

**Hyperstern-Polymere mit hochverzweigten Kernen und polaren  
Armen  
-Ihre Synthese, Charakterisierung und Anwendung als Reaktivbinder  
in Epoxy-basierten Photo- und Thermolacken**

**DISSERTATION**

**zur Erlangung des akademischen Grades**

**Doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)**

**vorgelegt**

**der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Dresden**

**von**

**Dipl.-Chem. Frank Däbritz**

**geboren am 10.06.1983 in Dresden**

**Eingereicht am 18.08.2011**

Die Dissertation wurde in der Zeit von Juni 2008 bis August 2011 am Leibniz-Institut für  
Polymerforschung Dresden e.V. angefertigt.

## Theoretischer Teil

<b>Einleitung und Aufgabenstellung</b> .....	<b>4</b>
<b>Grundlagen</b> .....	<b>8</b>
<b>1 Polymeraufbau</b> .....	<b>8</b>
1.1. Radikalische Polymerisationen.....	8
1.1.1. Kontrolliert radikalische Polymerisation .....	9
1.1.2. NMRP.....	11
1.1.3. ATRP .....	12
1.1.4. RAFT.....	13
1.2. Anionische Polymerisation.....	15
1.3. Kationische Polymerisation .....	16
1.3.1. CROP von Oxazolinen .....	18
1.4. Koordinative Polymerisationen.....	22
<b>2 Verzweigte Polymerarchitekturen</b> .....	<b>23</b>
2.1. Dendritische Polymere .....	24
2.1.1. Dendrimere .....	24
2.1.2. Hochverzweigte Polymere .....	28
2.1.2.1 SCVP.....	33
2.1.3. Dendrigrafts.....	33
2.1.4. Dendronisierte Polymere .....	35
2.2. Spezielle Polymerarchitekturen .....	37
2.2.1. Hyperstern-Polymere (HSP) .....	39
<b>3 Lacke</b> .....	<b>42</b>
3.1. Lösungsmittelhaltige Lacke .....	43
3.1.1. Chemisch härtende Lacke .....	43
3.1.2. Physikalisch trocknende Lacke .....	44
3.2. Wässrige Lacke .....	45
3.3. Lösungsmittelfreie Lacke.....	46
3.3.1. Strahlenhärtende Lacke .....	46
3.3.2. Pulverlacke .....	47
3.4. Aliphatische Epoxylacke .....	48
3.4.1. UV-Härtung.....	49
3.4.2. Thermische Härtung.....	50
3.4.3. Thermische Härtung klassischer 2K-Polyepoxid-Lacke .....	50
3.5. 2K-PUR-Lacke .....	51
3.6. Aktuelle Herausforderungen.....	52
3.7. Wissenschaftliche Konzepte zur Schlagzähmodifizierung von Lacken .....	54
<b>Diskussion und Ergebnisse</b> .....	<b>56</b>
<b>4 Synthese hochverzweigter Makroinitiatoren</b> .....	<b>56</b>
4.1. Polyester-Makroinitiatoren PE-MI1 und PE-MI2 .....	56
4.1.1. Polyester-Kern (PE-OH) .....	56
4.1.2. Makroinitiatoren für die Oxazolinpolymerisation (PE-MI1) .....	58
4.1.3. Makroinitiatoren für die ATRP von Methacrylaten (PE-MI2) .....	60
4.2. Poly(vinylbenzylchlorid)-Makroinitiator (PVBC) .....	62

<b>5</b>	<b>Hypersterne mit POxa-Armen .....</b>	<b>65</b>
5.1.	Lineare Polyoxazolin-Modellverbindungen (POxa).....	66
5.1.1.	Test der Initiatorfunktionen .....	66
5.1.2.	Einfluss der Mikrowelle.....	68
5.1.3.	Terminierung (Capping) .....	69
5.1.4.	Polymerisation OH-tragender Oxazoline .....	74
5.1.5.	Adamantan-funktionalisierte Polyoxazoline .....	76
5.2.	Hypersterne aus Polyester-Kern sowie Polyoxazolin-Armen: PE- <i>g</i> -POxa.....	80
5.2.1.	Einführung von OH-Gruppen über die Terminierung .....	81
5.2.2.	Einführung von OH-Gruppen über die Wiederholeinheiten.....	87
5.3.	Hypersterne aus Polyvinylbenzylchlorid-Kern sowie Polyoxazolin-Armen: PVBC- <i>g</i> -POxa .....	92
5.3.1.	Modellinitiatoren .....	92
5.3.2.	Einführung von OH-Gruppen über die Wiederholeinheiten.....	94
5.4.	Ausblick: <i>Arm first</i> -Strategie .....	98
<b>6</b>	<b>Hypersterne mit Polymethacrylat-Armen.....</b>	<b>99</b>
6.1.	Hypersterne aus Polyvinylbenzylchlorid-Kern sowie Polymethacrylat-Armen: PVBC- <i>g</i> -PHEMA .....	99
6.2.	Hypersterne aus Polyester-Kern sowie Polymethacrylat-Armen: PE- <i>g</i> -(PMMA- <i>b</i> -HEMA) .....	101
<b>7</b>	<b>Hypersterne als Quervernetzer-Additive in Lacken.....</b>	<b>112</b>
7.1.	PVBC- <i>g</i> -POxa in Epoxyharz .....	114
7.1.1.	Thermische Härtung.....	114
7.2.	PE- <i>g</i> -P(MMA- <i>b</i> -HEMA) in Epoxyharz .....	117
7.2.1.	UV-Härtung.....	118
7.2.2.	Thermische Härtung.....	122
7.3.	PE- <i>g</i> -P(MMA- <i>b</i> -HEMA) in 2K-PUR-Harz .....	128
	<b>Zusammenfassung – Ausblick.....</b>	<b>131</b>
 <b>Experimenteller Teil</b>		
<b>8</b>	<b>Geräte, Methoden und Chemikalien .....</b>	<b>136</b>
<b>9</b>	<b>Synthesen .....</b>	<b>141</b>
9.1.	Monomere, Capper, Niedermolekulare Substanzen .....	141
9.2.	Lineare Polyoxazoline.....	145
9.2.1.	Niedermolekulare CROP-Initiatoren .....	145
9.2.2.	Lineares Poly(2-methyloxazolin) (PMeOxa) .....	147
9.2.3.	Adamantan-funktionalisierte Poly(2-methyloxazoline) .....	152
9.2.4.	Lineare Poly(2-ethyloxazoline) .....	155
9.2.5.	NMR-Modellverbindungen für PVBC-Kern .....	156
9.3.	Hochverzweigte Polymere und Makroinitiatoren.....	158
9.4.	Hyperstern-Polymere mit POxa-Armen .....	164
9.5.	Hyperstern-Polymere mit PAlkMA-Armen.....	171
9.6.	Lackproben .....	174
	<b>Abkürzungsverzeichnis.....</b>	<b>176</b>
	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>179</b>
	<b>Publikationsliste.....</b>	<b>187</b>

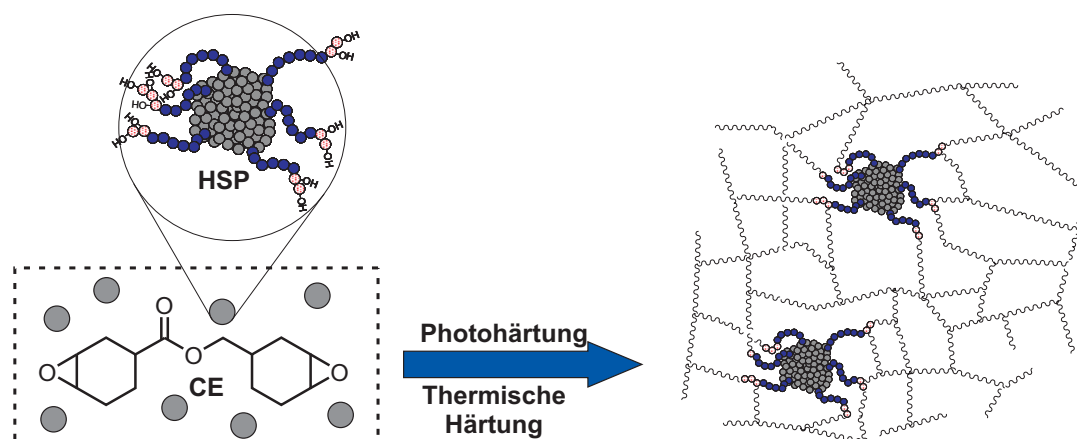
## Theoretischer Teil

### Einleitung und Aufgabenstellung

Epoxidharze sind die am meisten untersuchten Harze und werden in weiten Bereichen der Industrie angewendet wie z.B. in Klebstoffen, Beschichtungen, als schwere Korrosionsschutzlacke oder in Pulverlacken für den Innenbereich.<sup>[1]</sup> Sie zeichnen sich durch besondere Eigenschaften wie großer Härte, guter Haftung auf Metallen, Abriebfestigkeit und Chemikalienbeständigkeit aus. Sie sind allerdings oft unelastisch und spröde. Während Steifigkeit und Festigkeit nötige Eigenschaften für viele technische Anwendungen sind, verbieten Brüchigkeit und die Neigung zur Rissbildung breite Anwendungsbereiche. Zielstellung ist daher, in Epoxyharzen eine **Verbesserung der Schlagzähigkeit** und Verminderung der Sprödigkeit bei ausreichend großer Thermostabilität und Härte zu erreichen. Die Einstellung solcher Eigenschaften ist eine technische Notwendigkeit und kann entweder mit Hilfe einer zweiten harten Phase wie in organisch-anorganischen Hybrid-Beschichtungen oder mit Hilfe einer zweiten weichen Phase geschehen.

Zur Schlagzähmodifizierung mit organischen Komponenten werden oft Polymere mit einem Glasübergang unterhalb dessen der ausgehärteten Matrix eingesetzt, die entweder nur physikalisch in die Matrix eingemischt werden oder als reaktive Additive kovalent in die Epoxymatrix einbinden. Durch sie kann Energieeintrag absorbiert und gleichmäßig dissipiert werden. Bei nicht-reaktiven *high impact*-Modifiern kann es sich zum einen um amphiphile Blockcopolymeren (BCP) handeln, die Mizellen von 10-50 nm Größe in der Matrix bilden, oder zum anderen um Core-Shell-Partikel von 100-300 nm Größe. Bei beiden Ansätzen bilden sich „Kern-Strukturen“ aus, welche als Weichphase agieren, indem der äußere Block der Mizelle oder die Schale der Core-Shell Partikel physikalisch mit der Matrix wechselwirken sollen, so dass die Partikel gut in der Matrix dispergiert und stabilisiert werden. Bei ungenügender Stabilisierung der BCP-Mizellen könnte sich aus den Blockcopolymeren durch dynamische Prozesse eine zweite Phase bilden und Domänen von einigen µm Größe entstehen. Vorteil der unimolekularen Core-Shell-Partikel ist deren höhere Stabilität im Vergleich zu den dynamisch gebildeten Mizellen aus BCPs.

Als sehr kleine, reaktive unimolekulare Schlagzähmodifizierer (< 10 nm als Einzelmoleküle) werden in der Literatur oft hochverzweigte (hvz) Polymerarchitekturen für die Anwendung als multifunktionelle Reaktivbinder vorgeschlagen.<sup>[2-6]</sup> Durch zahlreiche reaktive Endgruppen der hvz Polymere kann über Quervernetzung so die Vernetzungsdichte der Matrix erhöht werden. Desweiteren zeichnen sich hvz Polymere durch besondere Merkmale wie exzellente Fließ- und Verarbeitungseigenschaften basierend auf einer geringeren Viskosität als bei linearen Polymeren aus. Diese Eigenschaften machen sie zu interessanten Reaktivzusätzen für die Lackindustrie. Von besonderem Interesse sind sie dabei für lösungsmittelfreie und UV-härtende Beschichtungen, bei denen das Fließverhalten schon bei Raumtemperatur gegeben sein muss.<sup>[7-10]</sup> Auch für Hybridmaterialen, basierend auf photohärtenden Epoxyharzen und funktionellen Alkoxysilanen, wurden hvz Polymere eingesetzt.<sup>[3, 11]</sup> Diese anorganischen Präkursoren konnten die Härte der Beschichtung und damit die Kratzfestigkeit sowie den E-Modul erhöhen, ohne die vorher erzielte Zähigkeitsverbesserung stark zu beeinflussen.



**Abb. 1: Schematische Darstellung eines Epoxynetzwerkes mit kovalent eingebundenen Hyperstern-Polymeren (HSP).**

Parallel zu hvz Polymeren können auch sogenannte Hyperstern-Polymere (HSP) als neue Reaktivvernetzer für Epoxyharze genutzt werden.<sup>[12, 13]</sup> HSPs bestehen aus einem hvz Kern, an den über funktionelle Endgruppen lineare Polymere arm-artig angeknüpft wurden. Sie sind als unimolekulare Softpartikel-artige Core-Shell Strukturen zu verstehen. Als Folge ihrer relativ hohen Anzahl von Armen besitzen sie weitaus höhere Molmassen als hvz Polymere und zeigen aufgrund ihrer Größe von bis zu 50 nm Partikelcharakter. Die verzweigte Struktur im Innern verschafft ihnen eine geringere Viskosität im Vergleich zu linearen Polymeren und macht sie daher zu Rheologiemodifikatoren mit exzellenten Verarbeitungseigenschaften.

Hypersterne mit reaktiven Endgruppen bzw. funktionellen Gruppen in den Armen, die an der Matrixaushärtung teilnehmen können, kombinieren das Konzept des Einbringens einer unimolekularen Weichphase mit dem Konzept der multifunktionellen Quervernetzer, wie es typischerweise hvz Polymere sind. Es ist anzunehmen, dass sich durch diese Quervernetzung die Vernetzungsdichte im Lack erhöht. Somit wird postuliert, dass der Abfall der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ), der normalerweise mit dem Einbringen einer Weichphase einhergeht, durch die Quervernetzung wenigstens teilweise ausgeglichen werden sollte, so dass mechanische Eigenschaften erhalten bleiben. Bezüglich der Schlagzähmodifizierung erwartet man im Vergleich zu vernetzten Partikeln für HSPs mit flexiblen, linearen Armen eine bessere Dämpfung bei Energieeintrag. Im Falle einer homogenen, molekularen Einbindung der HSP über reaktive Endgruppen in die EpoxyMatrix können aufgrund ihrer nanoskaligen Struktur homogene, transparente Filme erhalten werden. Im Einklang mit den Verarbeitungsbedingungen können sie abhängig von der Chemie und der Molmasse der Arme inhärente Eigenschaften wie Wasserlöslichkeit oder Flexibilität entfalten.

HSPs und deren Quervernetzung in einem Epoxyharz sind schematisch in Abb. 1 dargestellt. Vor kurzem kamen beispielsweise OH-terminierte HSPs erstmalig in einem anionisch härtenden Epoxyharz (DGEBA) zum Einsatz.<sup>[14]</sup>

Für die Darstellung von HSPs können zwei Strategien zur Anwendung kommen: zum einen die *core first* Strategie, bei der über kontrollierte Polymerisationen Arme von einem multifunktionellen hvz Kern aus polymerisiert werden, oder zum anderen die *arm first* Strategie, die auf der Verknüpfung von reaktiven Polymerketten mit einem funktionalisierten Kern oder mit vernetzbaren bifunktionellen Vinylverbindungen beruht. Die

*core first* Methode hat sich inzwischen zu der effektivsten Methode entwickelt, definierte HSPs darzustellen.

**In dieser Arbeit** sollten neuartige Hyperstern-Polymere unterschiedlicher Struktur mit möglichst hoher Kontrolle als reaktive Schlagzähmodifizierer für Lacke dargestellt werden. Sie sollten ausgiebig charakterisiert und belegt werden. Für ihre Synthese sollte auf den *core first*-Ansatz fokussiert werden. Als Kern sollten zwei unterschiedliche hvz Polymere zum Einsatz kommen: zum einen der aromatisch/aliphatische Polyester **PE-OH** und zum anderen das ebenfalls aromatisch/aliphatische Poly(vinylbenzylchlorid) (**PVBC**). Aromatisch/aliphatische hvz Kerne wurden gewählt damit die HSP selbst nicht zu starr sind, die  $T_g$  aber hoch genug liegt.

Lineare Arme sollten vorrangig aus Polyoxazolin-(Block)copolymeren (**POxa**) oder alternativ aus Poly(Alkylmethacrylat)-(Block)copolymeren (**PAIkMA**) aufgebaut werden. Bezüglich der Möglichkeit, reaktive Gruppen einzubauen bzw. die HSPs auch in wasserbasierten Systemen einzusetzen, sollten polare Gruppen eingeführt werden bzw. polare Monomere, wie Ethyl-, Methyloxazolin und Hydroxyethylmethacrylat für den Aufbau der Arme zum Einsatz kommen. Besonders die Polymerisation der Oxazoline stellt aufgrund bekannter Nebenreaktionen eine synthetische Herausforderung dar. Die Kontrolle über die Endgruppe durch gezielten Abbruch ist schwierig, aber von besonderer Bedeutung für die spätere Funktion der HSPs als multifunktionelle Quervernetzer. Während schon zahlreiche Blockcopolymeren aus verschiedenen Oxazolinen aufgebaut worden sind, wurden Sternstrukturen bisher relativ wenig diskutiert.

