. Entstehende Blausäure wird durch einen N₂-Gas-Strom aus dem Reaktions-Gefäß durch ein mit Siccapent gefülltes Trockenrohr ausgetrieben. Der Substitutions-Grad des Polymeren kann durch quantitative UV/VIS-Spektroskopie der Reaktions-Lösung bestimmt werden. Das Polymer wird in Petrolether gefällt und überschüssiges Tetracyanoethylen durch Extraktion in einer Soxhlet-Apparatur mittels Diethylether entfernt.

UV/VIS (THF): $\lambda_{\text{max}}=520\text{nm}$

Diskussion der ¹H-NMR-, UV/VIS- und IR-Spektren siehe Kapitel 2.2.5.

4.3.3.1.1 4-(Tricyanovinyl)phenyl-diphenylamin (TPA-TCE)



1g (4,1mmol) Triphenylamin und 1,28g (10mmol) Tetracyanoethylen werden in 15ml trockenem DMF gelöst und unter Feuchtigkeits-Ausschluss bei 50°C gerührt. Entstehende Blausäure wird durch einen N₂-Gas-Strom aus dem Reaktions-Gefäß durch ein mit Siccapent gefülltes Trockenrohr ausgetrieben. Die Reaktions-Lösung färbt sich tief violett bis schwarz und wird nach 5h in 400ml destilliertes Wasser gegeben. Die organische Phase wird in 50ml Chloroform aufgenommen und nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat in Vakuum eingeeengt. Das Produkt wird säulenchromatografisch isoliert (Silikagel, Dichlormethan:PE 1:1).

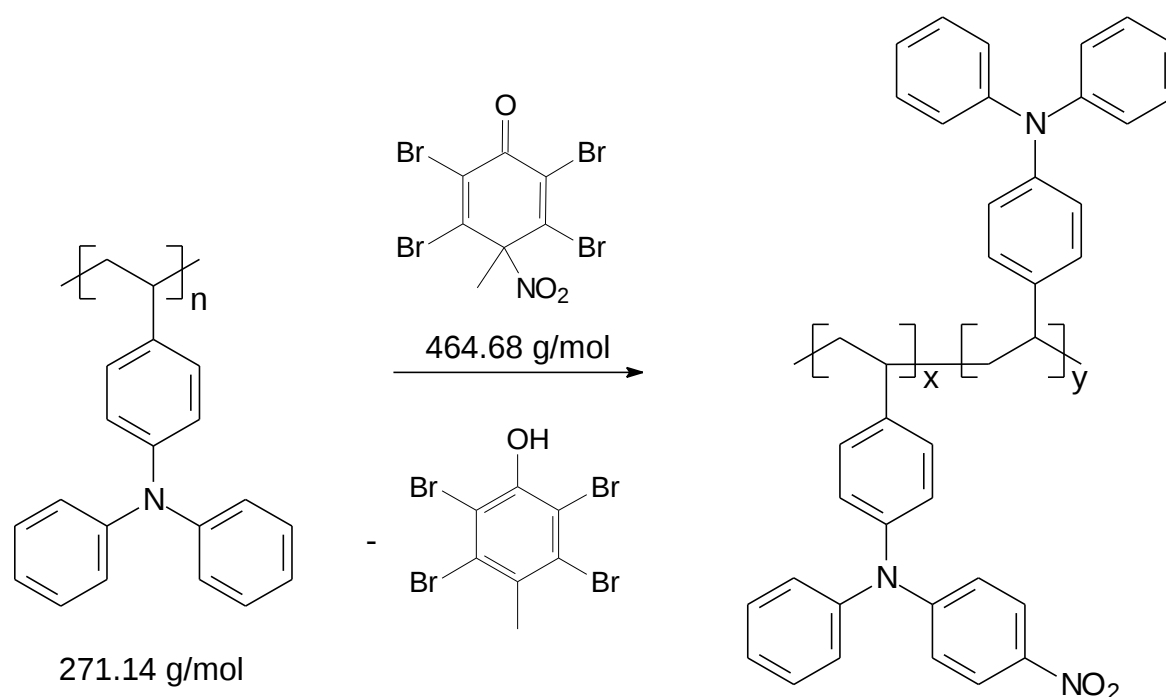
Ausbeute: 1,13g (80%)

