

DISS. ETH NO. 24040

Dendronized Polymers with Tailored Intermolecular Interactions: Synthesis and Thermomechanical Characterization

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

LEON FLORIAN SCHERZ

M.Sc. in Chemistry, Technical University of Munich

born on 21.06.1988

citizen of Germany

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. A. D. Schlüter, examiner
Prof. Dr. D. Vlassopoulos, co-examiner
Prof. Dr. J. Vermant, co-examiner

2017

Abstract

Dendronized polymers (DPs) represent an intriguing class of macromolecules that combines the concepts of dendrimers and polymers. By tailoring their cross-sectional thickness and persistence length through the generation number (g) and backbone degree of polymerization (P_n), respectively, DPs can be endowed with a wide range of conformations, spanning from flexible polymers to shape-persistent molecular objects.

In this work, several key structural parameters of DPs, including P_n , g , and the ability to engage in intermolecular hydrogen bonding interactions, have been systematically varied to arrive at a matrix of 44 different DPs, the thermomechanical properties of which have been investigated to explore the intrinsic properties of these interesting materials. More specifically, a series of well-studied, i.e. "classic", DPs was modified through hybridization with first- and second-generation oligo(ethylene glycol)-based dendrons to suppress intermolecular hydrogen bonding. Moreover, a series of DPs with enhanced hydrogen bonding interactions was prepared via controlled radical copolymerization of the "classic" macromonomer with a ureidopyrimidinone (UPy)-containing analogue. Apart from the "hybrid" DPs, which could not be fully redissolved from a non freeze dried state, the average molecular weights of all synthesized polymers were determined by gel permeation chromatography (GPC) against poly(methyl methacrylate) standards. In addition, labeling experiments proved the high degrees of structure perfection of the synthesized DPs (>99%). For the "classic" DPs, the determined degrees of structure perfection were confirmed by thermogravimetric analysis (TGA), which also proved applicable for the UPy-functionalized DPs. Here, it could be shown that both Boc and UPy moieties contribute to the initial weight loss up to $\approx 300^\circ\text{C}$ and that the initial degradation temperatures decreased with increasing UPy content from $\approx 223^\circ\text{C}$ to $\approx 209^\circ\text{C}$, consistently, irrespective of g . This led to the proposition of a mechanism in which UPy catalyzed the thermolysis of Boc moieties. However, due to the relatively large errors of the method ($\pm 3\%$) that rendered the comparatively small molar mass differences of the repeating units statistically invariant, TGA could not be established as a complementary method to ^1H NMR spectroscopy for the determination of the composition ratios of Boc and UPy-functionalized macromonomers in the respective copolymers. For the synthesized UPy-functionalized DPs, a combination of dynamic light scattering (DLS), GPC, and ^1H NMR spectroscopy was employed to investigate their collapse into single-chain polymeric nanoparticles (SCPNS) in aprotic solvents such as CHCl_3 . Thereby, it could be shown that the cohesive strength of the formed SCPNS is governed by the concentration of UPy moieties along the polymer backbone and that intramolecular UPy-UPy dimerization in higher-generation DPs remains possible in the realm of close spatial proximity of the UPy-moieties, only. The glass-liquid transition of the prepared DPs was investigated using differential scanning calorimetry (DSC), which revealed that the DPs are amorphous materials, the glass transition temperature (T_g) of which is affected by g , P_n , the chemical