Ein wichtiger Punkt während der Synthese ist die Notwendigkeit, die Hypersterne mit OH-Gruppen auszustatten, so dass diese später evtl. als multifunktionelle Quervernetzer/Reaktivbinder in kationisch gehärteten Epoxyharzen getestet werden können. Über Kettentransfer könnten sie dann kovalent in die Matrix einbinden, was in Abb. 1 dargestellt ist. So könnte makroskopische Entmischung verhindert werden und zusätzlich die Vernetzungsdichte erhöht werden. Im einfachsten Falle bestehen schon die reaktiven Arme aus OH-Gruppen wie z.B. bei Poly(caprolacton)en (PCL). Im Fall der geplanten Polyoxazolin-Arme ist das nicht der Fall. Da jedoch die kationische Polymerisation von Oxazolinen mit hoher Kontrolle verläuft, gibt es die Möglichkeit, OH-Gruppen über eine kontrollierte Terminierung der Ketten einzuführen, was zuerst an linearen Polyoxazolinen untersucht werden sollte und später auf Hypersterne übertragen werden könnte. Eine andere Variante besteht darin, an den Armen kurze Endblöcke aus OH-funktionalisierten Wiederholeinheiten zu polymerisieren. So hätte jeder Arm eine kontrollierbare Zahl von OH-Gruppen als Endblock. Beide Konzepte sollten in dieser Arbeit zunächst für die kationische Polymerisation der Oxazoline verfolgt werden. Alternativ sollte die ATRP für den Aufbau von HSPs mit Armen aus PMMA bzw. aus MMA-Hydroxyethylmethacrylat Blockcopolymeren genutzt werden.

Das Neuartige des hier konzipierten Ansatzes für reaktive Schlagzähmodifizierer ist vor allem die Kombination aus hochfunktionellem Quervernetzer und Partikelcharakter. Die Variation der Zusammensetzung der polaren Blockcopolymer-Arme erlaubt, den Einbindungsgrad in die Lackmatrix zu steuern.

Die resultierenden neuen amphiphilen Hyperstern-Strukturen sollten lösungsmittelfrei als multifunktionelle, partikel-ähnliche Reaktivbinder in ein bis-cycloaliphatisches Epoxidharz (**CE**) eingemischt werden. Die Formulierungen können dann nach Zugabe entsprechender Initiatoren photochemisch bzw. thermisch gehärtet werden. Schließlich sollen die resultierenden Eigenschaften der vernetzten Proben untersucht und mit der Struktur der zugesetzten Hyperstern-Polymere korreliert werden. Abschließend sollte auch der Einfluss der HSPs auf die Kratzfestigkeit eines industriellen 2K-PUR-Lacks überprüft werden.

# Grundlagen

## 1 Polymeraufbau

Zum Aufbau von Polymeren stehen Kettenwachstumsreaktionen und Stufenwachstumsreaktionen zur Verfügung. Bei den Stufenwachstumsreaktionen wie der Polyaddition und Polykondensation führen aufeinanderfolgende Reaktionsschritte mit gleicher Aktivierungsenergie unter Abspaltung von Abgangsmolekülen zu Polymerketten. Hohe Molmassen werden dabei erst bei hohen Umsätzen erhalten. Bei Kettenwachstumsreaktionen dagegen läuft die Bildung eines Polymers unter hoher Startaktivierung über hochreaktive Zwischenstufen ab. Hohe Molmassen werden dort bereits bei geringen Umsätzen erreicht. Man kann diese wiederum unterteilen in radikalische, anionische, kationische und koordinative Polymerisationen. Da in dieser Arbeit fast ausschließlich Kettenwachstumsreaktionen zum Polymeraufbau vorkommen, werden diese Polymerisationsarten im Folgenden genauer erläutert. Zum Aufbau besonderer Strukturen ist vor allem ein hohes Maß an Kontrolle über die Endgruppe und über die Molmasse nötig. In bestimmten Fällen verlaufen die Polymerisationen lebend.

Lebende Polymerisationen wurden erstmals im Jahre 1956 durch Szwarc für die anionische Polymerisation definiert.<sup>[15]</sup> Sie werden charakterisiert durch eine spontane Initiierung ( $k_i \gg k_w$ ), die Abwesenheit von Terminierungs- und Transferreaktionen sowie aktive Kettenenden über den gesamten Verlauf der Polymerisation, damit wachsen alle Ketten gleich lang und es resultiert eine enge Molmassenverteilung.

Bei z.B. kontrolliert radikalischen Reaktionen können dagegen Terminierungs- und Transferreaktionen nur unterdrückt werden. Wachsende Spezies existieren nur für kurze Zeit. Die meiste Zeit befinden sie sich in einem schlafenden Zustand, was die Reaktivität herabsetzt. Das stellt das Konzept der kontrolliert radikalischen Polymerisationen dar. Reaktive und schlafende Kettenenden sind während der Reaktion existent und können jederzeit nach erneuter Monomerzugabe zu einem Weiterwachsen der Polymerkette führen. Sowohl bei kontrolliert radikalischen als auch bei den wenigen idealen, lebend verlaufenden Polymerisationen wächst die Molmasse linear mit der Monomerumsetzung. Es resultieren Polymere mit engen Molmassenverteilungen. Durch eine hohe Kontrolle über die Endgruppen können leicht Blockcopolymere aufgebaut werden.

### 1.1. Radikalische Polymerisationen

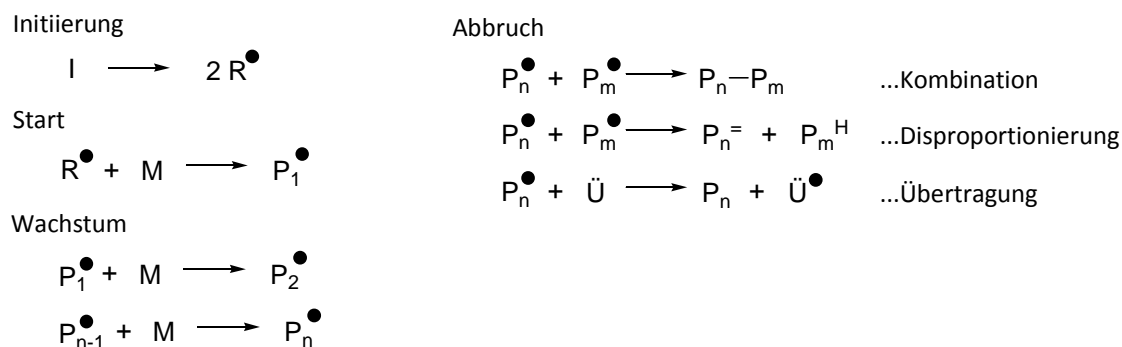
Die Einfachheit radikalischer Polymerisationen ist großtechnisch ein bedeutender Vorteil gegenüber anderen Polymerisationstechniken.

Als Monomere kommen nahezu alle Vinylmonomere sowie Acrylate bis auf einige Ausnahmen (Vinylether,  $\alpha$ -Methylstyrol, Isobutylen) in Frage. Das wohl wichtigste Beispiel eines Polymers, welches großtechnisch über freie radikalische Polymerisation hergestellt wird, ist das Polystyrol (PS). Daneben gibt es weitere wichtige großtechnische radikalisch hergestellte Produkte wie Polyvinylchlorid (PVC), Polyacrylonitril (PAN), Polyvinylacetat (PVAc) und Polyethylen sowie Polybutadien.<sup>[16]</sup> Initiatoren können Radikalbildner wie Azo- oder Peroxidverbindungen sein, die in Radikale zerfallen, oder Redoxinitiatorsysteme, die Radikale über Redoxreaktionen bilden. Zwei weit verbreitete Radikalinitiatoren sind das Azobisisobutyronitril (AIBN) und Dibenzoylperoxid (DBPO). Bezüglich der Lösungsmittel für



radikalische Polymerisationen gibt es kaum Einschränkungen, bis auf die Tatsache, dass einige Lösungsmittel wie z.B.  $\text{CCl}_4$  als Überträger reagieren können.

Radikalische Polymerisationen bestehen aus 4 Teilreaktionen: der Initiierung (photochemische oder thermisch), dem Start, dem Wachstum sowie Abbruchreaktionen wie Radikalkombination, Disproportionierung und Übertragung (Schema 1). Bezüglich der Abbruchreaktionen kann zwischen Kombination und Disproportionierung nur mit Hilfe der Molmasse oder über eine Endgruppenanalyse unterschieden werden. In Übertragungsreaktionen kann selten das Radikal auf Monomere oder Lösungsmittel übertragen werden, wodurch es zu einer Begrenzung der Molmassen kommen würde. Spezielle Übertragungsreagenzien wie Thiole oder Aldehyde sorgen nach Zugabe dagegen für einen sehr starken Transfer, wodurch sich z.B. die Molmasse einstellen lässt, die Radikalkonzentration jedoch unverändert bleibt. Unter der Annahme, dass keine Übertragung stattfindet, ergibt sich aus dem Bodenstein'schen Stationaritätsprinzip eine konstante Radikalkonzentration während der Polymerisation, was dazu führt, dass die Wachstumsgeschwindigkeit nur von der Monomer- und der Initiatorkonzentration abhängt.



**Schema 1: Teilreaktionen radikalischer Polymerisationen. I...Initiator, M...Monomer, P...Polymer, Ü...Übertragungsreagens.**

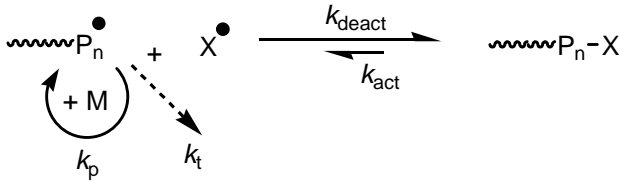
### 1.1.1. Kontrolliert radikalische Polymerisation

Wenngleich freie radikalische Polymerisationen aufgrund ihrer häufigen Resonanzstabilisierung relativ gute Regioselektivität zeigen (Kopf-Schwanz-Verknüpfungen), verlaufen die Polymerisationen hauptsächlich ohne Kontrolle der Molmassen und führen zu stark polydispersen Produkten. Dies wurde durch die Entwicklung von kontrolliert radikalischen Polymerisationen (CRP, *controlled radical polymerization*) verbessert. Der Vorteil, radikalische Polymerisationen kontrolliert durchzuführen, liegt in der Möglichkeit, Molmassen und Polydispersitäten zu kontrollieren und definierte Strukturen aufzubauen. Alle CRP-Techniken bauen auf einer schnellen Initiierung sowie einer Herabsetzung der Reaktivität der radikalischen Kettenenden und damit einer niedrigeren Konzentration reaktiver Kettenenden auf. Einen Überblick über kontrolliert radikalische Polymerisationstechniken liefert Matyjaszewski.<sup>[17, 18]</sup>

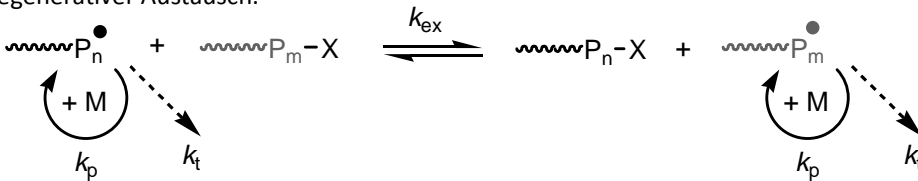
Kontrolliert radikalische Reaktionen basieren auf dem Prinzip der reversiblen Deaktivierung von „lebenden“ bzw. Aktivierung von „schlafenden“ Kettenenden und umgekehrt. Es herrscht ein dynamisches Gleichgewicht zwischen wachsenden Radikalen und unterschiedlichen schlafenden Spezies. Nur die temporär existierenden lebenden Kettenenden sind in der Lage, die Polymerisation fortzuführen. Die Radikalkonzentration wird so gering gehalten, was wiederum Nebenreaktionen wie Terminierungen verhindert. Die Lebenszeit wachsender Ketten wird damit von ca. 1 s (freie radikalische Polymerisation) auf über 1 h ausgedehnt.<sup>[17]</sup> Man unterscheidet zwei unterschiedliche Konzepte (Schema 2):

1. Reversible Aktivierung/Deaktivierung - basiert auf dem *persistent radical effect* (NMRP, ATRP) sowie
2. Degenerativer Austausch - basiert auf reversiblen Transfer (RAFT).

Reversible Aktivierung/Deaktivierung:



Degenerativer Austausch:



### Schema 2: Mechanismen der CRP.

Die Geschwindigkeitskonstante der Propagierung, die des Austauschs sowie die Gleichgewichtskonstante zwischen lebender und schlafender Spezies, sind u.a. abhängig von drei Effekten: der Radikalstabilität sowie polaren und sterischen Effekten. Für sterische Effekte zeigt z.B. die ATRP die geringste Sensitivität (Kap. 1.1.3). Im Gegensatz zur freien radikalischen Polymerisation gewährleistet bei kontrolliert radikalischen Polymerisationen eine schnelle Initiierung das nahezu gleich schnelle Wachstum aller Ketten. Abb. 2 zeigt die Anwendbarkeit der drei am weitesten verbreiteten CRP-Techniken bezüglich verschiedener Gesichtspunkte wie gewünschter Molmasse der Polymere, Endfunktionalisierbarkeit, Aufbau von Block-copolymeren oder Hybridstrukturen, Ökologie und Verträglichkeit von Monomerfunktionalitäten bzw. Wasser.<sup>[17]</sup>

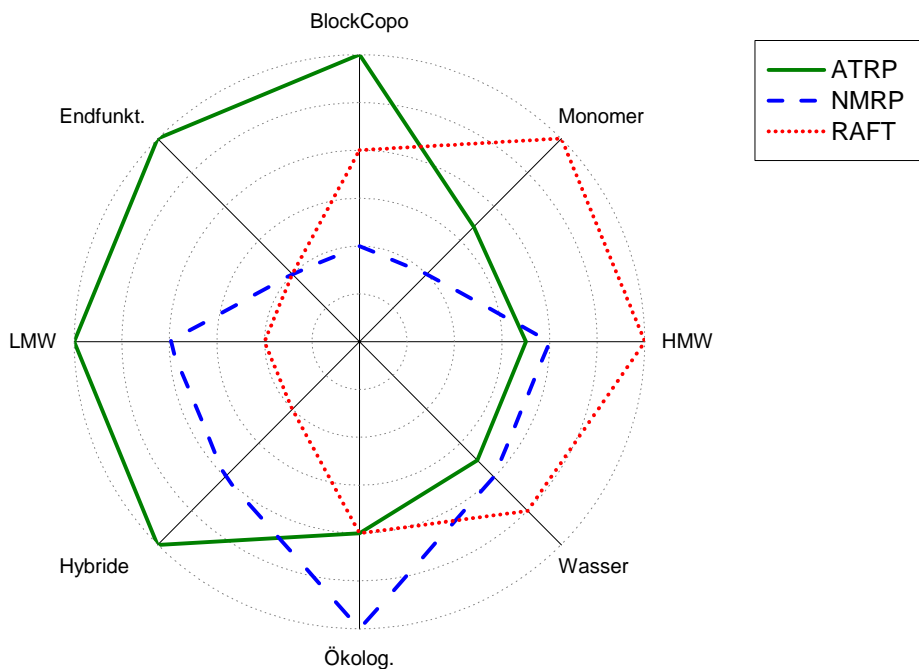
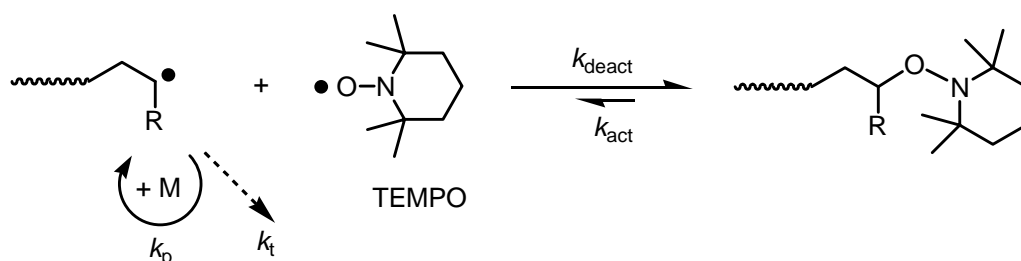


Abb. 2: Vergleich der kontrolliert radikalischen Polymerisationsmethoden ATRP, NMRP und RAFT unter verschiedenen Gesichtspunkten: LMW (Polymere kleiner Molmasse), HMW (Polymere hoher Molmasse), Endfunktionalisierung, Block-copolymerisierung, Monomerfunktionalitäten, Verträglichkeit gg. Wasser, Ökologie, Aufbau von Hybridstrukturen.<sup>[17]</sup>

### 1.1.2. NMRP

Die Nitroxid-vermittelte radikalische Polymerisation (NMRP, *nitroxide mediated radical polymerization*) basiert auf einem Aktivierungs-/Deaktivierungsgleichgewicht (Schema 3), in dem die wachsende, radikalische Spezies durch ein persistentes Radikal (z.B. ein Nitroxid-Radikal) reversibel abgefangen wird. Sie wird dabei in einen schlafenden Zustand (Alkoxyamin) überführt. Ein spontaner oder thermischer Zerfall legt durch homolytische Spaltung der C-O-Bindung das reaktive Kettenende wieder frei und ermöglicht weiteres Kettenwachstum. Das erste Beispiel einer erfolgreichen kontrolliert radikalischen Polymerisation unter Anwendung eines Nitroxid-basierten persistenten Radikals wurde 1993 von Georges *et al.* publiziert.<sup>[19]</sup>



Schema 3: Mechanismus der NMRP.