Smp.: 178°C (DSC, 10°K/min)

UV/VIS (THF): λ_{max} =517nm

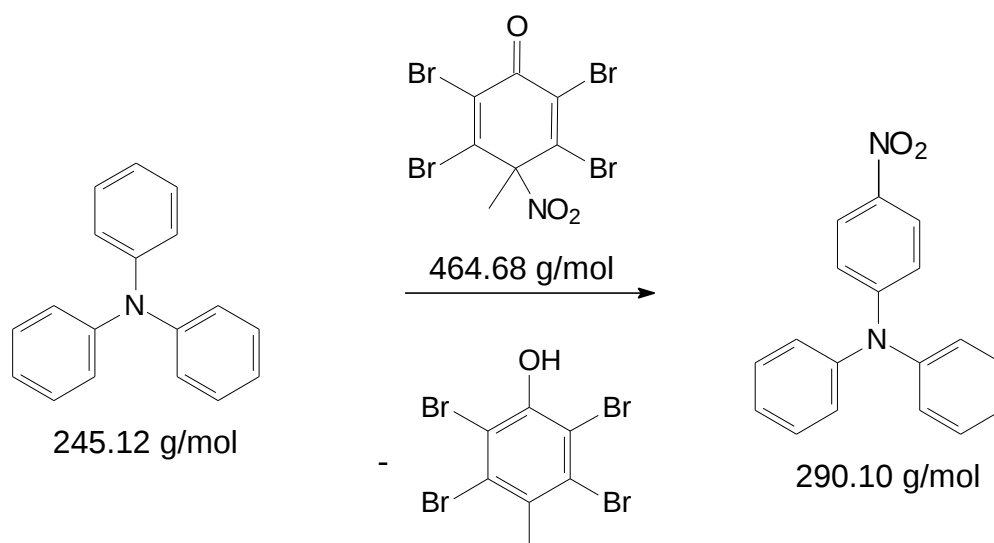
¹H-NMR (d₈-THF): 8,13ppm (d, 2H), 7,59ppm (m, 4H), 7,45ppm (m, 6H), 7,15ppm (d, 2H)

4.3.3.2 Nitrierung von PDPAS (PDPAS-NO₂)



Die Nitrierung von PDPAS erfolgt in trockenem THF bei RT durch Zugabe von 4-Nitro-4-methyl-2,3,5,6-tetrabromo-2,5-cyclohexadien-1-on. Da nur geringe Substitutions-Grade beabsichtigt werden, wurde mit einem Verhältnis von Polymer zu Nitrierungs-Agens von 1:1 gearbeitet, welches nach 3h zu 3%iger Nitrierung führt. Anschließend wird das Polymer in Aceton gefällt, in THF aufgenommen und erneut in Aceton gefällt.

UV/VIS (THF): $\lambda_{\text{max}}=392\text{nm}$

4.3.3.2.1 4-(Nitrophenyl)diphenylamin (TPA-NO₂)

0,2g (0,81mmol) Triphenylamin und 0,38g (0,81mmol) 4-Nitro-4-methyl-2,3,5,6-tetrabromo-2,5-cyclohexadien-1-on werden in 5ml trockenem THF gelöst und bei RT unter Ausschluss von Feuchtigkeit gerührt. Der Verlauf der Reaktion kann durch quantitative UV/VIS-Spektroskopie verfolgt werden. Nach 2h wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und das Produkt durch Säulen-Chromatographie isoliert (Silikagel, Dichlormethan:PE 1:1).

Ausbeute: 0,19g (82%)

Smp.: 156°C (DSC, 10°K/min)

UV/VIS (THF): λ_{max} =393,5nm

¹H-NMR (d₈-THF): 8,01ppm (d, 2H), 7,39ppm (m, 4H), 7,15ppm (m, 6H), 6,95ppm (d, 2H)