properties of the peripheral end groups, and the strength of bonding interactions. The T_g values of the "classic" DPs approach a final value of $\approx 70^\circ\text{C}$ with increasing g and P_n , whereas the higher segmental mobility of the "hybrid" DPs results in significantly lower T_g values (as low as $T_g \approx -45^\circ\text{C}$). In contrast, at comparable P_n , the T_g values of the UPy-functionalized DPs increase in a linear fashion as a function of the UPy content from $\approx 40^\circ\text{C}$ (0 mol% UPy) to $\approx 130^\circ\text{C}$ (50 mol% UPy) and the formation of supramolecular DP networks, respectively. Upon immersing the UPy moieties in higher-generation DPs, the T_g values of DPs containing high and low amounts of UPy moieties converged, which was ascribed to a shift of the UPy-dimerization from inter- to intramolecular. All studied DPs underwent very slow ageing in the region of hours owing to the reduced global mobility of these bulky molecules. Even so, the segmental mobility was found to be increased in the "hybrid" DPs and constrained in the UPy-functionalized DPs, which translated into vastly different equilibration times (few hours to hundreds of hours), as inferred from oscillatory time sweep measurements. The very large entanglement molecular weight of the "classic" DPs was found to cause a frequency dependent rheological response, which is typically characterized by low values of the entanglement plateau modulus in the low frequency regime, similar to bottlebrush polymers but tuneable through both g and P_n . More specifically, the origin of the elastic plateau was ascribed to the interpenetration of neighboring molecules in the melt and hydrogen bonding interactions, which effectively enhanced the "molecular friction" between DPs. Increasing g and P_n both enhance the contact areas and the backbone-to-backbone correlation between individual DPs, as was also suggested by small-angle X-ray scattering. In contrast, the shielded hydrogen bonding interactions in the "hybrid" DPs significantly reduce the molecular friction between DPs and result in a weak gel-like behavior with no apparent onset of an elastic plateau, irrespective of P_n . On the other hand, it could be demonstrated that the incorporation of UPy-moieties in DPs can further broaden the scope of rheological responses, as exemplified by the transition from liquid-like to solid-like behavior observed for short-chained DPs with increasing UPy-content. The rheological data obtained from higher-generation UPy-functionalized DPs supports the findings obtained from DSC and indicates that already one layer of dendrons suffices to effectively reduce the probability for intermolecular UPy-dimerization and prevent the formation of the supramolecular DP network. The combined results have demonstrated remarkable effects of the chemical structure on the viscoelastic properties of such super soft elastomers with ultra-high molar mass and pave the way into applications such as concrete plasticization or priming.

Kurzfassung

Dendronisierte Polymere (DPs) stellen eine faszinierende Polymerklasse dar, welche die Konzepte von Dendrimeren und Polymeren verbindet. Da sich ihre Querschnittsdicke und Persistenzlänge durch die Generation (g) und den Polymerisationsgrad (P_n) einstellen lässt, können DPs ein breites Spektrum an Konformationen annehmen, welches von flexiblen Polymeren bis hin zu formstabilen molekularen Objekten reicht.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene strukturelle Parameter, im Speziellen P_n , g , sowie die Möglichkeit zur Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen, systematisch variiert, um anhand eines Probensatzes von 44 verschiedenen DPs ihre thermomechanischen Eigenschaften zu untersuchen und die intrinsischen Eigenschaften dieser interessanten Materialien näher zu beleuchten. Ausgehend von umfangreich charakterisierten "klassischen" DPs wurden durch das Anbringen von Oligoethylenglykol-basierten Dendronen "Hybridpolymere" hergestellt, die keine intermolekularen Wasserstoffbrücken eingehen können. Darüber hinaus wurde durch Copolymerisation des "klassischen" Macromonomers mit einem Ureidopyrimidinon (UPy)-haltigen Analogon eine Reihe von UPy-funktionalisierten DPs (UPy-DPs) hergestellt, welche extrem starke Wasserstoffbrücken ausbilden können. Mit Ausnahme der "Hybridpolymere", welche ohne vorangegangene Gefriertrocknung nicht erneut vollständig gelöst werden konnten, wurden die durchschnittlichen Molekulargewichte aller DPs mittels Größenausschlusschromatographie (GPC) gegen Polymethylmethacrylat Standards bestimmt. Darüber hinaus wurde die hohe Strukturintegrität der synthetisierten Polymere (>99%) durch UV-Markierungsexperimente bestimmt und für die "klassischen" Polymere mit den zwei längsten P_n s exemplarisch mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) bestätigt. TGA wurde ebenfalls für die UPy-DPs eingesetzt, wobei gezeigt werden konnte, dass Boc- und UPy-Gruppen gemeinsam zum Masseverlust bis zu einer Temperatur von $\approx 300^\circ\text{C}$ beitragen und die anfängliche Zersetzungstemperatur - unabhängig von g - mit steigendem UPy-Gehalt von $\approx 223^\circ\text{C}$ auf $\approx 209^\circ\text{C}$ sinkt. In diesem Zusammenhang wurde ein Mechanismus zur UPy-katalysierten thermischen Abspaltung der Boc Gruppen vorgeschlagen. Aufgrund des relativ großen Messfehlers der Methode ($\pm 3\%$) und den vergleichsweise kleinen Molmassenunterschieden der verschiedenen UPy-DPs war es jedoch nicht möglich, die Copolymerzusammensetzung thermogravimetrisch zu bestimmen und TGA als komplementäre Methode zur $^1\text{H NMR}$ Spektroskopie erfolgreich einzusetzen. Zur Untersuchung der sich aus UPy-DPs bildenden polymeren Nanopartikeln, welche aus einzelnen Ketten bestehen (SCPNS), wurde eine Kombination aus dynamischer Lichtstreuung (DLS), GPC, und $^1\text{H NMR}$ Spektroskopie eingesetzt. Dadurch konnte gezeigt werden, dass der Zusammenhalt der SCPNs durch die Konzentration der UPy-Gruppen entlang der Hauptkette bestimmt wird und dass die UPy-Gruppen in DPs mit höheren g lediglich dann intramolekular dimerisieren können, wenn sie sich in direkter räumlicher Nähe zueinander befinden. Der Wärmeübergang der hergestellten DPs wurde mittels

dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) untersucht. Bei den vorgestellten Polymeren handelt es sich um amorphe Materialien, deren Glasübergangstemperatur (T_g) durch g , P_n , die chemischen Eigenschaften der Endgruppen und die Stärke der anziehenden Wechselwirkungen bestimmt wird. Die T_g -Werte der "klassischen" DPs näherten sich mit zunehmender g und P_n einem Wert von $\approx 70^\circ\text{C}$ an, wohingegen die höhere Kettensegmentbeweglichkeit der "Hybridpolymere" zu deutlich niedrigeren T_g -Werten (bis zu $T_g \approx -45^\circ\text{C}$) führte. Dagegen stiegen die T_g -Werte der UPy-DPs durch die Ausbildung eines supramolekularen Netzwerkes bei gleichbleibendem P_n mit steigendem UPy-Gehalt annähernd linear von $\approx 40^\circ\text{C}$ (0 mol% UPy) auf $\approx 130^\circ\text{C}$ (50 mol%) an. Die Abschirmung der UPy-Gruppen in höheren g führte zur Annäherung der T_g -Werte von stark und geringfügig UPy-funktionalisierten DPs, was durch den Wechsel von inter- zu intramolekularer UPy-Dimerisierung erklärt werden kann. Die physikalische Alterung der untersuchten DPs erfolgte sehr langsam, über einen Zeitraum von Stunden, was mit ihrer eingeschränkten Beweglichkeit zusammenhängt. Dennoch führten die Unterschiede in der jeweiligen Kettensegmentbeweglichkeit im Fall der "Hybridpolymere" sowie der UPy-DPs zu stark unterschiedlichen Zeiten (wenige Stunden bis zu hunderte von Stunden) bis zur Gleichgewichtseinstellung. Es konnte gezeigt werden, dass das sehr hohe Verschlaufungsmolekulargewicht "klassischer" DPs ein frequenzabhängiges rheologisches Verhalten hervorruft, welches üblicherweise durch das Auftreten eines elastischen Plateaus bei niedrigen Frequenzen gekennzeichnet ist und dem von Polymerbürsten ähnelt, jedoch durch g und P_n einstellbar ist. Der Ursprung des elastischen Plateaus ist auf die Verzahnung von benachbarten Molekülen in der Schmelze sowie Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen, welche die Reibung zwischen den DPs erhöhen. Kleinwinkel-Röntgenstreuung bestätigte, dass dabei sowohl die Kontaktfläche als auch die wechselseitige Ausrichtung der Hauptketten mit zunehmender g und P_n zunehmen. Im Gegensatz dazu führt das Ausschalten der intermolekularen Wasserstoffbrücken in den "Hybridpolymeren" dazu, dass die Reibung zwischen den DPs stark herabgesetzt ist und das rheologische Verhalten - unabhängig von P_n - dem eines schwachen Gels ähnelt. Ebenfalls konnte gezeigt werden, dass die Bandbreite des rheologischen Verhaltens von DPs durch den Einbau von UPy-Gruppen nochmals deutlich erweitert werden kann, wie am Beispiel von kurzketigen Proben mit steigendem UPy-Gehalt und dem dadurch hervorgerufenen Übergang von viskosem zu elastischem Verhalten gezeigt wurde. Die für höhere g erhaltenen Resultate werden durch die DSC-Ergebnisse gestützt und deuten darauf hin, dass bereits eine weitere Generation ausreicht, um intermolekulare UPy-Wechselwirkungen und die Ausbildung eines supramolekularen Netzwerkes zu unterbinden. Die gewonnenen Erkenntnisse belegen den Einfluss der chemischen Struktur auf die rheologischen Eigenschaften dieser superweichen Elastomere mit sehr hohen Molekulargewichten und ebnen den Weg hin zu Anwendungen, z.B. in der Betonverflüssigung oder in Grundierungen.