Die zugesetzten Radikale müssen stabil sein, dürfen nicht mit dem Monomer oder mit sich selbst reagieren und keine Nebenreaktionen wie  $\beta$ -Hydridabstraktion hervorrufen. Das am häufigsten verwendete Nitroxid-Radikal ist Tetramethyl-piperidinyl-N-oxid (TEMPO). Die durch TEMPO und seine Derivate gebildete NO-C-Bindung ist eine relativ schwache, kovalente Bindung. Für TEMPO benötigt dieser Bindungsbruch Temperaturen von ca. 125 °C.<sup>[20]</sup> Im Falle eines Überschusses an TEMPO liegen die Gleichgewichte so stark auf der Seite der schlafenden Spezies, dass zwar die Polymerisation von z.B. Styrol lebenden Charakter hat, Acrylate und einige andere Monomere aus diesem Grund aber nicht mehr polymerisiert werden können. Die Polymerisation kann beschleunigt werden durch eine geringere TEMPO-Konzentration oder indem man TEMPO langsam mit Additiven oder Initiatorradikalen abreagieren lässt. Ein Beispiel wäre der Zusatz von *tert*-Butylhydroperoxid bei der Polymerisation von Styrol.<sup>[21]</sup> Des Weiteren wurden in der Vergangenheit unterschiedliche Nitroxide synthetisiert, die durch ihren größeren sterischen Anspruch die Bindungsenergie der gebildeten C-O-Bindung herabsetzen. Es resultiert ein höherer Anteil an Radikalen und somit eine höhere Polymerisationsgeschwindigkeit. Man kann so die Polymerisationstemperatur gering halten. Zwei Beispiele solcher sterisch anspruchsvollen Nitroxid-Radikale sind in Abb. 3 dargestellt.<sup>[17]</sup>

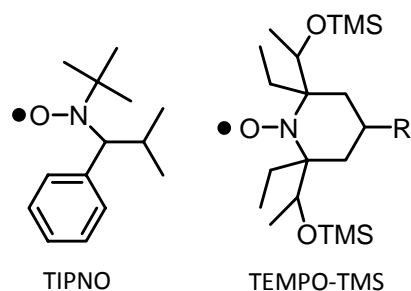


Abb. 3: Beispiele von Nitroxiden für die NMRP.<sup>[17]</sup>

Initiiert wird die Polymerisation entweder durch unimolekulare schlafende Spezies, die zuvor hergestellt wurden und direkt als Initiatoren (oder auch Makroinitiatoren) für die NMRP genutzt werden, oder wie früher üblich bimolekular durch einen Radikalinitiator (z.B. AIBN)

und ein persistentes Radikal (z.B. TEMPO). Im Vergleich zum letzteren Fall ist die Synthese von unimolekularen, „schlafenden“ Initiatoren zwar aufwändig, aber dafür sind die Polymerisationsbedingungen einfach und die Polymerisation ist robust gegen Verunreinigungen wie Wasser.<sup>[17]</sup>

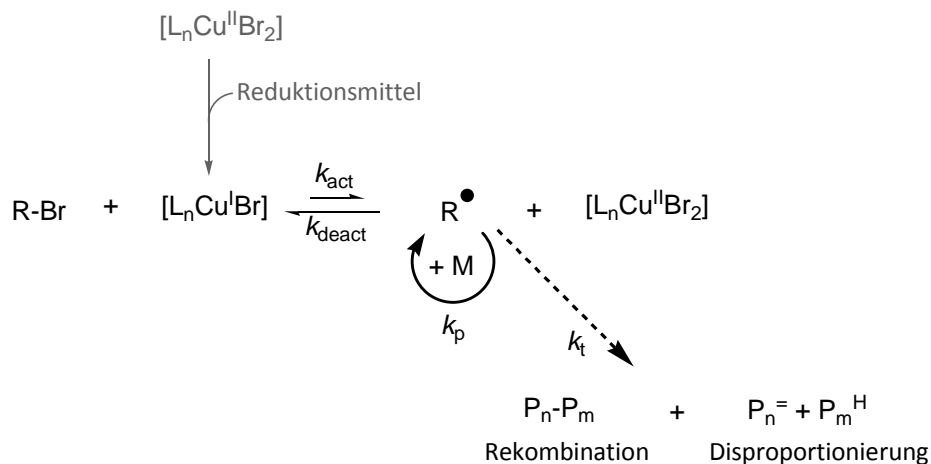
### 1.1.3. ATRP

Die ATRP<sup>[17, 22]</sup> (*atom transfer radical polymerization*) wurde zeitgleich von Sawamoto<sup>[23]</sup> und Matyjaszewski<sup>[24]</sup> entwickelt. Auch sie basiert auf dem Prinzip der reversiblen Deaktivierung. Typische ATRP-Systeme bestehen aus einem Übergangsmetallsalz ( $\text{Cu}^+$ ), welches seine Koordinationssphäre erweitern und oxidiert werden kann, Liganden (bpy) sowie Gegenionen, die sowohl kovalent als auch ionisch an das Übergangsmetall binden können. Als Initiatoren eignen sich u.a. Benzylhalogenide oder  $\alpha$ -Halogen-Carbonylverbindungen.

Aus Übergangsmetall und Ligand wird ein Übergangsmetallkomplex gebildet, der für die homolytische Spaltung der C-Halogen-Bindung verantwortlich ist. Schema 4 verdeutlicht den Mechanismus. Durch die Oxidation von  $\text{Cu}^I$  unter Erweiterung seiner Koordinationssphäre wird aus einem Alkylhalogenid ein Alkylradikal generiert. In diesem Zustand kann die Polymerisation stattfinden. Über die Rückreaktion des Alkylradikals mit einem Halogenid des Deaktivierungskomplexes  $[\text{L}_n\text{Cu}^{II}\text{Br}_2]$  unter Oxidation des Alkylkohlenstoffs und Reduktion des  $\text{Cu}^{II}$  wird die wachsende Kette in eine „schlafende“ Kette umgewandelt. Die Konzentration an Radikalen wird so gering gehalten und die Reaktion kann kontrolliert ablaufen. Terminierungen und andere Nebenreaktionen werden unterdrückt und, ist die Aktivierungsgeschwindigkeit groß genug, können alle Ketten gleich schnell wachsen. Es wird zwar auch die Propagierungsgeschwindigkeit herabgesetzt, aber die Terminierungsgeschwindigkeit ist proportional zum Quadrat der Radikalkonzentration. Dies bedeutet, dass die Reaktion immer noch hinreichend schnell genug ablaufen kann bei jedoch stark unterdrückter Terminierung. Des Weiteren nimmt die Wahrscheinlichkeit der Terminierung mit steigendem Umsatz ab. Der Polymerisationsgrad wird durch das Verhältnis von Monomer zu Initiator bestimmt.

Durch Zugabe von  $\text{Cu(II)}$ -salzen kann mittels Gleichgewichtsverschiebung die Kontrolle weiter erhöht werden. Bei der ATRP hängt die Kinetik nicht nur von den Radikalen, sondern vor allem vom Übergangsmetall, dem Lösungsmittel sowie dem Liganden ab.<sup>[17]</sup> Es ist beispielsweise bekannt, dass DMSO in der Lage ist, an  $\text{Cu}^{II}$  zu koordinieren. Das Gleichgewicht wird in Richtung der radikalischen Kettenenden verschoben und die Polymerisation beschleunigt.<sup>[25]</sup>

Die resultierenden Polymere sind (genau wie anfangs der Initiator) Halogenid-terminiert und können somit leicht weiter funktionalisiert werden.<sup>[26]</sup> Weitere Vorteile sind die kommerzielle Verfügbarkeit aller für die ATRP nötigen Substanzen und die engen Polydispersitäten nahe 1. Nachteilig ist die Giftigkeit des Kupfers, welches schwer abzutrennen ist. Ein weiterer Nachteil ist die aufwendige Entgasung zur Entfernung von Sauerstoff, die für die Polymerisation notwendig ist. Dem wurde jedoch durch die AGET- bzw. ARGET-ATRP-Varianten Abhilfe geschaffen (s.u.).



**Schema 4: Mechanismus der ATRP (schwarz) und der AGET- bzw. ARGET-ATRP (grau).**

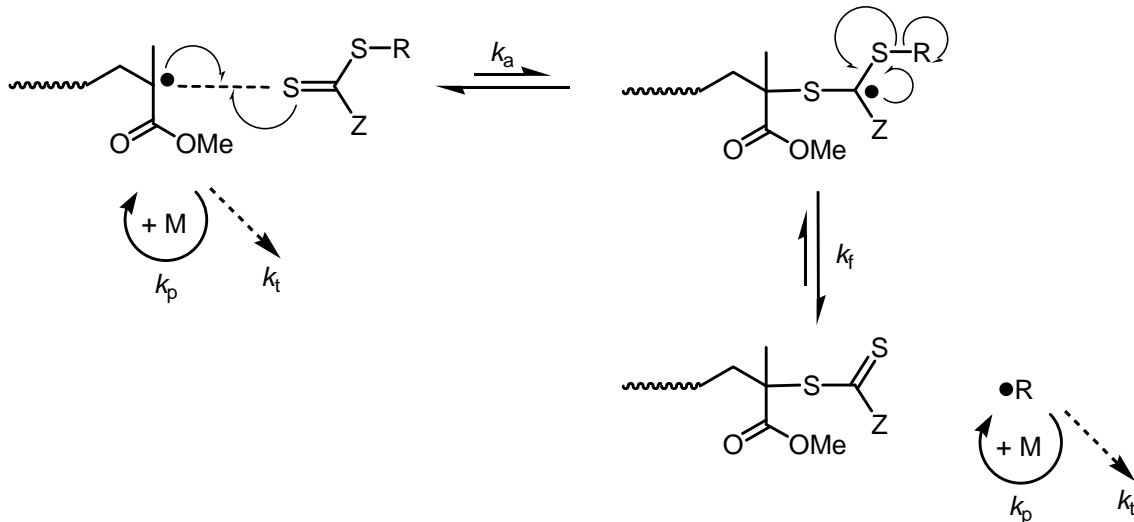
Erstmals in Wasser wurde die ATRP mit HEMA von Matyjaszewski im Jahre 1998 durchgeführt.<sup>[27]</sup> Die Polymerisation zeigte lebenden Charakter, die PD war eng und die Kinetik erster Ordnung. Wasser führt zu einem Anstieg der Polymerisationsrate aufgrund von konkurrierender Komplexierung am Cu zwischen Wasser und Halogenid. Diese Komplexierung verschlechtert die Deaktivierung und führt vielfach zu schnelleren, unkontrollierten Polymerisationen.<sup>[26]</sup> Polare Lösungsmittel verstärken diesen Effekt.

Die AGET-ATRP<sup>[28]</sup> (*activator generated by electron transfer-ATRP*) und die ARGET-ATRP<sup>[29]</sup> (*activator re-generated by electron transfer-ATRP*) stellen Modifizierungen der ATRP dar (Schema 4, grau). Dabei wird ein Reduktionsmittel zugesetzt, welches oxidiertes Cu<sup>II</sup> wieder zu Cu<sup>I</sup> reduziert, das dann wieder am Reaktionszyklus teilnehmen kann. Das System wird dadurch unempfindlich gegen Sauerstoff. Als Reduktionsmittel kommen z.B. Zinnethylhexanoat oder Ascorbinsäure zum Einsatz. Industriell ist jedoch die ARGET-ATRP-Variante am interessantesten, da dabei das Reduktionsmittel so stark im Überschuss eingesetzt wird, dass man praktisch auch mit katalytischen Mengen Kupfer (bis 10 ppm bezogen auf das Monomer) arbeiten kann. Cu(II) wird kontinuierlich zu Cu(I) reduziert und das System wird Sauerstoff-unempfindlich. Nebenreaktionen wie die  $\beta$ -Hydridabstraktion wurden durch ARGET-Bedingungen minimiert, wogegen eine starke Dissoziation des Übergangsmetallkomplexes bei zu niedrigen Kupfer-Konzentrationen hinderlich sein kann. Die Konzentration an Reduktionsmittel bestimmt das Verhältnis von Cu<sup>I</sup>/Cu<sup>II</sup>, was seinerseits die Radikalkonzentration bestimmt.

Die ATRP wird angewendet für die Polymerisation von Styrol, Acrylonitril oder Acrylaten wie MMA und HEMA.

#### 1.1.4. RAFT

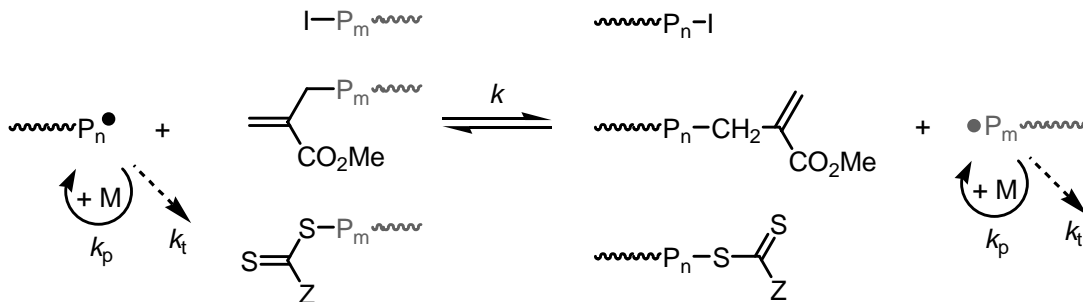
Die RAFT-Polymerisation (*reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization*) beruht auf dem Austausch des radikalischen Kettenendes zwischen mehreren wachsenden Polymerketten mit Hilfe eines Transfer-Reagens (Schema 5). Bei diesem Austausch wird nach Addition des Transfer-Reagens ein kurzlebiges Intermediat gebildet, welches anschließend wieder fragmentiert. Auf diese Weise können Transfergruppen sowie die radikalischen Kettenenden zwischen allen Polymerketten ausgetauscht werden. Dieser Austausch muss im Vergleich zur Propagierung schnell sein. Beide Prozesse sind reversibel und ergeben eine globale Geschwindigkeitskonstante, die per Definition 1 ist ( $k_f = 1/k_a$ ), d.h. alle Ketten wachsen nahezu gleichzeitig, woraus schmale Molmassenverteilungen resultieren. Das Verhalten kann von diesem idealen Fall abweichen, wenn z.B. Oligomere unterschiedlicher Kettenlänge zusammen im Gleichgewicht stehen.<sup>[17]</sup>



**Schema 5: Mechanismus der RAFT-Polymerisation. Reversible Addition-Fragmentierung.**<sup>[17]</sup>

Die Kinetik unterliegt nicht dem *persistent radical effect*. Vergleichbar mit der freien radikalischen Polymerisation stellt sich über Initiierung und Terminierung eine stationäre Konzentration der Radikale ein. Die Polydispersität ist bei der RAFT nicht abhängig von der Konzentration des Transferreagens, sondern wird durch das Verhältnis von Austausch zu Propagierung bestimmt.

Neben den in Schema 5 dargestellten Dithioestern kommen auch Alkyljodide<sup>[30]</sup> sowie MMA-Derivate<sup>[31]</sup> als Austauschreagenzien zum Einsatz (Schema 6). Ursprünglich wurde RAFT auf die Polymerisation solcher ungesättigter MMA-Oligomere angewendet.<sup>[31]</sup> In diesem Fall ist der Austausch viel kleiner als die Propagierung, was wiederum zu breiten Polydispersitäten führt. Sie können aber erniedrigt werden, wenn das Monomer langsam zugegeben wird. Thioester sind heute die gängigsten Transferreagenzien.



**Schema 6: Verschiedene Transfergruppen: Alkyljodide, ungesättigtes PMMA und Dithioester.**

Die Gruppe R (Schema 5) muss als freie radikalische Abgangsgruppe in der Lage sein, eine neue Polymerisation zu initiieren. Für Z lässt sich kein genereller Trend angeben. Phenyl als stabilisierende Gruppe ist günstig für die Polymerisation von Styrol, aber verhindert sie dagegen bei Vinylestern. Für eine optimale RAFT-Polymerisation ist die Kombination aus Resonanzstabilisierung und polaren Effekten wichtig. Bei der RAFT-Blockcopolymerisation spielt in manchen Fällen die Reihenfolge der Monomere eine Rolle, da nicht jedes entstandene Homopolymer auch ein guter Initiator für die Polymerisation des zweiten Monomers darstellt.

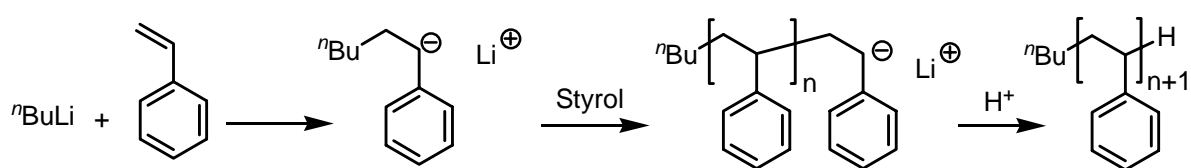
Großer Vorteil der RAFT-Polymerisation ist die gute Verträglichkeit mit Funktionalitäten des Monomers bzw. des Transferreagens, wie z.B. Säuren, Acrylsäuren, Sulfonate, Hydroxide, Amine.<sup>[17]</sup> Auf Schwermetalle kann verzichtet werden. Nachteilig ist jedoch, dass die meisten Transferreagenzien aufwendig hergestellt werden müssen und nicht gekauft werden

können. Die Entfernung der Dithioester ist oft problematisch und eine Endfunktionalisierung ist schwierig.

## 1.2. Anionische Polymerisation

Anionische Polymerisationen bieten die Möglichkeit, eine Vielzahl von Monomeren zu polymerisieren und verschiedenste Strukturen aufzubauen. Anionische Polymerisationen starten nicht spontan, sondern werden durch Basen initiiert. Initiator-Ionen bilden Monomer-Ionen, die in Propagierungsschritten weitere Monomere addieren. Anionische Polymerisationen können in bestimmten Fällen, d.h. unter bestimmten Reaktionsbedingungen lebend verlaufen. In diesem Fall verbleiben die Makroanionen reaktiv und eine erneute Monomerzugabe führt zur weiteren Polymerisation, ohne dass neuer Initiator nötig ist. Bei einer lebenden Polymerisation treten keine ungewollten Terminierungsreaktionen auf. Die resultierenden Polymere sind eng verteilt und der Polymerisationsgrad ( $P_n$ ) lässt sich sehr gut über das Verhältnis von Monomer zu Initiator ( $[M]/[I]$ ) einstellen. Der  $P_n$  und auch die Molmasse wachsen linear mit dem Monomerumsatz. Nichtsdestotrotz ist die Addition eines Monomers an eine wachsende Kette ein reversibler Prozess. Die Gleichgewichtseinstellung geschieht laut theoretischen Berichten innerhalb von Sekunden und es resultiert eine Poisson-Verteilung der Molmassen.<sup>[32]</sup>

Meistens gibt es jedoch auch bei der anionischen Polymerisation unerwünschte Kettenübertragungen oder Terminierungsreaktionen. Ein Nachteil ist die relativ aufwendige Reaktionsführung, die nötig ist, da die Reaktion sehr sensibel auf Verunreinigungen wie Wasser reagiert. Es lassen sich enorm kleine Polydispersitäten von  $<1.02$  erreichen. Schema 7 zeigt eine ideale anionische Polymerisation von Styrol. Der Initiator  ${}^n\text{BuLi}$  initiiert die Polymerisation durch nukleophile Addition an die Doppelbindung und die Polymerisation wird stufenartig fortgesetzt, bis alles Monomer verbraucht ist oder bis alle Ketten durch Zugabe eines Abbruchreagens ( $\text{H}^+$  aus z.B. Wasser, Aminen oder Alkoholen) terminiert wurden.