5 Literaturverzeichnis

- ¹ K. Meerholz, "Amorphe Kunststoffe - auf dem Sprung zu holographischen Massen-Anwendungen", *Highlight, Angew. Chem.*; (1997) **109**, 981
- ² A. Ashkin, G. D. Boyde, J. M. Dziedzic, R. G. Smith, A. A. Ballman, J. J. Levenstein, K. Nassau; *Appl.Phys.Lett.* (1966), **9**, 72.
- ³ F. S. Chen, *J.Appl.Phys.*, (1967), **38**, 3418.
- ⁴ A. Ashkin, G.D. Boyd, J.M. Dziedzic, R.G. Smith, A.A. Ballmann, K. Nassau; *Appl., Phys. Lett.* (1966), **9**,3418.
- ⁵ G. Roose, J. P. Huignard, M. Cronin-Golomb, Photorefractive Materials, Effects, and Applications, *J.Opt.Soc.Am.*, (1990), **B7**, 2242.
- ⁶ J. Feinberg, B. Fischer, Photorefractive Materials, Effects, and Applications, *J.Opt.Soc.Am.*, (1992), **B9**, 1404, 1606.
- ⁷ L. Hesselink, E. Krazig, K. H. Ringhofer, Photorefractive Materials, Effects, and Applications, *J.Opt.Soc.Am.*, (1994), **B11**, 1648.
- ⁸ K. Sutter, J. Hullinger, P. Günter, *J.Opt.Soc.Am.B*, (1990), **7**, 2274.
- ⁹ S. Ducharme, J. C. Scott, R. J. Twieg, W. E. Moerner, *Phys.Rev.Lett.*, (1991), **66**, 1864.
- ¹⁰ Noncrystalline Organic Photorefractive Materials: Chemistry, Physics, and Applications; K. Meerholz, B. Kippelen, N. Peyghambarian; Photonic Polymer Systems: Fundamentals, Methodes, and Applications; edited by Donlad L. Wise et al.; Marcel Dekker, Inc; New York; 1998.
- ¹¹ N.V. Kukhtarev; Kinetics of recording and erasing of holograms in electrooptic crystals; *Sov. Tech. Phys. Lett.*; (1976), **2**, 1114.
- ¹² W. E. Moerner, S. M. Silence, *Chem.Rev.*, (1994), **94**, 127.
- ¹³ W. E. Moerner, S. M. Silence, F. Hache, G. C. Bjorklund, *J.Opt.Soc.Am.B*, (1994), **11**, 345.
- ¹⁴ B. Kippelen, K. Meerholz, Sandalphon, B. Volodin, N. Peyghambarian, *Mol.Cryst.Liq. Cryst.*, (1996), **Vol. 283**, 109.
- ¹⁵ Handbook of Organic Conductive Molecules and Polmers, Vol 1-4, Edited by H. S. Nalwa; John Wiley & Sons; 1997.
- ¹⁶ L. Onsager, *Phys. Rev.*; (1934), **54**, 554. A. Mozumder; *J. Chem Phys.*; (1974), **60**,

4300.

- ¹⁷ M. D. Schattuck, U. Vahtra; US Patent 3,484,327; (1969).
- ¹⁸ P.M. Borsenberger, D.S. Weiss; Organic Photoreceptors for Imaging Systems, Marcel Dekker, New York, 1993.
- ¹⁹ M. Redecker, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, W. W. Wu, E. P. Woo; *Adv. Mater.*; (1999), **11**, 241.
- ²⁰ R. M. Schaffert; *IBM J. Res. Dev.*; (1971), **15**, 75.
- ²¹ H. Bässler; Charge transport in random organic photoconductors; *Adv. Mater.*; (1993), **5**, 662.
- ²² P.M. Borsenberger, E.H. Magin, M.B. O'Regan, J.A. Sinicropi; *J. Poly. Sci.: Part B: Poly. Phys.*; (1996), **Vol. 34**, 317.
- ²³ E. Hendrickx, D. Van Steenwinkel, C. Engels, E. Gubbelmans, K. Van den Broeck, D. Bejonne, J.-L. Brélas, C. Samyn, A. Persoons; *Macromol.*; (2000), **33**, 4074.
- ²⁴ A. Goonesekera, S. Ducharme, *J. Appl. Phys.*; (1999), **85**, Nr. 9, 6506.
- ²⁵ D. S. Chemla, J. Zyss, Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, Academic Press, Orlando, (1987), Vols. 1 & 2.
- ²⁶ S. Ducharme, J. C. Scott, R. J. Twieg, W. E. Moerner, OSA Annual Meeting, (1990), Boston MA, November 5-9.
- ²⁷ S.R. Marder, D.N. Beratan, L.-T. Cheng; *Science*, (1991), **252**, 103.
- ²⁸ W.E. Moerner, S.E. Silence, S.M. Hache, G.C. Bjorklund, *J. Opt. Soc. Am.*; (1994), **B11**, 320.
- ²⁹ R. Zentel, G. Strobl, H. Ringsdorf; *Macromolecules*, (1985), **18**, 960.
- ³⁰ N. Peyghambarian, B. Kippellen; *Macromol. Symp.*, (1997) **116**, 143.
- ³¹ D. Adam, D. Haarer, F. Closs, T. Frey, D. Funhoff, K. Siemensmeyer, P. Schumacher, H. Ringsdorf; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, (1993), **97**, 1366
- ³² S.J. Zilker, U. Hofmann, A. Leopold, M. Grasmuck, C. Hohle, P. Strohrriegel; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, in press.
- ³³ a) C.R. Moylan, R. Wortman, R.J. Twieg, I.-H. McComb; *J. Opt. Soc. Am. B*, (1998), **15**, 929.
- b) M.A. Diaz-Garcia, D. Wright, J.D. Casparson, B. Smith, E. Glazer, W.E. Moerner, L.I. Sukhomlinova, R.J. Twieg; *Chem. Mater.*; (1999), **11**, 1784.
- ³⁴ K. Sutter, J. Hullinger, P. Günther; *Solid State Commun.*, (1990), **74**, 867.
- ³⁵ K. Meerholz, B.L. Volodin, Sandalphon, B. Kippelen, N. Peyghambarian; *Nature*,