Schema 7: Anionische Polymerisation am Beispiel von Styrol.

Abb. 4 zeigt typische Monomere, die anionisch polymerisiert werden können. Viele von ihnen sind polarisiert und enthalten positive Ladungsschwerpunkte, die entweder durch elektronenziehende Gruppen oder elektronegative Atome hervorgerufen werden. Ringspannung erhöht zusätzlich die Tendenz zur Polymerisierung.

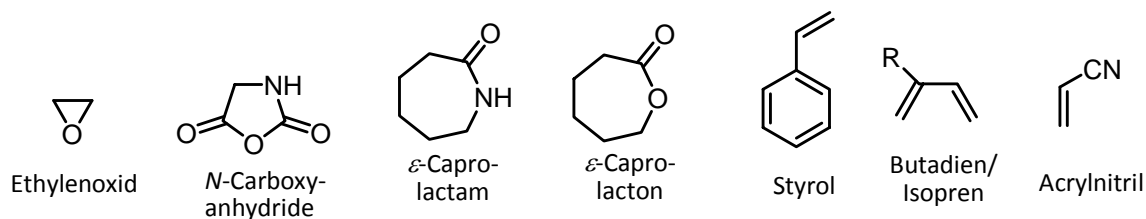
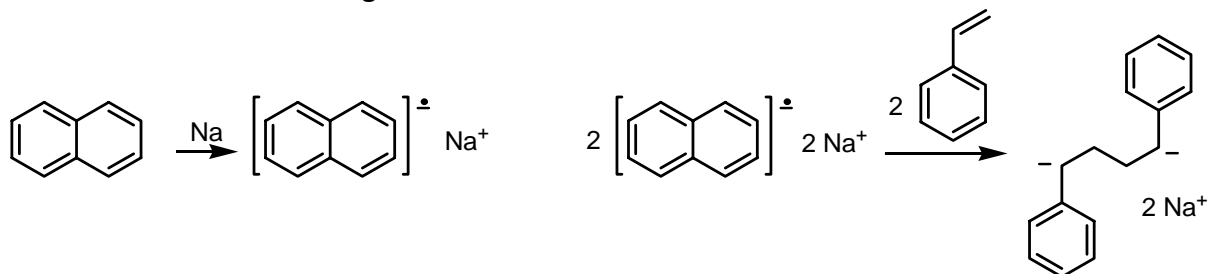


Abb. 4: Häufige Monomere der anionischen Polymerisation.<sup>[32]</sup>

Anionisch polymerisierbare Systeme bestehen aus Monomer, Initiator und einem wasserfreien Lösungsmittel. Als Lösungsmittel kommen u.a. Tetrahydrofuran und andere Ether, Toluol oder Pyridin in Frage. Initiatoren sind nukleophile Substanzen wie Amine, Phosphane, Alkoxide, Carbanionen und Grignardreagenzien. Es gilt: je weniger elektrophil das Monomer, desto stärker nukleophil muss der verwendete Initiator sein. Stark elektrophile Monomere wie Acrylnitril können dagegen schon durch Wasser anionisch polymerisiert werden (Vernetzung bei Sekundenklebern).

Viele Initiatoren dissoziieren in entsprechenden Lösungsmitteln vollständig in Ionen, wobei die Anionen die Polymerisation initiieren. Ein Beispiel stellt die Polymerisation von Styrol mit Kaliumamylat dar.<sup>[32]</sup> Einer der im Labor am häufigsten genutzten Initiatoren ist *n*-Butyllithium. Initiatoren können genauso aus dem Monomer durch Elektronentransfer generiert werden, wie am Beispiel von Naphthalin und Styrol in THF in Schema 8 dargestellt wurde. Nach Reduktion von Naphthalin mit einem Metall wie Natrium bildet sich das Radikalanion Natriumnaphthalenid, welches über Elektronentransfer ein Elektron an Styrol abgibt. Aufgrund von Resonanzstabilisierung bildet sich das Distyryl-Dianion, welches letztendlich als Initiator fungiert.<sup>[32]</sup>



**Schema 8: Bildung des Distyryl-Dianions, ein Initiator der anionischen Polymerisation.**

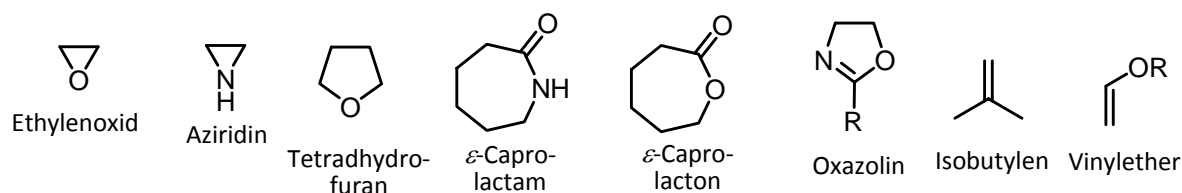
Industriell wird die anionische Polymerisation weniger oft angewendet als z.B. die freie radikalische Polymerisation, da für erstere trotz ihrer vielseitigen Anwendbarkeit weniger Monomere in Frage kommen.<sup>[32]</sup> Es werden trockene Lösungsmittel und teure Initiatoren benötigt und die Reaktionen müssen vielfach bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden, was im industriellen Maßstab große Kosten verursacht. Dennoch gibt es einige großtechnisch erzeugte Polymere der anionischen Polymerisation wie u.a. Poly(oxymethylen), Poly( $\epsilon$ -caprolactam) oder 1,4-*cis*-Polybutadien.<sup>[32]</sup>

Labortechnisch besteht nach wie vor ein sehr großes Interesse an der anionischen Polymerisation, da sich mit ihr zahlreiche interessante Strukturen darstellen lassen. Auch Hyperstern-Polymere lassen sich so aufbauen. Kim *et al.* konnten Hypersterne so beispielsweise aus einem hochverzweigten Polyphenylen-Kern und PMMA-Armen darstellen.<sup>[33]</sup>

### 1.3. Kationische Polymerisation

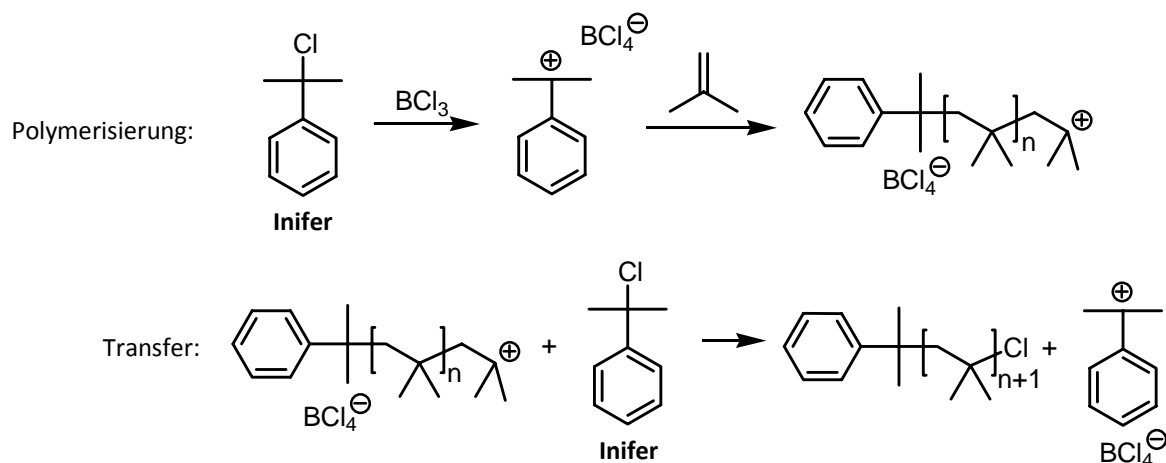
Kationische Polymerisationen werden durch elektrophile Initiatoren gestartet. Dabei bildet sich durch die Reaktion solch eines Elektrophils mit dem elektronenreichen Monomer ein Carbeniumion, welches selbst immer wieder mit dem Monomer reagieren kann. Abb. 5 zeigt häufig verwendete Monomere. Darunter sind auch viele, die über die kationisch ringöffnende Polymerisation (CROP, *cationic ring opening polymerization*) polymerisiert werden können. Kationische Systeme bestehen neben den Monomeren aus Initiatoren wie Brønsted-Säuren (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), Lewis-Säuren (AlCl<sub>3</sub>) oder Carbeniumionen (Tritylium-Ion, Acylium-Ion) und im Falle der Lösungspolymerisation aus einem getrockneten Lösungsmittel wie z.B. Dichlormethan, Acetonitril oder Chlorbenzol. Für die Initiierung ist vielfach noch ein Cokatalysator wie beispielsweise Wasser im Falle von BF<sub>3</sub> nötig.



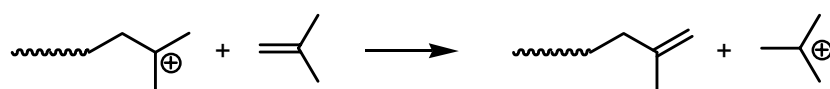


**Abb. 5: Häufige Monomere der kationischen Polymerisation.**

Die Temperaturen können von  $<0\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  reichen. Unter entsprechenden Reaktionsbedingungen können die Polymerisationen kontrolliert oder sogar lebend verlaufen. Technische Produkte können jedoch kaum kontrolliert hergestellt werden, da häufig Transfer- oder Terminierungsreaktionen auftreten.<sup>[32]</sup> Schema 9 zeigt die kationische Polymerisation von Isobutylen mit Hilfe eines Inifers (*Initiator + Transfer*), der die Polymerisation initiiert und auch als Transferreagens wirkt. Auch das Monomer kann durch Protonierung für einen Kettentransfer sorgen (Schema 10). Dieses System mit  $\text{BCl}_4^-$  als Gegenion zeigt jedoch bei Temperaturen unter  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  nur wenig Terminierung bzw. Kettentransfer.<sup>[32]</sup>



**Schema 9: Kationische Polymerisation von Isobutylen.**



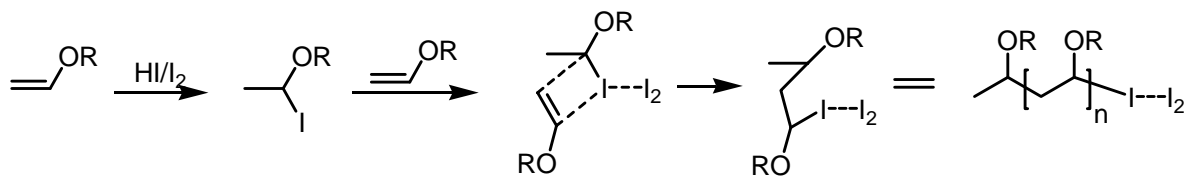
**Schema 10: Kettentransfer durch Protonierung des Monomers.**

Einen großen Einfluss auf Terminierungsreaktionen hat das Gegenion des Initiators, da es mit dem Monomer konkurriert und in vielen Fällen das kationische Kettenende terminiert. Die Gegenionen sollten daher nicht zu stark nukleophil sein. Bezüglich der Solvataion beeinflusst auch das Lösungsmittel die Nukleophilie der Gegenionen, was die Auswahl an Lösungsmitteln beschränkt.

Das Maß an Stereokontrolle ist unterschiedlich und hängt von dem ganzen System ab (Initiator, Monomer, Lösungsmittel, Temperatur). Anionisch polymerisiertes PMMA, initiiert durch  $\text{PhMgBr}$  in Toluol bei  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ist beispielsweise zu 99% isotaktisch, wogegen kationisch durch  $\text{BF}_3$  initiiertes Poly( $\alpha$ -methylstyrol) in Dichlormethan bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu 89% syndio- und 11% heterotaktische ist.<sup>[32]</sup>

Eine Möglichkeit, die Kontrolle zu erhöhen, ist die nukleophile Stabilisierung instabiler, reaktiver Carbeniumionen. Durch bestimmte Gegenionen kann beispielsweise die Reaktivität des kationischen Kettenendes herabgesetzt werden. Starke Lewis-Säuren führen dagegen zu reaktiveren Kettenenden, so dass die Polymerisationen unkontrollierter verlaufen.<sup>[32]</sup>

Eine kationische Polymerisation, die lebend verläuft, wurde 1984 von Sawamoto *et al.* an Vinylethern mit einem HI/I<sub>2</sub>-Initiatorsystem entwickelt (Schema 11).<sup>[34]</sup> HI bildet dabei mit Vinylethern in Toluol ein Addukt, das selbst aber zu schwach ist, die Polymerisation zu initiieren. In Anwesenheit von I<sub>2</sub> wird jedoch die CH-I-Bindung genügend polarisiert, so dass weitere Monomere reagieren können. I<sub>2</sub> wirkt dabei als Lewis-Säure. Ersetzt man I<sub>2</sub> durch ZnI<sub>2</sub>, kann die lebende Polymerisation sogar bei Raumtemperatur durchgeführt werden.<sup>[35]</sup> Schon Änderungen der Temperatur oder des Lösungsmittels können dafür sorgen, dass diese Polymerisationen nicht mehr lebend ablaufen.



Schema 11: Lebende kationische Polymerisation von Vinylethern. Initiiert durch HI/I<sub>2</sub>.<sup>[34]</sup>

Ein Beispiel einer kationischen Polymerisation ist die kationisch ringöffnende Polymerisation von Oxazolinen. Sie wird im folgenden Abschnitt ausführlicher erläutert.

### 1.3.1. CROP von Oxazolinen

Oxazoline lassen sich sehr gut über die kationisch ringöffnende Polymerisation (CROP) polymerisieren. Die Polymerisation verläuft kontrolliert und ist sehr einfach durchzuführen. Entsprechend einer Kinetik erster Ordnung wächst dabei die Molmasse linear mit dem Monomerumsatz.

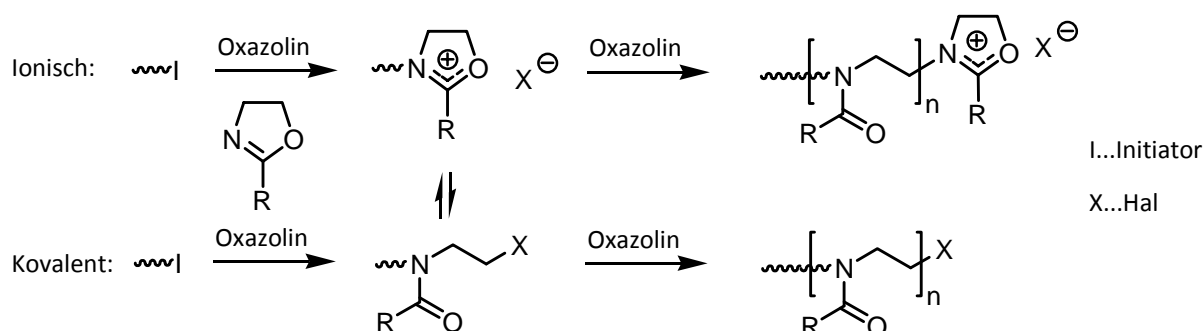
Polyoxazoline sind aufgrund ihrer unterschiedlichen, relativ gut einstellbaren Eigenschaften und ihrer unkomplizierten Synthese eine sehr interessante Polymerklasse. Je nach Wahl des Monomers liefern MeOxa und EtOxa hydrophile Polymere, wohingegen Oxazoline mit den Substituenten Propyl, Butyl, Octyl, Dodecyl und Phenyl in 2-Position hydrophobe Polymere bilden. Die Polymerisationsrate nimmt in der folgenden Reihenfolge ab: MeOxa > EtOxa > NonOxa >>> PhOxa.<sup>[36]</sup> Viele Polyoxazoline zeigen LCST-Verhalten (*lower critical solution temperature*), wobei Polymere oberhalb dieser unteren kritischen Entmischungstemperatur beginnen auszufallen bzw. zu entmischen (bei Polymermischungen).<sup>[37]</sup> Es gibt auch Polymere mit einer UCST (*upper critical solution temperature*), bei der das Polymer unterhalb dieser oberen kritischen Temperatur ausfällt bzw. entmischt (z.B. PS/PB). LCST-Verhalten ist jedoch weitaus häufiger anzutreffen.

Bezüglich der Thermosensitivität zeigen einige Polyoxazoline LCST-Verhalten. P<sup>i</sup>PrOxa<sup>[38]</sup> besitzt, ähnlich dem PNIPAAm<sup>[39]</sup> (32 °C), eine LCST-Temperatur von ca. 36 °C (M<sub>n</sub> ~ 20 000 g/mol, 0.5wt% Lösung in Wasser). PMeOxa dagegen weist aufgrund seiner Hydrophilie keine LCST-Temperatur in Wasser auf.<sup>[37]</sup> Im Falle von PNIPAAm-co-PVBC-g-POxa kann beispielsweise die LCST-Temperatur gezielt durch Veränderung der Hydrophilie eingestellt werden.<sup>[39]</sup> Wurde der Anteil an hydrophobem **PVBC** erhöht, erniedrigt sich die LCST-Temperatur. Mehr hydrophiles POxa dagegen erhöhte die LCST-Temperatur und führte zu einer besseren Wasserlöslichkeit.

POxa sind meist wasserlöslich oder amphiphil, relativ ungiftig (LD50 < 4g/kg),<sup>[40]</sup> somit in biomedizinischen Anwendungen von Interesse und lassen sich ohne Weiteres derivatisieren.<sup>[41]</sup> Weitere Anwendungsgebiete reichen von Beschichtungen bis zu kontrollierter Wirkstofffreigabe. Mit Polyoxazolinen können stimuli-responsive Systeme oder Membranstrukturen aufgebaut werden. Einen Überblick über biomedizinische Anwendungen von Polyoxazolinen geben u.a. Schubert und Adams.<sup>[42]</sup> Durch Hydrolyse der

Amidbindungen der Wiederholeinheiten erhält man Zugang zu Polyethylenimininen.<sup>[43]</sup> Diese haben wiederum eine relativ hohe Cytotoxizität und sind daher ungeeignet für *in vivo*-Anwendungen.

Die Synthese von Polyoxazolinen über CROP von substituierten 2-Oxazolinen wurde durch verschiedene Arbeitsgruppen in den 60er Jahren bekannt. Die Polymerisation verläuft mit hoher Kontrolle. Initiiert werden kann sie durch Mineralsäuren, Lewis-Säuren, Benzylpyridinium-/ Benzylanilinium- bzw. Benzylphosphoniumsalze,<sup>[44]</sup> Säurehalogenide<sup>[45, 46]</sup> sowie häufiger durch Alkyl-/Benzylhalogenide<sup>[47]</sup> und Methyl-trifluormethansulfonat.<sup>[48]</sup> Die Initiierungsgeschwindigkeit von Säurebromiden ist laut Schubert sogar etwas höher als die des oft verwendeten MeOTs.<sup>[45]</sup> Es werden häufig Polydispersitäten von <1.1 erreicht. Für den Mechanismus der Polymerisation werden zwei Varianten vorgeschlagen: ein ionischer und ein kovalenter Mechanismus (Schema 12).<sup>[49]</sup> Je nach Nukleophilie des Gegenions liegt entweder ein stabiles, schnell initiierendes Oxazolinium-Kation (ionischer Mechanismus) oder eine ringgeöffnete, kovalente Spezies vor (kovalenter Mechanismus). Bei Iodid und Tosylat als Gegenionen liegen vorwiegend ionische, bei Chloriden dagegen kovalente Kettenenden vor.

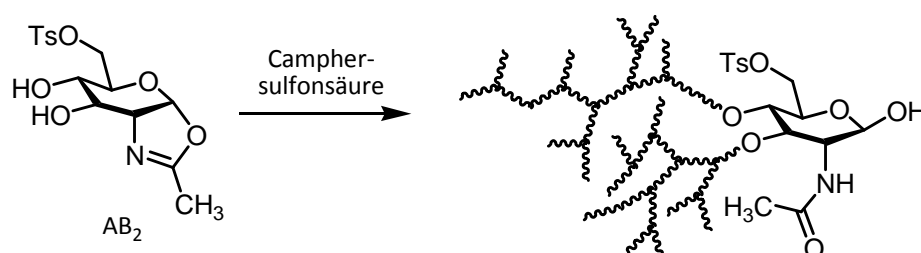


**Schema 12: Ionischer und kovalenter Mechanismus der CROP von 2-Oxazolinen.**<sup>[49]</sup>

Im Falle initiierender Benzylchloride wird häufig durch Zusatz von Iodidsalzen über eine Finkelstein-Reaktion<sup>[50]</sup> das Chlorid-Gegenion gegen ein Iodid ausgetauscht.<sup>[39]</sup> Die Initiierung ist damit schneller und es resultieren kleinere Polydispersitäten.

In diesem Zusammenhang konnte Cheradame feststellen, dass nach Austausch des Br-Gegenions gegen ein N<sub>3</sub>-Anion kein Kettenwachstum mehr stattfand, was auf eine starke  $\pi$ -Komplexierung zwischen Oxazolinium- und N<sub>3</sub>-Ion zurückgeführt wurde.<sup>[51]</sup> Nicht zuletzt das Lösungsmittel hat einen Einfluss auf das Gleichgewicht zwischen ionischer und kovalenter Spezies. Oft wird die Polymerisation von Oxazolin in der Mikrowelle<sup>[52]</sup> durchgeführt, wodurch die Polymerisationsrate um das 400-fache steigt.<sup>[38]</sup>

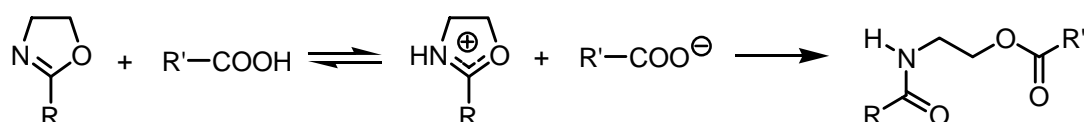
Neben der klassischen CROP wurde während der Chitinsynthese die enzymatische Ringöffnungsaddition einer Oxazolin-Funktionalität mit Hilfe von Chitinase entwickelt.<sup>[38]</sup> Hochverzweigte Polysaccharide konnten durch Kadokawa *et al.* säurekatalysiert über ein AB<sub>2</sub>-Monomer aufgebaut werden (Schema 13).<sup>[53]</sup>



**Schema 13: Hochverzweigtes Polysaccharid nach Kadokawa.**<sup>[53]</sup>

### Nebenreaktionen

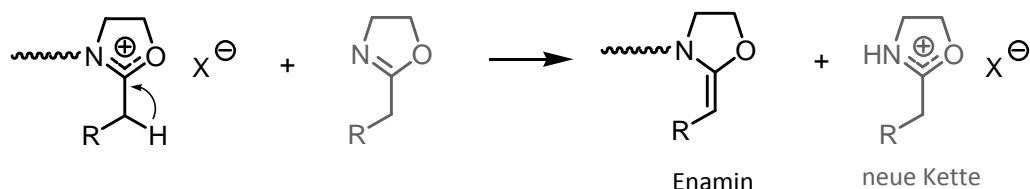
Die Oxazolinpolymerisation kann unter bestimmten Reaktionsbedingungen kontrolliert und ohne Transferreaktionen verlaufen.<sup>[54]</sup> Es war jedoch schon 1968 durch Litt und Levy bekannt, dass es eine Vielzahl von Funktionalitäten gibt, die vermehrt zu Kettentransfer führen.<sup>[55-57]</sup> Auch in dieser Arbeit wurden Nebenreaktionen beobachtet, auf die in Kapitel 5.1 eingegangen wird. Phenole beispielsweise führen zum Kettentransfer durch  $H^+$  nach nukleophiler Terminierung des kationischen Kettenendes. Carbonsäuren unterbinden sogar die Polymerisation und bilden Addukte über die Proton-initiierte Ringöffnung des Oxazolins (Schema 14).<sup>[55]</sup>



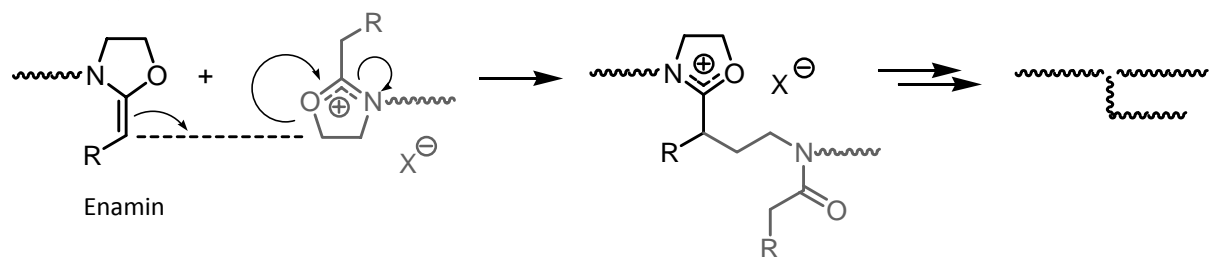
**Schema 14: Bildung eines Adduktes durch Carbonsäuren.**

Die häufigste Kettentransferreaktion ist jedoch der Protonentransfer (Schema 15). Dabei spaltet sich von einem lebenden Oxazolinium-Kettenende ein Proton der  $\alpha$ -Methylengruppe des Substituenten ab, es bildet sich ein Enamin und das Proton initiiert eine neue Kette. Die als Enamin terminierte Kette kann später durch Repolymerisation über die Kupplung von Ketten Verzweigungen bilden.<sup>[57, 58]</sup> Der Protonentransfer wird begünstigt durch aktivierte  $\alpha$ -Methylengruppen (bei 2-Benzyl- oder 2-Acetoxyethyl-oxazolinen) bzw. unterdrückt durch Abschirmung (bei 2-Propyloxazolin).<sup>[57]</sup> Schubert jedoch schreibt, dass das Ausmaß dieser Nebenreaktionen oft schwer vorherzusagen ist, da es scheinbar auch von experimentellen Bedingungen wie der Gefäßform abhängt.<sup>[48]</sup>

#### Protonentransfer

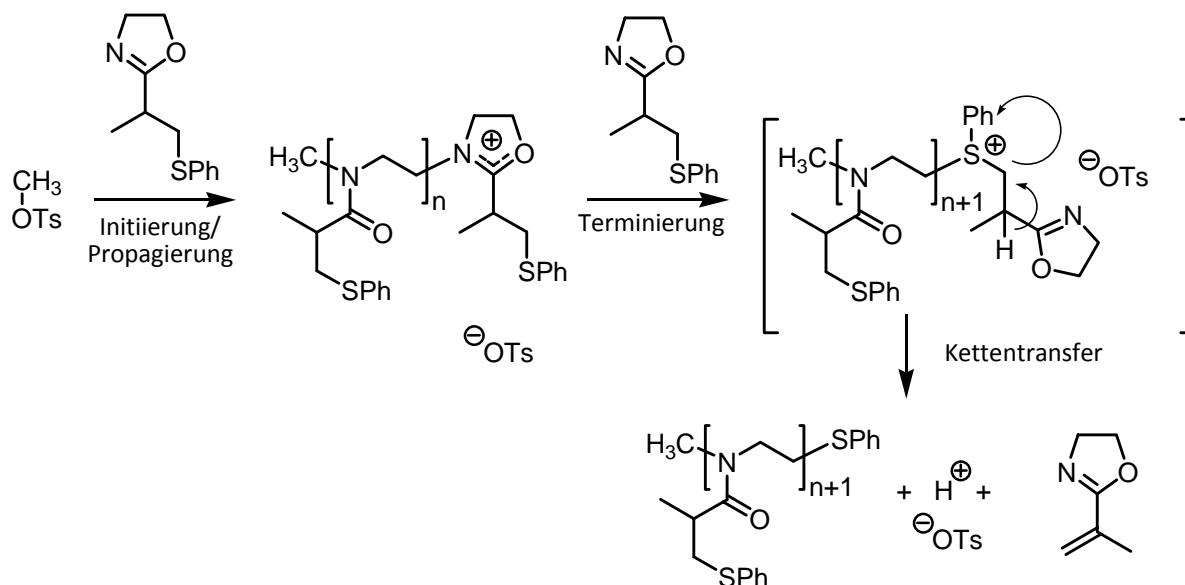


#### Kettenkupplung



**Schema 15: Protonentransfer (oben) und Kettenkupplung (unten).**

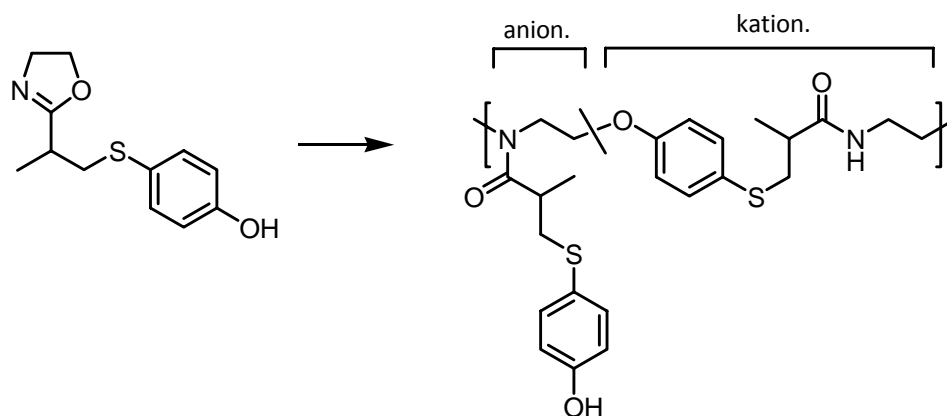
Ein Kettentransfer-Mechanismus von Thioether-substituierten Oxazolinen wurde erst kürzlich von Cortez und Grayson ausführlich mittels MALDI-TOF untersucht und nachgewiesen (Schema 16).<sup>[59]</sup> Nach nukleophiler Terminierung des Oxazolinium-Kettenendes werden analog dem allgemein gültigen Kettentransfer-Mechanismus ein Proton der  $\alpha$ -Methylengruppe abstrahiert und ein Thioether-terminiertes Polyoxazolin,  $^i$ Propenyloxazolin, sowie  $H^+$ -initiierte Polyoxazoline gebildet.



**Schema 16: Kettentransfer-Mechanismus mit Thioether-substituierten Oxazolinen.**

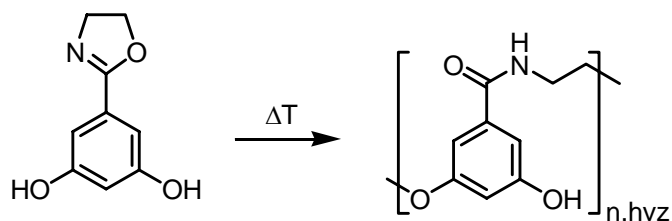
Die Anwesenheit von Wasser erniedrigt die Polymerisationsrate drastisch.<sup>[55]</sup>

Tragen die Oxazolinmonomere nukleophile, reaktive Gruppen wie Amino- oder OH-Gruppen, kann es auch zu einer nukleophilen Addition unter Ringöffnung der Oxazoline kommen. Odian *et al.* untersuchten dieses Phänomen am Beispiel des in Schema 17 gezeigten Monomers und konnten im Polymer Wiederholeinheiten der anionischen sowie der kationischen Ringöffnung identifizieren.<sup>[60]</sup> Voit *et al.* konnten über die nukleophile Ringöffnungsaddition eines OH-funktionalisierten Oxazolins hochverzweigte Poly(etheramide) herstellen (Schema 18).<sup>[61]</sup> Diese nukleophile Addition ist jedoch keine Polymerisation und nicht mit einer anionischen Polymerisation zu verwechseln.



**Schema 17: Oxazolinmonomer, welches neben kationischer Ringöffnungspolymerisation auch zur nukleophilen Addition an Oxazoline führt.<sup>[60]</sup>**

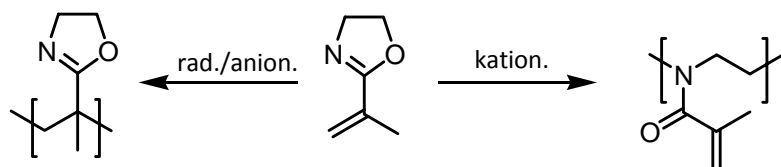
Pó *et al.* zeigten dagegen, dass aliphatische Alkohole nicht in der Lage waren, Oxazoline durch Addition anionisch zu öffnen.<sup>[62]</sup> Dabei wurde nach Behandlung von 1,4-Phenylbisoxazolin mit Ethylenglykol bei 190 °C für 90 min nur unreakter Ausgangsstoff isoliert.



Schema 18: Hochverzweigte Poly(etheramide) durch nukleophile Ringöffnungsaddition an Oxazoline.<sup>[61]</sup>

Ein Vorteil der CROP von Oxazolinen ist neben dem geringen präparativen Aufwand die Möglichkeit, über die Terminierung relativ leicht funktionelle Gruppen einzuführen. Am häufigsten kommen sekundäre Amine zum Einsatz. Der sogenannte Capper terminiert die wachsende Kette durch Reaktion eines nukleophilen Atoms (meist Stickstoff) mit dem kationischen Kettenende. Die Terminierung von wachsenden Ketten mit  $\text{NaN}_3$  diente Cortez und Grayson zur Block-copolymerisation, bei der sie über den makromolekularen Ansatz  $\text{PEtOxa-N}_3$  mit Alkin-funktionalisiertem Poly(hydroxyethylacrylat) (PHEA) kuppelten.<sup>[40]</sup> Rueda und Voit stellten Graft-copolymere aus einem statistischen Rückgrat aus PNIPAAm und PVBC her, an deren Benzylchlorid-endgruppen durch *grafting from* POxa polymerisiert werden konnte.<sup>[39]</sup> Die Kombination von CROP und NMRP gelang Ibrahim und Voit durch Polymerisation von Oxazolin mithilfe eines Nitroxid-funktionalisierten Initiators.<sup>[63]</sup> Der gebildete NMRP-Makroinitiator diente der anschließenden Polymerisation von Styrol.

Ein interessantes Monomer stellt *i*Propenyloxazolin dar, da es sowohl kationisch über die Ringöffnung des Oxazolinringes (CROP) also auch radikalisch oder anionisch über die Doppelbindung polymerisiert werden konnte (Schema 19).<sup>[64, 65]</sup> Ähnlich diesem Monomer konnte auch *p*-Styryl-oxazolin kationisch, anionisch sowie radikalisch polymerisiert werden.<sup>[66]</sup> Wie zu Beginn dieses Kapitels beschrieben, werden Oxazoline allerdings vorrangig kationisch *via* CROP polymerisiert, da diese Methode kontrolliert abläuft und sehr einfach durchzuführen ist.



Schema 19: Polymerisation von 2-Isopropenyl-2-oxazoline: radikalisch, anionisch und kationisch.<sup>[64]</sup>

#### 1.4. Koordinative Polymerisationen

Koordinative Polymerisationen als Kettenwachstumsreaktionen basieren auf der Aktivierung der Doppelbindung eines Olefins durch einen Übergangsmetall-Komplexes. Nach Koordination eines Olefinmonomers an der freien Koordinationsstelle dieses Übergangsmetall-Komplexes wird die Doppelbindung geschwächt und in die bestehende Bindung zwischen Kohlenstoff und Übergangsmetall inseriert. Im nächsten Schritt kann ein weiteres Monomer an der soeben entstandenen freien Koordinationsstelle komplexieren und inserieren. Die Polymerisation setzt sich auf diese Weise fort. Man nennt die koordinativen Polymerisationen daher auch Polyinsertionen. Der besondere Vorteil koordinativer Polymerisationen liegt darin, dass durch die Wahl des Systems aus Katalysator und Monomer die Taktizität der Polymerkette in vielen Fällen sehr gut gesteuert werden kann.