- (1994), **371**, 497.
- ³⁶ D. Wright, M.A. Diaz-Garcia, J.D. Casparson, M. DeClue, W.E. Moerner, R.J. Twieg; *Appl. Phys. Lett.*, (1998), **73**, 1490.
- ³⁷ S.J. Zilker, U. Hofmann; *Appl. Opt.*, (2000), **39**, 2287.
- ³⁸ F. Wang, Z. Chen, Q. Gong, Y. Chen, H. Chen; *Solid State Commun.*, (1998), **108**, 295.
- ³⁹ M.S. Bratcher, M. S. DeClue, A. Grunnet-Jepsen, D. Wright, B.R. Smith, W.E. Moerner, J.S. Siegel; *J. Am. Chem.*, (1998), **120**, 9680.
- ⁴⁰ S. Schlöter, U. Hofmann, K. Hoechstetter, G. Bäuml, D. Haarer, K. Ewert, C.-D. Eisenbach; *J. Opt. Soc. Am. B*, (1998), **15**, 2560.
- ⁴¹ a) Z. Peng, A.R. Gharavi, L. Yu; *J. Am. Chem.*, (1997), **119**, 4622.
- ⁴² C. Barrett, B. Choudhury, A. Natansohn, P. Rochon; *Macromol.*; (1998), **31**, 4845.
- ⁴³ M. Dörr, R. Zentel, R. Dietrich, K. Meerholz, C. Bräuchle, J. Wichern, S. Zippel, P. Boldt; *Macromolecules*, (1998), **31**, 1454.
- ⁴⁴ a) Diplomarbeit Jörg Scheurer; „Photostrukturierbare, polymere Halbleiter“; Mainz, 1997. b) J. Scheurer, R. Zentel; *Macromol. Chem. Phys.*; (1999), **200**, 1595.
- ⁴⁵ Diplomarbeit, E. Hattemer; „Funktionalisierbare, carbazolhaltige Copolymere für die Elektrooptik“, Mainz, 1996.
- ⁴⁶ S.A. Visser, W.T. Gruenbaum, E.H. Magin, P.M. Borsenberger; *Chemical Physics*; (1999), **240**, 197.
- ⁴⁷ a) W.J. Feast, R.J. Peasce, I.C. Sage, E.L. Wood, *Polymer Bulletin*, (1999), **42**, 167; b) E. Bellmann, S.E. Shaheen, R.H. Grubbs, S.R. Marder, B. Kippelen, N. Peyghambarian; *Chem. Mater.* (1999), **11**, 399; c) M. Stolka, D.M. Pai; *Adv. Polym. Sci.* (1978), **29**, 1.
- ⁴⁸ B. Kippelen, K. Tamura, N. Peyghambarian, A. B. Padias, H. K. Hall Jr.; *J. Appl. Phys.*; (1993), **74**, 3617.
- ⁴⁹ Y. R. Yankelevich, P. Pretre, A. Knoesen, G. Taft, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, R. J. Twieg; *J. Opt. Lett.*; (1996), **21**, 1487.
- ⁵⁰ R. Hart, A. vanDormael; *Bull. Soc. Chim. Belg.*; (1956), **65**, 517.
- ⁵¹ G.B. Butler, S.B. Monroe; *J. Macromol. Sci.-Chem.*; (1971), **A5**, 1057.
- ⁵² R.C. Schulz, R. Stenner; *Macromol. Chem.*; (1964), **66**, 202.
- ⁵³ C.G. Overberger, S. Ozaki, H. Mukamal; *Polymer Letters*; (1964), **2**, 627.
- ⁵⁴ Dissertation Michael Dörr, Mainz, 1996.