Um die Hochdruckpolymerisation von Olefinen durch eine Niederdruckvariante abzulösen, wurden 1953 Chromoxid-Katalysatoren entwickelt.<sup>[67]</sup> Etwa zur gleichen Zeit wurde von

Ziegler und Natta die Ziegler-Natta Polymerisation entwickelt.<sup>[68-70]</sup> Mit Hilfe von unlöslichen Ziegler-Katalysatoren gelang so die Niederdruck-Polymerisation zur Synthese von hochmolekularem, linearem HDPE und stereospezifischen Polymeren, so wie <sup>1</sup>PP. Die Ziegler-Natta-Polymerisation entwickelte sich später zu einem der wichtigsten Prozesse in der chemischen Industrie. Vorrangig heterogene Übergangsmetallkatalysatorsysteme z.B. aus  $\text{TiCl}_4$  und einem Cokatalysator wie  $\text{AlEt}_3$  bilden hochkristalline, lineare Polymerketten mit breiten Molmassenverteilungen zwischen 4 und 10. Mit vorgeformten, löslichen, stabilen Ziegler-Natta-Katalysatoren können die Polymerisationen bei Raumtemperatur sogar nahezu ohne Abbruch in einer lebenden Art und Weise verlaufen.<sup>[71]</sup>

Ende der 50er Jahre wurden als Erweiterung der Ziegler-Katalysatoren Metallocen-Katalysatoren entwickelt, mit deren Hilfe weitaus schmalere verteilte Produkte erhalten werden konnten. Lösliche Metallocen-Katalysatoren, die meist aus Titan, Zirkonium oder Hafnium als Übergangsmetall, zwei Cyclopentadienyl-Liganden und zwei Halogeniden oder zwei Alkylresten bestehen, werden mit dem gängigen Cokatalysator Methylaluminoxan (MAO) umgesetzt, woraus ein ungesättigter Übergangsmetallkomplex resultiert, der sukzessive Monomereinheiten inseriert. So können neben HDPE auch nach Copolymerisation mit entweder 1-Buten, 1-Hexen oder 1-Octen lineares LLDPE mit niedriger Dichte oder isotaktisches, syndiotaktisches und ataktisches Polypropylen hergestellt werden.<sup>[71]</sup>

Eine andere Polymerisationsmethode, die zu koordinativen Polymerisationen gezählt werden kann, ist die Metathese-Polymerisation. Bei ihr werden mit Hilfe eines Übergangsmetall-Komplexes aus Wolfram, Molybdän oder Ruthenium unter Ringöffnung die vorhandene Doppelbindung cyclischer Olefine gespalten und neue Doppelbindungen zwischen den erhaltenen Ketten geknüpft. Man nennt diese Methode daher genauer ROMP (*ring-opening metathesis polymerization*). Es können so u.a. Polycyclopenten oder Polynorbornen dargestellt werden. Besonders gut lassen sich aufgrund der hohen Ringspannung Cyclobutene polymerisieren, wobei mit vielen Metathese-Katalysatoren dabei das *cis*-1,4-Polybutadien resultiert. Cyclopenten wird dagegen technisch zum *trans*-Polypentadien, einem Allzweck-Kautschuk umgesetzt.<sup>[71]</sup>

## 2 Verzweigte Polymerarchitekturen

Neben linearen Polymeren gibt es eine Vielzahl von verzweigten Polymerarchitekturen mit Verzweigungen unterschiedlicher Dichte und Art. Sie werden unterteilt in dendritische, sternförmige und gepfropfte Strukturen.<sup>[72]</sup> Sie unterscheiden sich von linearen Polymeren vor allem dadurch, dass sie weniger Verschlaufungen und damit eine geringere Lösungsviskosität besitzen. Oftmals werden verzweigte Polymerarchitekturen durch Copolymerisation mittels kontrollierter Synthesetechniken aus unterschiedlichen Monomeren konstruiert.

Der Aufbau und die Untersuchung solcher verzweigter Strukturen ist nicht nur aus synthetischer Sicht, sondern auch in Hinblick auf gezielte Anwendungen außerordentlich interessant. Seit Folkmann und Long<sup>[73]</sup> beobachteten, dass hydrophobe, kleine Wirkstoffmoleküle durch Silikonschläuche diffundieren können, ist beispielsweise die kontrollierte Wirkstoffabgabe durch verzweigte Polymere ein bedeutendes Forschungsgebiet geworden.<sup>[72]</sup> Zur Entwicklung pharmazeutischer Produkte wird dabei die Polymerarchitektur/Topologie optimiert.

## 2.1. Dendritische Polymere

Wie in Abb. 6 dargestellt können dendritische Polymere unterteilt werden in Dendrimere, hochverzweigte Polymere (HBP), Dendrigräfts und Dendron-Polymere (*dendronized polymers*).<sup>[74]</sup> Eine aktuelle Übersicht geben u.a. Malkoch<sup>[74]</sup> oder Voit.<sup>[75]</sup> Der Name „dendritische Polymere“ leitet sich von dem griechischen Wort *dendra* (dt.: Baum) ab und beschreibt den baumartigen Aufbau mit einer großen Anzahl Verzweigungen.

Dendritische Architekturen werden seit 80er Jahren ausgiebig untersucht, nicht erst seitdem Vögtle<sup>[76]</sup> 1978 ein Konzept zur Erzeugung von Verzweigungen durch sich wiederholendes Wachstum beschrieb und das erste Dendrimer von Tomalia<sup>[77]</sup> (Schema 21) dargestellt wurde.<sup>[74]</sup>

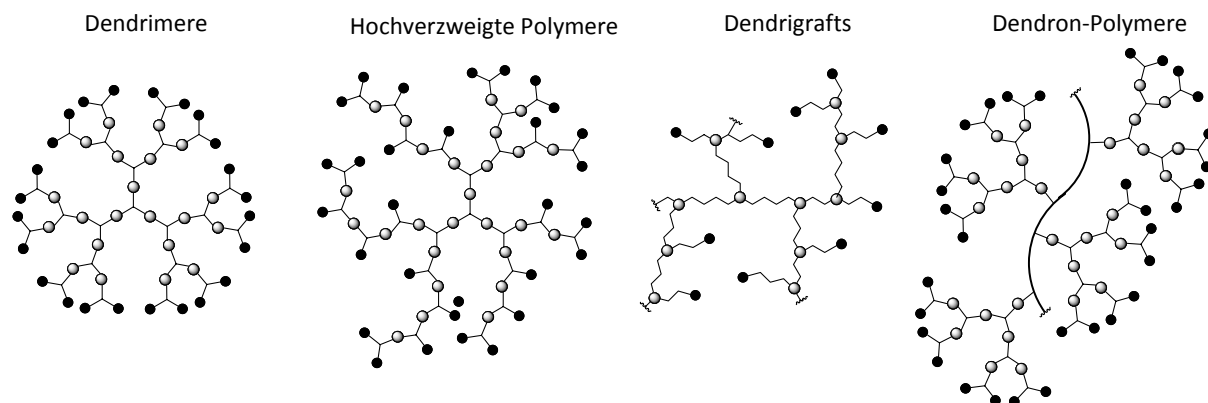


Abb. 6: Dendritische Polymere.

Dendritische Polymere werden mit Hilfe von  $AB_x$ -Monomeren hergestellt ( $x \geq 2$ ), wobei A selektiv mit B reagieren kann und umgekehrt.  $AB$ -Monomere würden im Gegenzug nur zu linearen Polymeren führen. Als Alternative zur Synthese über die  $AB_2$ -Polykondensation wurde 1995 die SCVP (*self condensing vinyl polymerization*) von Fréchet eingeführt (Kapitel 2.1.2.1).<sup>[78]</sup>

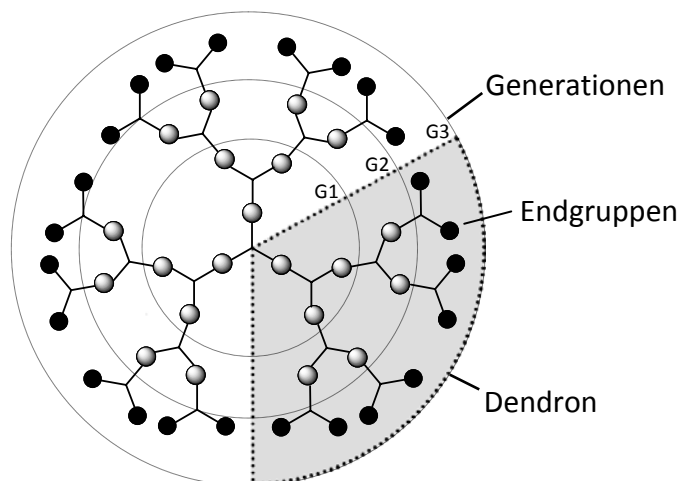
Dendritische Polymere besitzen Eigenschaften, die sich aufgrund der hohen Anzahl an Verzweigungen stark von denen linearer Polymere unterscheiden. So zeichnen sie sich durch eine sehr hohe Anzahl an Funktionalitäten aus. Meist handelt es sich dabei um polare Gruppen, die mit Hilfe von Wasserstoffbrückenbindungen starken Einfluss auf Eigenschaften wie die Löslichkeit, Kristallinität, rheologisches Verhalten, Blendbildung, Verarbeitbarkeit oder thermische Eigenschaften wie die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) haben. Die Anwendungen sind zahlreich und je nach Struktur, Verzweigungsgrad, Perfektion der Verzweigung, Anteil linearer Segmente etc. ergeben sich unterschiedliche Anwendungsgebiete. Sie reichen von Einschluss und Transport polarer Farbstoffe oder Düfte über Wirkstofffreisetzung (molekulare Carrier), Sensorik, Biomimetik bis hin zur Anwendung als Reaktivmodifizierer in Lacken.

### 2.1.1. Dendrimere

Dendrimere erhielten ihren Namen aus den griechischen Wörtern *dendra* (dt.: Baum) und *meros* (dt.: Teil).<sup>[72]</sup> Andere Namen sind Arborole oder *Starburst*-Polymere. Der schematische Aufbau eines Dendrimers ist in Abb. 7 dargestellt. Geht man vom Kern aus, besitzt ein Dendrimer mehrere Schalen perfekt baumartig verzweigter Wiederholeinheiten. Jede Schale entspricht einer Generation. Von außen nach innen betrachtet sind Dendrimere aus mehreren gleichen, verzweigten „Ästen“ (Dendrons) der Kernkonnektivität von eins



aufgebaut, die über einen polyfunktionellen Kern verknüpft sind. Dendrimere können als perfekte Nano-objekte angesehen werden. Oft bezeichnet man sie sogar als Nanocontainer, da sie durch ihre dichte Hülle in der Lage sind, kleinere Moleküle einzuschließen.<sup>[79]</sup> Sie sind monodispers, haben eine kugelförmige Struktur und eine große Anzahl von Endgruppen in der äußersten Schale. Ihr Verzweigungsgrad beträgt eins. Wie alle verzweigten Polymere zeigen Dendrimere eine geringere Lösungsviskosität als lineare.

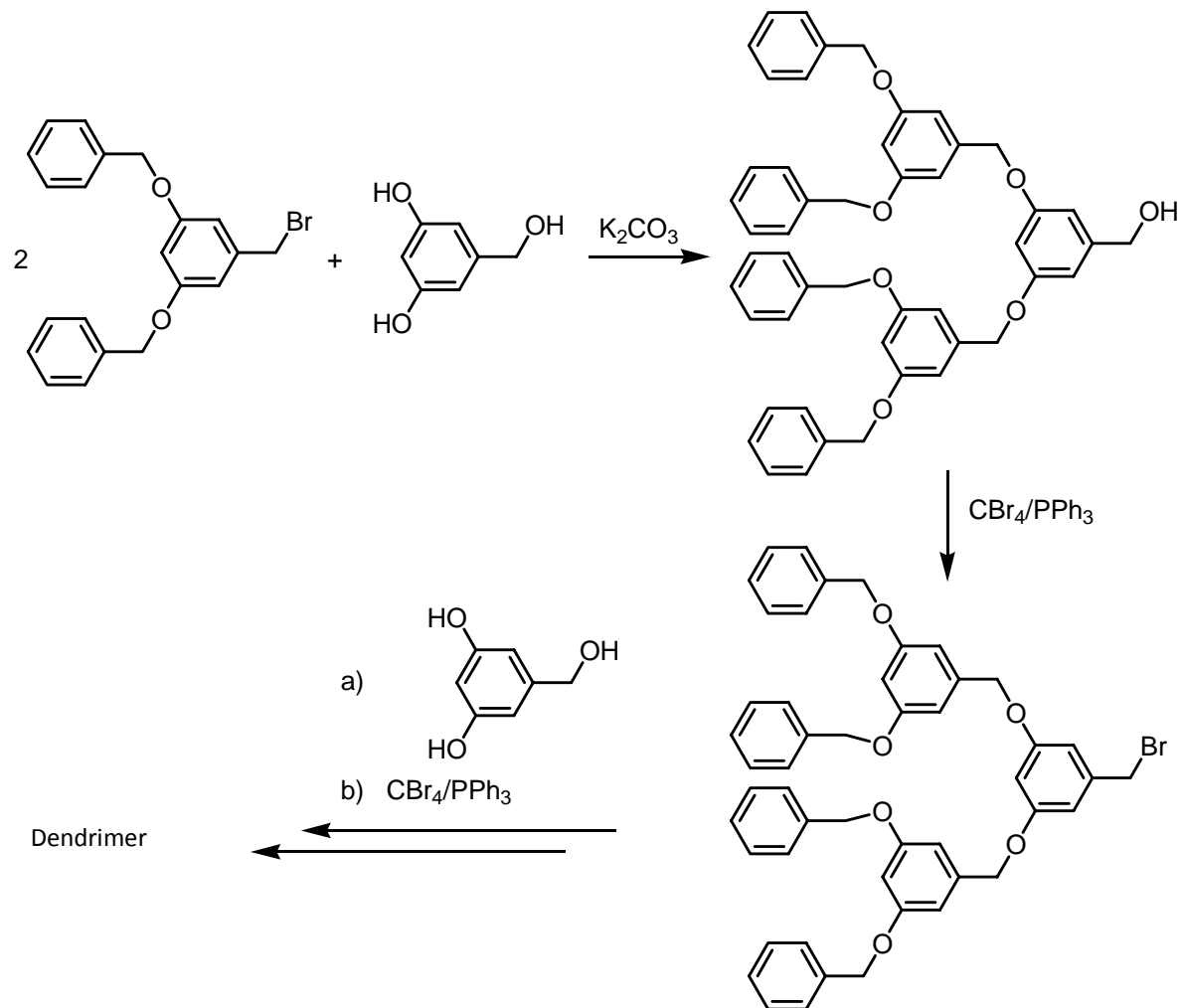


**Abb. 7: Schematischer Aufbau eines Dendrimers.**

Ihre Synthese bedarf jedoch eines enormen Zeitaufwandes, denn sie erfordert eine Aufreinigung nach jedem Syntheseschritt. Da meist jede Generation einzeln aufgebaut wird, kann das sehr langwierig sein. Die Größen, Molmassen und Funktionalitäten können dafür aber perfekt eingestellt werden.

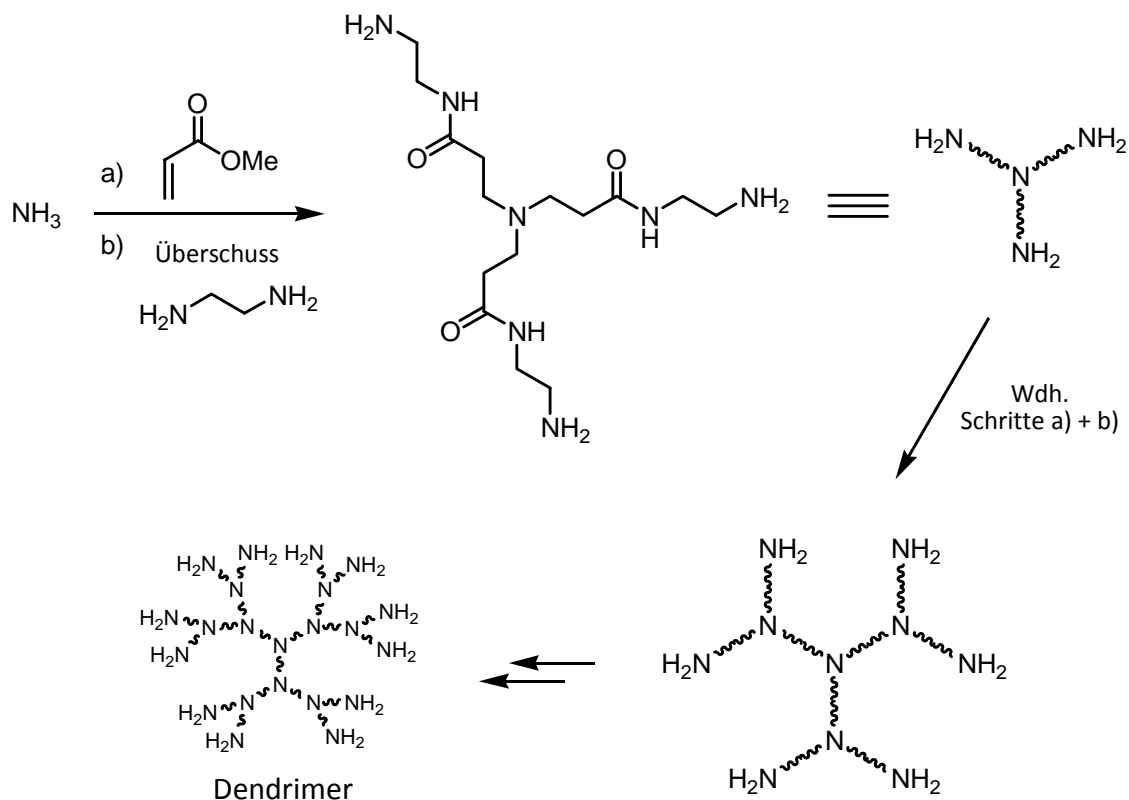
Zur Synthese von Dendrimern gibt es zwei Strategien: die divergente und die konvergente. Der divergente Ansatz baut ausgehend von einem multifunktionellen Kern Generation für Generation die Schalen auf. Für vollständige Umsetzungen ist meist ein großer Überschuss an Reagens nötig. Die Ausbeute jeder einzelnen Bindungsknüpfung muss nahe 100% sein und die Anzahl von Defekten erhöht sich von Generation zu Generation. Vorteil des divergenten Konzeptes ist, dass nicht umgesetztes Monomer leicht abgetrennt werden kann.

Da sich kleinere Dendrons leichter herstellen lassen als ganze Dendrimere, führten Hawker und Fréchet eine konvergente Synthesestrategie ein, bei der zuerst ein Dendron aufgebaut wird (auch Monodendron genannt), welches durch anschließende Kupplung untereinander wächst (Schema 20).<sup>[80]</sup>



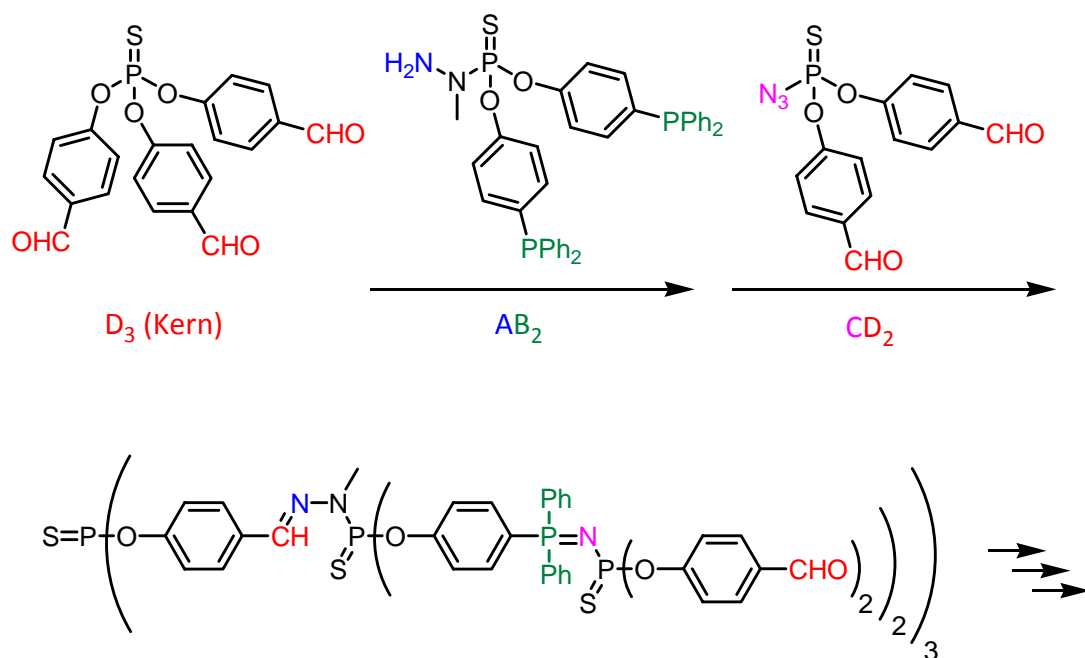
**Schema 20: Konvergente Synthese eines Polyether-Dendrimers nach Hawker und Fréchet.**<sup>[80]</sup>

Problematisch ist bei dieser konvergenten Strategie, dass sich unreaktierte Dendrons mit steigender Größe immer schlechter abtrennen lassen. Auch durch die sterisch anspruchsvollen Kupplungen in späteren Stadien werden vollständige Umsetzungen nur schwer erreicht. Der konvergente Ansatz ist daher eher für Dendrimere niedriger Molmasse geeignet. Hohe Molmassen lassen sich besser mit der divergenten Strategie realisieren, wengleich die Wahrscheinlichkeit für die Umsetzung aller Gruppen der äußeren Sphäre bei zunehmender Generationenzahl merklich abnimmt. Alle kommerziell erhältlichen Dendrimere werden heutzutage divergent hergestellt. Poly(amidoamin) (PAMAM), welches erstmals 1985 von Tomalia dargestellt worden ist, wurde ausgehend von  $NH_3$  über Michael-Addition von abwechselnd Methylacrylat und Ethylendiamin divergent synthetisiert (Schema 21).<sup>[77]</sup> Kommerziell erhältliches PAMAM wird hingegen der Einfachheit halber ausgehend von Ethylendiamin als Kern aufgebaut. Meijer gelang die divergente Synthese von Poly(propylenimin) im größeren Maßstab.<sup>[81]</sup>



Schema 21: Divergente Synthese von PAMAM nach Tomalia.<sup>[77]</sup>

Zur Verkürzung der langen SyntheseprozEDUREN für Dendrimere synthetisierten Caminade und Majoral Phosphor enthaltende G4-Dendrimere in vier statt acht Schritten.<sup>[82]</sup> Sie umgingen die bisher oft nötigen Schützungs-/Entschützungs-schritte und nutzten  $\text{AB}_2$ - und  $\text{CD}_2$ -Monomere, wobei A nur mit D, und B nur mit C reagieren konnte (Schema 22). Zugrunde liegen die Kondensationsreaktion zw.  $\text{NH}_2$  (A) und  $\text{CHO}$  (D) sowie die Staudinger-Reaktion zw. Phosphanen (B) und Aziden (C). Einzige Nebenprodukte waren  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{N}_2$ .



Schema 22: Verkürzte Synthese von Phosphor-haltigen Dendrimeren nach Majoral und Caminade.<sup>[82]</sup>

### 2.1.2. Hochverzweigte Polymere

Hochverzweigte (hvz) Polymere<sup>[83, 84]</sup> erhielten ihren Namen 1988 durch Kim und Webster<sup>[85]</sup> und wurden 1952 von Flory<sup>[86]</sup> theoretisch beschrieben. Sie können als unperfekt aufgebaute Dendrimere verstanden werden. Sie haben eine genauso kugelförmige Gestalt, sind jedoch irregulär und polydispers.

Ein nennenswerter Vorteil von HBP gegenüber Dendrimeren ist die relativ einfache und zeitsparende Synthese, denn sie werden gewöhnlich in Ein-Topf-Reaktionen ohne Schutzgruppenreaktionen und mit wenigen Reinigungsstufen hergestellt. Unterschiedliche Synthesemöglichkeiten werden weiter unten besprochen.

Die Produkte sind folglich heterogener als Dendrimere und die Kontrolle über Molmasse und Verzweigungsgrad ist limitiert. Sie bestehen aus unterschiedlichen strukturellen Einheiten: Dendritische (D), lineare (L) und terminale (T) Einheiten (Abb. 8). Je nach Art der Synthese verbleibt in manchen Fällen eine fokale Gruppe im Kern (Schema 23).

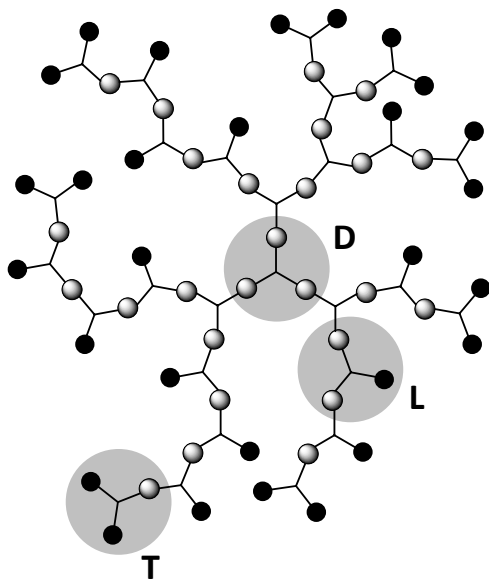


Abb. 8: Dendritische (D), lineare (L) und terminale (T) Einheiten in hochverzweigten Polymeren.

#### Eigenschaften

Hvz Polymere besitzen verschiedene Vorzüge gegenüber linearen Polymeren. Durch ihre hohe Anzahl an Verzweigungen treten weniger Verschlaufungen auf, was im Vergleich zu linearen Analoga die Löslichkeit verbessert sowie die Viskosität herabsetzt.<sup>[33]</sup> Ihre Glastemperatur ( $T_g$ ) ist von der Struktur der Wiederholeinheit, dem Verzweigungsgrad und vor allem von der Art der zahlreichen Endgruppen abhängig. Die sich ergebenden Freiräume innerhalb der hvz Struktur liefern genügend Raum, um geordnete Strukturen auszubilden.

Lederer *et al.* untersuchten die Abhängigkeit des  $T_g$  von den funktionellen Endgruppen sowie dem Verzweigungsgrad.<sup>[87]</sup> Generell haben die Endgruppen aufgrund ihrer hohen Anzahl oft einen großen Einfluss auf resultierende Eigenschaften der hvz Polymere.

Die Effekte der polaren, phenolischen OH-Endgruppen eines hvz Polyesters überlagerten den Einfluss des Verzweigungsgrades und führten so über die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu einem hohen  $T_g$  aufgrund reduzierter Beweglichkeit.<sup>[87]</sup>

Ein ähnlich starker Einfluss der Wasserstoffbrückenbindungen wurde bei hochverzweigten Poly(urea-urethanen) beobachtet.<sup>[88, 89]</sup> Auch eine schlechte Löslichkeit nach Erhitzen über  $T_g$  kann das Resultat solcher Wechselwirkungen und nicht von chemischer Vernetzung sein.<sup>[84]</sup>

Gewöhnlicherweise reduzieren Verzweigungen die Kristallisationsfähigkeit, so dass hochverzweigte Strukturen kaum kristalline Domänen besitzen. Schmaljohann und Voit konnten jedoch durch die Einführung längerer Alkylketten Kristallisation induzieren sowie den  $T_g$  herabsetzen.<sup>[90]</sup> So konnten aus einem ursprünglich spröden aromatischen hVZ Polyester freistehende Filme erhalten werden. Auch in Blends mit linearen Polymeren wurde der Einfluss aromatischer hochverzweigter Polymere untersucht.<sup>[91]</sup> Zhou und Yan geben einen Überblick über supramolekulare Selbstanordnung hochverzweigter Polymere, da dieses Phänomen in der Vergangenheit oft beobachtet wurde.<sup>[92]</sup> An dieser Stelle sei auf das aktuelle Lehrbuch „Hyperbranched Polymers“ von Yan, Gao und Frey verwiesen.<sup>[83]</sup>

### Verzweigungsgrad

Der Verzweigungsgrad hochverzweigter Polymere liegt in der Regel zwischen 0.4 und 0.7. Er beeinflusst Eigenschaften wie die Viskosität maßgeblich. Der Verzweigungsgrad (DB, *degree of branching*) spiegelt definitionsgemäß das Verhältnis von terminalen, linearen und dendritischen Einheiten wieder. Verzweigungen als solche wurden erstmals 1952 durch Flory theoretisch beschrieben.<sup>[86]</sup> Er definierte den Verzweigungskoeffizienten  $\alpha$  bei  $AB_2$ -basierten Polymeren als Funktion der Umsetzung von A-Funktionalitäten. Der Verzweigungsgrad (DB) wurde erstmals 1990 von Fréchet und Hawker<sup>[93]</sup> festgelegt mit:

$$DB_{\text{Fréchet}} = (T+D) / (T+L+D).$$

Das Verhältnis von T, L und D wird dafür meist durch Magnetresonanzspektroskopie bestimmt.

Für hochverzweigte  $AB_2$ -basierte Polymere gilt  $T = D+1$ . Diese Definition würde bedeuten, dass auch für lineare Polymere  $DB > 0$  wäre. Trotzdem ist diese Gleichung eine gute Näherung für hochmolekulare Polymere. Um die Überbestimmung des DB für kleine Polymere zu umgehen, entwickelte Frey<sup>[94]</sup> 1997 eine zutreffendere Gleichung:

$$DB_{\text{Frey}} = 2D / (2D+L).$$

Bei hohen Molmassen sind die DB beider Ansätze gleich. Sowohl Freys als auch Fréchets Definition vernachlässigen sterische Einschränkungen, Effekte des ausgeschlossenen Volumens sowie Ringschlüsse durch fokale Gruppen.

Für ideale, statistische Polymere aus  $AB_2$ -Monomeren gilt  $D:L:T = 1:2:1$  und es ergibt sich ein DB von 0.5, für  $AB_3$ -basierte Polymere dagegen 0.44 unter Annahme gleicher Reaktivität aller B-Funktionen, Ausschluss von Vernetzung sowie Abwesenheit von Nebenreaktionen. Ein  $DB < 0.5$  lässt sich durch Copolymerisation von  $AB_2$ - mit linearen AB-Monomeren realisieren.<sup>[95]</sup>  $DB > 0.5$  kann man auf drei Wegen erhalten:

- Methode der langsamen Monomerzugabe,
- Erzeugen höherer Reaktivität der L-Einheiten gegenüber den T-Einheiten und
- Polymerisation vorgefertigter Dendrons (makromolekularer Syntheseansatz).

Kommt es bei  $AB_2$ -basierten Polymeren durch langsame Monomerzugabe zu Pseudokettenwachstum, ist unter idealen Bedingungen die Wahrscheinlichkeit für L nur halb so groß und es ergibt sich  $D:L:T = 1:1:1$ . Der DB liegt damit bei maximal 0.67.<sup>[95, 96]</sup> Am Beispiel eines hochverzweigten Polyurethans aus Toluoldiisocyanat und Diethanolamin konnten z.B. Abdelrehim und Voit einen  $DB > 0.65$  erreichen.<sup>[88]</sup>

Ganz anders bestimmt Hawker den Verzweigungsgrad.<sup>[97]</sup> Phenolische Endgruppen eines hochverzweigten Polyesters wurden methyliert. Nach Spaltung des Polymers durch KOH in seine Monomerbausteine wurden di-, mono- und unmethylierte Monomere isoliert. Dimethyliertes Monomer resultiert dabei aus terminalen Einheiten (T), monomethyliertes aus linearen (L) und unmethyliertes aus dendritischen (D).

## Synthesemöglichkeiten

Die wichtigsten Synthesetechniken und ihre Entwickler lassen sich wie folgt unterteilen:<sup>[98]</sup>

### **Single Monomer Methode (SMM)**

Polykondensation von  $AB_x$

*Self condensing vinyl polymerization* - SCVP (Fréchet, 1995)<sup>[78]</sup>

*Self condensing ring opening polymerization* - SCROP (Saegusa, 1992)<sup>[99]</sup>

Protonen-Transfer Polymerisation (Fréchet, 1999)<sup>[100]</sup>

### **Double Monomer Methode (DMM)**

$A_2+B_3$  (Kakimoto, 1999),<sup>[101]</sup> (Fréchet, 1999)<sup>[102]</sup>

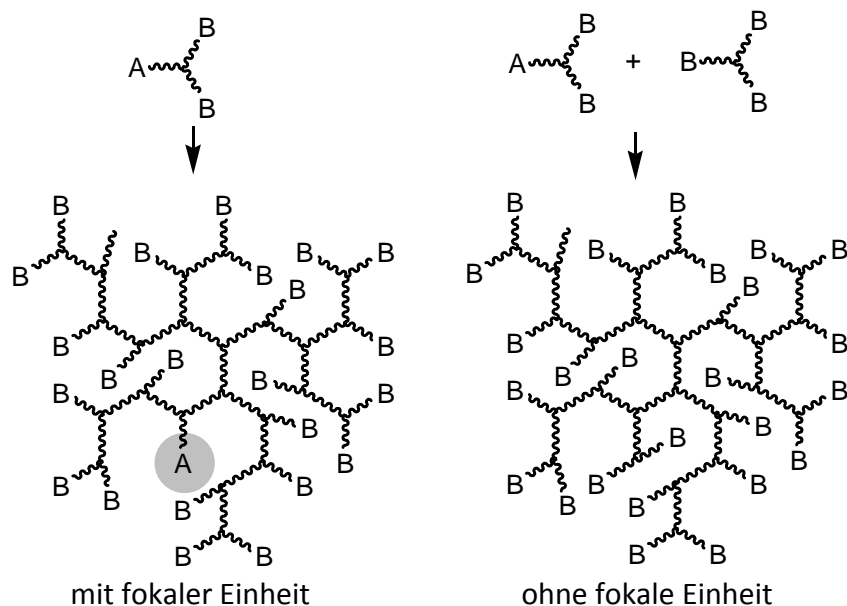
$A_2+B_2+BB_2'$

$A_2+BB_2'$

Eine alternative Unterteilung schlägt Hayes vor, die hier jedoch nicht aufgeführt wird.<sup>[103]</sup>

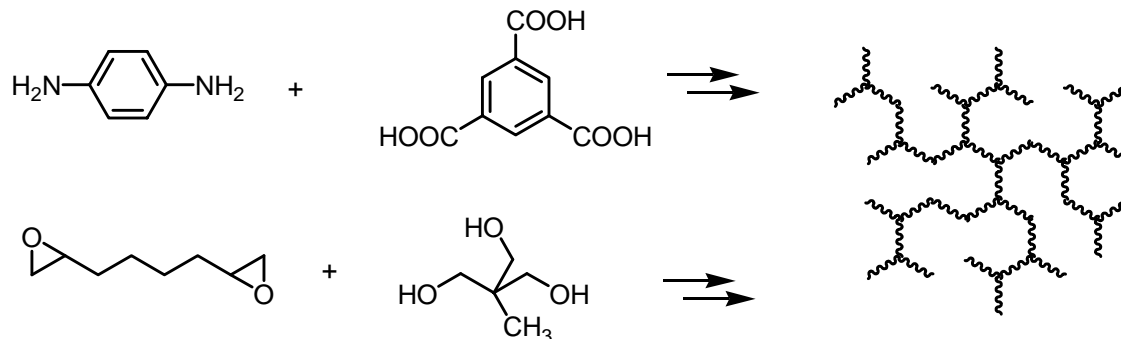
Am häufigsten werden hochverzweigte Polymere über eine Polykondensation von  $AB_x$ -Monomeren mit einem Katalysator hergestellt. Durch Zugabe eines Kerns  $B_y$  verläuft die Reaktion mit höherer Kontrolle, die Polydispersität wird verringert und die Molmassen lassen sich besser einstellen. Bei der Polykondensation von  $AB_2$ -Monomeren verbleibt eine unreaktierte, fokale Einheit im Polymer, die je nach Größe des Moleküls zur weiteren Funktionalisierung genutzt werden kann (Schema 23). Bei Synthesen aus  $A_2 + B_3$  oder  $AB_2 + B_3$  gibt es dagegen keine fokale Einheit.<sup>[104]</sup>

Für die erfolgreiche Synthese hochverzweigter Polymere bestehen allerdings bestimmte Anforderungen: A muss selektiv ohne Nebenreaktionen mit B reagieren, bei  $AB_2$  müssen alle B-Funktionen gleiche Reaktivität besitzen und es sollten keine Nebenreaktionen wie intramolekulare Zyklisierung stattfinden. Die SCVP (siehe Kapitel 2.1.2.1) ist ebenfalls zum Aufbau hochverzweigter Strukturen geeignet, indem nach Aktivierung eines AB-Inimers ein quasi- $AB_2$ -Monomer gebildet wird, welches dann analog der  $AB_2$ -Polykondensation reagiert. Das Inimer trägt eine Doppelbindung für späteres Kettenwachstum und eine Initiatorgruppe für Stufenwachstum (Addition an Doppelbindung). Aufgrund der unterschiedlichen Reaktivität dieser Gruppen kann der Verzweigungsgrad von 50% abweichen. Die SCROP (*self condensing ring opening polymerization*) trägt anstelle der Doppelbindung einen Heterozyklus. Um die Synthesen kontrollierter zu gestalten, wurden in der Vergangenheit weitere Anstrengungen unternommen.<sup>[105]</sup> Die Methode der „langsamen Monomerzugabe“ beispielsweise erzeugt ein Pseudo-Kettenwachstum resultierend aus der geringen Monomerkonzentration, wobei nun Reaktionen des Monomers mit wachsenden Ketten bevorzugt stattfinden. Reaktionen der Monomere untereinander werden so unterdrückt.