- ⁵⁵ H.R. Kricheldorf; „Synthese von Isocyanaten aus Carbonsäurechloriden und Trimethylsilylazid“; *Synthesis*, (1972), **10**, 551.
- ⁵⁶ R.C.P. Cubbon; *Polymer*; (1964), **6**, 419.
- ⁵⁷ M. K. Hargreaves, J. G. Pritchard, *Chem.Rev.*, (1970), 439.
- ⁵⁸ N-Phenylmalimide, Organic Synthesis, Coll. Vol. V, J. Wiley and Sons, New York London Sydney Toronto, 1973, S.944.
- ⁵⁹ L. E. Coleman, J. F. Bork, H. Dunn, *J.Org.Chem.*, (1959), **24**, 135.
- ⁶⁰ M.Z. Barakat, S.K. Shehab, M.M. El-Sadr; *J. Org. Chem.*; (1957), **22**, 4133.
- ⁶¹ L.E. Coleman, J.F. Bork, H. Dunn; *J. Org. Chem.*; (1959), **24**, 135.
- ⁶² Nelmes, Tucker, *J. Chem. Soc.*; (1933), 1523.
- ⁶³ M.A. Walker; *Tetrahedron Lett.*; (1994), **35**, **5**, 665.
- ⁶⁴ a) W. Mormann, K. Schmalz; *Macromol. Chem., Rapid Commun.*; (1992), **13**, 377;
b) W. Mormann, K. Schmalz; *Macromolecules*; (1994), **27**, 7115; c) W. Mormann, A. Grimm; *Macromol. Chem. Phys.*; (1997), **198**, 1261.
- ⁶⁵ M. Dörr, R. Zentel, M. Sprave, J. Vydra, M. Eich; *Adv. Mater.*; (1997), **9**, 225.
- ⁶⁶ T. Alfrey, C. C. Price, *Pol. Sci.*, (1942), **2**, 101; C. C. Price, *Pol.Sci.*, (1948), **2**, 772.
- ⁶⁷ A. Blumenstein; *J. Polymer*, (1985), **17**, 277.
- ⁶⁸ Diplomarbeit M. Dörr, Mainz, 1993.
- ⁶⁹ Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim, 4.Aufl, Bd. 24, 674
- ⁷⁰ G.-H. Hu, M. Lambla, *Polymer*, (1994), **35**, 3082.
- ⁷¹ I.E. Serhatli, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*; (2000), **13**, 377.
- ⁷² J.M. Bobbitt, C.L. Kulkarni, J.P. Willis; *Heterocycles*; (1981), **15**, 495.
- ⁷³ S. Hankin, D.J. Sandmann; *Mol. Crsy. Liq. Crys.*; (1990), **186**, 197.
- ⁷⁴ A. Goonesekera, S. Ducharme; *J. Appl. Phys.*, (1999), **85**, 6506.
- ⁷⁵ R. Bittner, K. Däubner, D. Neher, K. Meerholz; *Adv. Mater*; (1999), **11**, **Nr. 2**, 123.
- ⁷⁶ Sasaki et al.; *J. Chem. Phys.*; (1959), **31**, 477.
- ⁷⁷ C. Lambert, W. Gaschler, E. Schmälzlin, K. Meerholz, C. Bräuchle; *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*; (1999), **2**, 577.
- ⁷⁸ A.N. Pankratov, A.N. Stepanov; *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Trans.)*; (1992), **62**, 624.
- ⁷⁹ S.A. Visser, W.T. Gruenbaum, E.H. Magin, P.M. Borsenberger; *Chemical Physics*; (1999), **240**, 197.
- ⁸⁰ V. Gaidelelis, V. Krisciunas, E. Montrimas; *Thin Solid Films*; (1976), **38**, 9.

- ⁸¹ Römpp, Chemie-Lexikon, Thieme Stuttgart
- ⁸² S. Gauthier, J.M.J. Fréchet; *Syntheses*; (1987), **April**, 383.
- ⁸³ M. Beller, C. Bolm, Transition Metals for Organic Synthesis, Wiley VCH, Kapitel 2.11: Transition Metal-catalyzed C-N and C-O Bond-forming reactions
- ⁸⁴ V. Farina, S. Kapadia, B. Krishnan, C. Wang, L. Liebeskind; *J. Org. Chem.*; (1994), **59**, **20**, 5905.
- ⁸⁵ H. Hatanaka, T. Hiyama; *J. Org. Chem.*; (1988), **53**, **4**, 918.
- ⁸⁶ Deutsches Patent Nr. 1908346, (1969), Eastmann-Kodak, Rochester, N.Y.
- ⁸⁷ United States Patent, 1966, 3265496, Eastman-Kodak, Photoconductive substances for electrophotography.
- ⁸⁸ a) M. Ishikawa et al.; *Synthetic Metals*; (1991), **40**, 231. b) H. Sato et al.; *Chemistry Letters*; (1999), 79.
- ⁸⁹ M. Thelakkat, J. Hagen, D. Haarer, H.-W. Schmidt; *Synthetic Metals*; (1999), **102**, 1125.
- ⁹⁰ K. Ogino, T. Nomura, T. Shichi, S. Park, H. Sato, T. Aoyama, T. Wada; *Chem. Mater*; (1997), **9**, 2768.
- ⁹¹ S.R. Marder, B. Kippelen, N. Peyghambarian et al.; *Chem Mater*; (1998), **Vol 10**, **Nr. 6**, 1668.
- ⁹² E. Bellmann, S.E. Shaheen, R.H. Grubbs, S.R. Marder, B. Kippelen, N. Peyghambarian; *Chem. Mater.*; (1999), **11**, 399.
- ⁹³ W.J. Feast, R.J. Peasce, I.C. Sage, E.L. Wood; *Polymer Bulletin*; (1999), **42**, 167.
- ⁹⁴ Hans-Georg Elias, „Polymere: Von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen“, Hüthig&Wepf, ISBN 3-8252-8107-8, Kapitel 3.6.8., Seite 82.
- ⁹⁵ D. Braun; *Macromol. Symp.*; (1996), **111**, 63.
- ⁹⁶ T. E. Patten, K. Matyjaszewski; *Adv. Mater*; (1998), **10**, **Nr. 12**, 901.
- ⁹⁷ a) D.H. Solomon, E. Rizzardo, P. Cacioli; US Patent 4581429, 1986.
b) M.K. Georges, R.P.N. Veregin, P.M. Kazmaier, G.K. Hamer; *Macromolecules*; (1993), **26**, 2987.
- ⁹⁸ M.K. Georges, R.P.N. Veregin, P.M. Kazmaier, G.K. Hamer, M. Saban; *Macromolecules*; (1994), **27**, 7228.
- ⁹⁹ D.G.H. Ballard, G.W. Longman, T.L. Crowley, A. Cunningham, J. Schelten; *Polymer*; (1979), **20**, 399.
- ¹⁰⁰ B.C. McKusick, R.E. Heckert, T.L. Cairns, D.D. Coffman, H.F. Mower; *J. Am.*

Chem Soc.; (1957), **80**, 1806.

¹⁰¹ Y. R. Yankelevich, P. Pretre, A. Knoesen, G. Taft, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, R. J. Twieg; *J. Opt. Lett.*; (1996), **21**, 1487.

¹⁰² M. Lemaire, A. Guy, J. Roussel, J.-P. Guette; *Tetrahedron*; (1987), **43**, Nr. 5, 835.

¹⁰³ A.N. Pankratov, A.N. Stepanov,: *J. Gen. Chem. USSR(Engl. Trans.)*;(1992), **62**, **4.1**, 624.

¹⁰⁴ Diplomarbeit M. Behl, Wuppertal, Oktober 2000.

Veröffentlichungen

Publikationen

- E. Hattemer, R. Zentel*, E. Mecher, K. Meerholz; „High- T_g -Multifunctional Photorefractive Polymers“; Proceedings of SPIE 3799, 8-13 (1999), Conference on Photorefractive Materials, Denver, Colorado, July 1999
- E. Hattemer, M. Brehmer, R. Zentel*, E. Mecher, D. Müller, K. Meerholz; „Poly (4-Diphenyl-Aminostilbenes): New Polymers for Electrooptics“; Polym. Preprints 41 (1), 785 -786 (2000)
- E. Hattemer, R. Zentel*, E. Mecher, K. Meerholz; „Synthesis and Characterization of Novel Multifunctional High- T_g -Photorefractive Materials obtained via Reactive Precursor Polymers“; Macromolecules 33, 1972-1977 (2000)

Vorträge

- SPIE`s 44th Annual Meeting & Exhibition, Juli 1999, Denver, Colorado, USA, High- T_g -Multifunctional Photorefractive Polymers“
- European Materials Research Society, Juli 2000, Strassburg, Frankreich, „Structuring of Semiconducting Triarylamine Polymers“

Poster

- International Bunsen Discussion Meeting, September 1998, Heidelberg „Maleinimide/Methylvinylisocyanate Copolymers: Reactive Precursor Polymers for Electrooptics“
- Polymer & Materials Research Symposium, April 1999, Bayreuth „Multifunctional High- T_g -Photorefractive Materials with Reactive Precursor Polymers“
- Photonik-Symposium der Volkswagen-Stiftung, September 1999, Duisburg „Photorefraktive Hochtemperatur-Polymere: Multifunktionelle Systeme durch polymeranaloge Reaktionen“

Danksagungen

Ein besonderer Dank gilt meinen **Eltern**, die mir das Chemie-Studium ermöglichten und mich zu jeder Zeit selbstlos unterstützten.

Marion kämpfte sich unermüdlich durch Ur-Ethane und Acetan-Hydride. Du hast immer gewusst wie mir noch zu helfen war.

Prof. Dr. Rudolf Zentel möchte ich sehr herzlich für die hervorragende Betreuung meiner Diplom- und Promotions-Arbeit und die exzellenten Arbeitsbedingungen danken. Ein Chef ist immer im Recht, dem Urteil von Prof. Zentel muss (und kann) man jedoch nahezu ausnahmslos Recht geben. Die Zusammenarbeit mit Ihm hat nicht nur meine wissenschaftliche Entwicklung geformt.

Hoch lebe der **AK-Zentel**! Wie konnte ein solch bunter Haufen nur funktionieren? Ihr habt es geschafft und dazu beigetragen, dass ich an die tollen Zeiten mit Euch zurückdenken kann. Mit dem **Christiensch**e und dem **Sabiensch**e ließ es sich nicht nur prima studieren sondern auch hüpfen. Zusammen mit **Mattes** („jetzt brauchen wir nur noch eine Frau für Ihn...“), **Patrick** (Mensa-Tisch-Tester) und **Maddin** (Scheibchen-Schmeisser) haben wir so manches AK-Seminar auf den Freudenberg verlegt. **Tolle** (böse Opels) war für mich das leuchtende Beispiel, wie der Chemiker von Welt auszusehen hat. **Familie Allard** hielt die Computer am laufen und die Getränke-Kästen gefüllt. Das ist viel wichtiger als es jetzt klingen mag! **Manni** (Mikey-Maus-Aktien), ich behalte meinen gelben Pulli noch lange an! Ohne emsige Unterstützung wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Danke **Anke** (die Palz schlägt zurück), **Maggie** („ich mach mal ein paar DC's davon...“) und **Eddy** (Zwergentöter).

Bianca du warst die Mutter des AK's. Ich wünsche Dir viel Erfolg für deine Zukunft.

Prof. Dr. Klaus Meerholz, Erwin Mecher – es hat viel Spaß gemacht, mit Euch zusammenzuarbeiten. Die **Bayreuther PR-Leutchen** haben dafür gesorgt, dass ich mir auf den Tagungen nicht so verloren vorkam.

Zu guter Letzt möchte ich allen, nicht namentlich erwähnten, Freunden und Helfern danken.