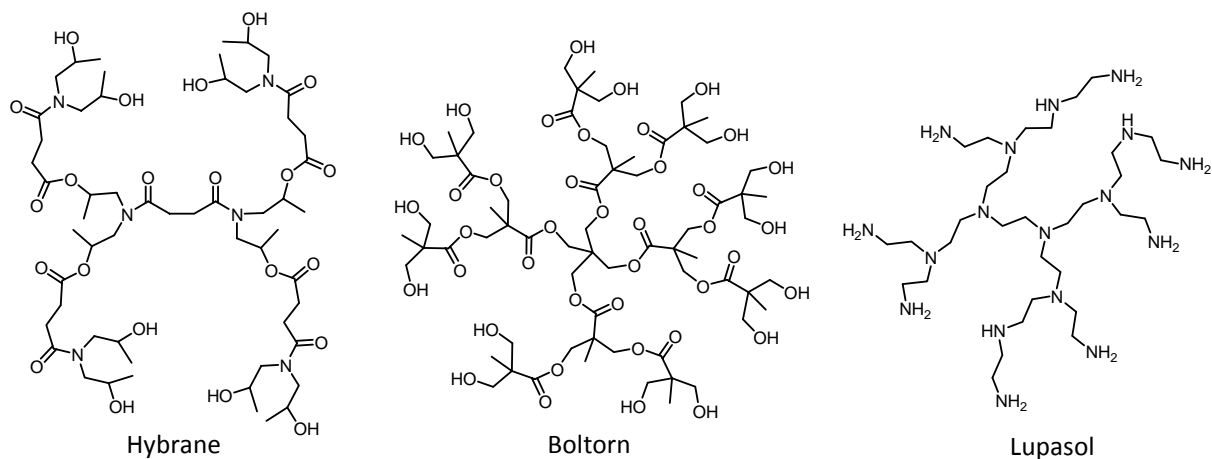
Schema 23: Polykondensation von  $AB_2$  (links) bzw.  $AB_2 + B_3$  (rechts).

In Schema 24 sind als  $A_2+B_3$ -Varianten die Synthese eines hochverzweigten Polymers aus einem Diamin und Benzol-1,3,5-tricarbonsäure von Kakimoto (1999)<sup>[101]</sup> oder aus einem aliphatischen Diepoxid und 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)ethan von Fréchet (1999)<sup>[102]</sup> dargestellt. Auch hochverzweigte Polyphenylene konnten über  $A_2+B_3$  sowie  $AB_2+AB$  Monomere hergestellt werden.<sup>[106]</sup>



Schema 24: Synthesen hochverzweigter Polymere ( $A_2 + B_3$ ) von Kakimoto<sup>[101]</sup> (oben) und Fréchet<sup>[102]</sup> (unten).

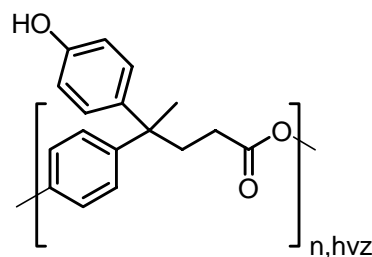
Aufgrund der Eignung für Polymerisationen im großen Maßstab haben sich einige hochverzweigte Polymere bis zur Produktion durchgesetzt. Drei kommerzialisierte aliphatische Produkte sind der Polyester Boltorn, das Poly(esteramid) Hybrane und das Poly(ethylenimin) Lupasol (Abb. 9).<sup>[107]</sup> Sie finden Anwendung in Harzen und UV-härtenden Beschichtungen sowie Papierbeschichtungen.<sup>[108]</sup>



**Abb. 9: Kommerzialisierte hochverzweigte Polymere.**

### Ringschlüsse

Nebenreaktionen, die häufig bei der Synthese auftreten können, sind Ringschlüsse. Sie wurden erstmalig durch Percec *et al.*<sup>[109]</sup> beobachtet. Hawker untersuchte Ringschlüsse an einem hochverzweigten Polyester (Abb. 10), wobei der Verbleib der fokalen Säuregruppe durch <sup>13</sup>C-Markierung verfolgt wurde.<sup>[110]</sup> Ein Ringschluss würde zum Verlust der fokalen Einheit führen, der aber nur zu <5% stattfand. Dagegen fand man einen hohen Anteil an Zyklen in hochverzweigter Poly[2,2-bis(hydroxymethyl)propansäure].<sup>[111]</sup>



**Abb. 10: Hochverzweigter aromatisch/aliphatischer Polyester mit phenolischen Endgruppen.**

### Anwendungen

Die Anwendungsgebiete hochverzweigter Polymere (HBP) sind vielfältig.<sup>[112]</sup> Sie können verwendet werden als Sensoren, in Beschichtungen, in der Nanotechnologie, in optischen und elektronischen Materialien, als Rheologiemodifizierer in Blends, als hochverzweigte Quervernetzer in Harzen, als Haftvermittler, als *drug carrier* oder *nanocontainer* zur gezielten Wirkstofffreisetzung.<sup>[112]</sup> HBP sind gute Präkursoren für die Selbstanordnung in Lösung oder an Grenzflächen. Besonders von kommerziellem Interesse ist die Anwendung als Reaktivkomponente zur Schlagzähigkeitsverbesserung in Coatings oder Harzen oder der Einsatz als Additiv in linearen Polymeren, um die Verarbeitungseigenschaften zu modifizieren. Durch ihr spezielles Rheologieverhalten verbessern sie den Fluss. Sie reflektieren das Verhalten Newtonscher Flüssigkeiten aufgrund ihres Verzweigungsgrades und den damit verbundenen, wenigen Verschlaufungen. Fluor- und Alkyl-enhaltende hvz Polymere können zur Einstellung von Oberflächeneigenschaften dienen. Ein weiteres interessantes Anwendungsfeld, das ideal für hvz Polyesterole zu sein scheint, sind PUR-Schaum-Formulierungen.<sup>[83]</sup>

Voit und Di Gianni untersuchten hochverzweigte Polymere im Sol-Gel-Prozess zum Aufbau nanoskaliger Polymer/TiO<sub>2</sub>-Hybride.<sup>[113]</sup> Kim und Webster stellten Blends aus hoch-



verzweigtem Polyphenylen und linearem PS her.<sup>[33]</sup> Aufgrund der Aryl-Aryl-Wechselwirkungen wurde durch den Polyphenylen-Anteil die thermische Stabilität erhöht.

Inzwischen gibt es viele Übersichtsartikel zum Thema hochverzweigte Polymere<sup>[84, 103, 105, 114]</sup> sowie ein erst kürzlich erschienenenes Buch,<sup>[83]</sup> die alle detaillierte Einblicke geben.

### 2.1.2.1 SCVP

Die SCVP (*self condensing vinyl polymerization*), eine Hybridvariante aus klassischer Polykondensation und Vinylpolymerisation, wurde 1995 von Fréchet zum Aufbau hochverzweigter Polymere aus 3-(1-Chloroethyl)-ethenylbenzol entwickelt (Abb. 11).<sup>[78]</sup>

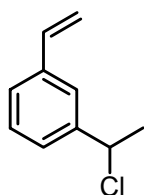
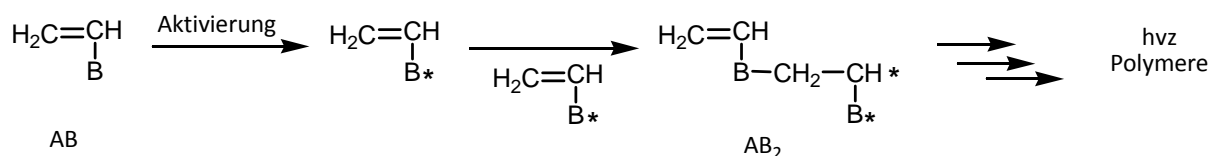


Abb. 11: Typisches SCVP-Inimer.

AB-Monomere tragen neben Doppelbindungen, die *via* Kettenwachstum polymerisieren können, auch Initiatorgruppen, die über Stufenwachstum reagieren. Diese Monomere werden Inimere (*Initiator + Monomer*) genannt und können als latente AB<sub>2</sub>-Monomere angesehen werden. Mechanistisch wird durch einen externen Stimulus (z.B. eine Lewis-Säure) die B-Funktion aktiviert (Schema 25). Die aktivierte Initiatorfunktion B\* kann ein freies Radikal, ein Carbokation oder Carbanion sein. Danach entsteht durch Reaktion mit der Doppelbindung eines Monomers ein zweiter reaktiver Kohlenstoff. Die fokale Doppelbindung des initiierenden Monomers bleibt bestehen. Die aktivierte Initiatorfunktion sowie das neu entstandene Propagierungszentrum haben ungefähr gleiche Reaktivität. Somit wurde das AB-Monomer in ein AB<sub>2</sub>-artiges Monomer umgewandelt, welches nun hochverzweigte Strukturen aufbauen kann.



Schema 25: Prinzip der SCVP.<sup>[78]</sup>

Die SCVP ist damit eine Möglichkeit, hvz Polymere in einer Ein-Topf-Reaktion herzustellen. Durch die Unterschiede zwischen den Reaktivitäten der Vinyleinheit (für Kettenwachstum) und der Initiatorfunktion (für Stufenwachstum) kann der DB erheblich von 50% abweichen. Ein großer Vorteil der SCVP liegt darin, dass damit das Konzept der hvz Polymere auch auf Vinylpolymere und somit auf Kettenwachstumsreaktionen ausgeweitet werden konnte.<sup>[84]</sup>

### 2.1.3. Dendrigrafts

Dendrigrafts werden auch *comb-burst* Polymere, baumartige Pfropf-copolymere (*arborescent graft polymers*) oder *hyper-macs* genannt. Sie sind Hybride aus hochverzweigten und linearen Polymeren. Ein Dendrigraft kann man sich vorstellen wie ein hochverzweigtes Polymer, dessen Verzweigungspunkte weiter auseinander liegen und nicht durch wenige chemische Bindungen, sondern vielmehr durch lineare Polymerketten voneinander getrennt werden (Abb. 12). Sie sind folglich durch höhere Flexibilität geprägt.

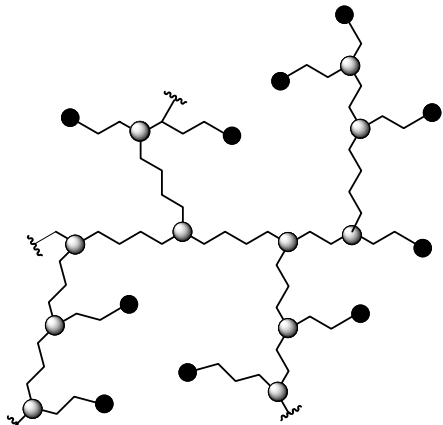
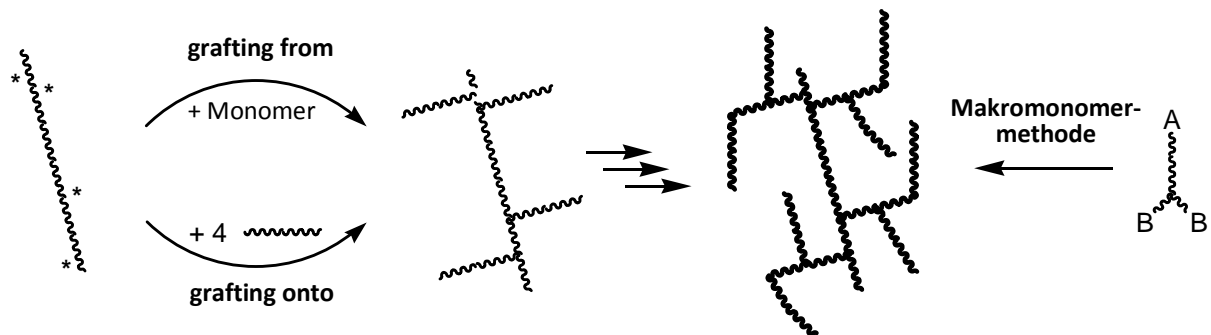


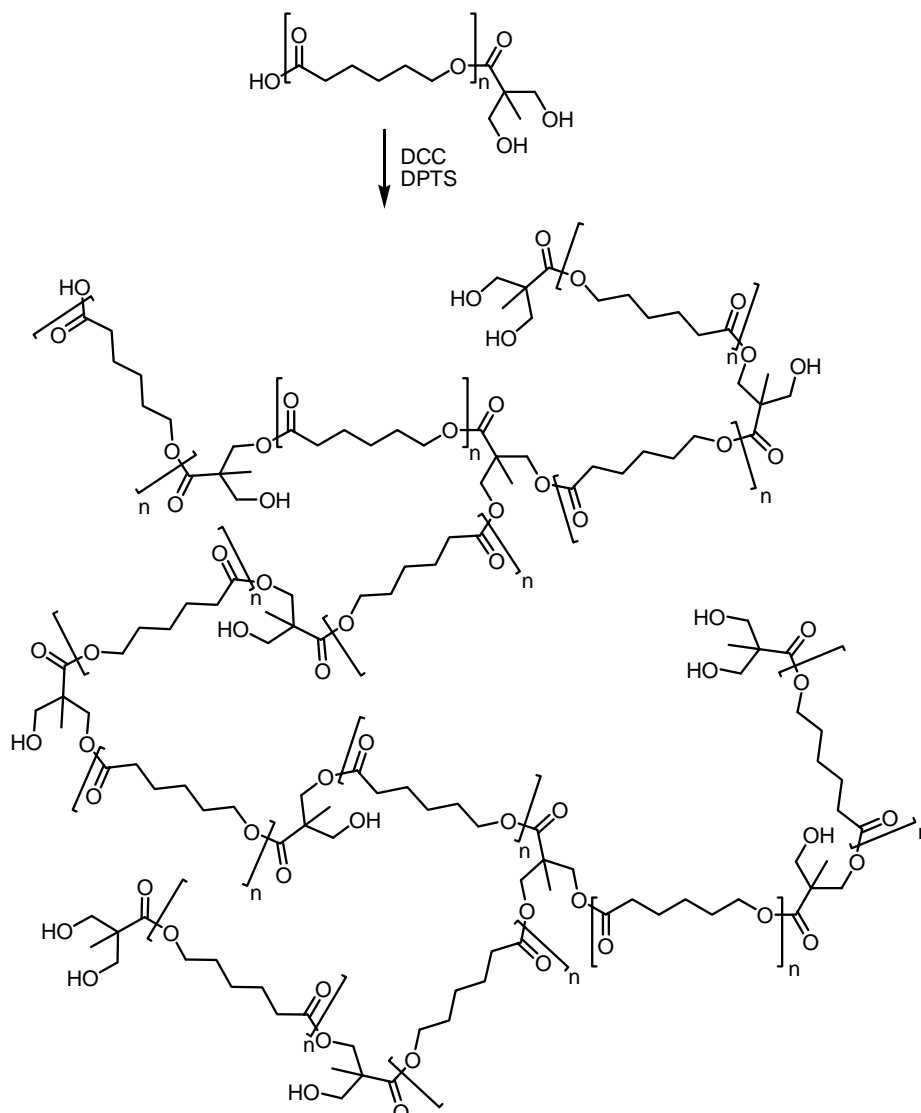
Abb. 12: Schematische Struktur eines Dendrigrift-Polymeren.

Dendrigrifts lassen sich über drei oft verwendete Synthesestrategien darstellen: *grafting from*, *grafting onto* und die Makromonomermethode (Schema 26).<sup>[84]</sup>



Schema 26: Synthesestrategien: *grafting from*, *grafting onto* und Makromonomer-Methode.

*Grafting from* und *grafting onto* beruhen darauf, dass Monomere (*grafting from*) oder fertige Polymere (*grafting onto*) an die reaktiven Zentren eines vorgegebenen Polymeren (hier linear) heranpolymerisiert werden. Polymerisieren Oligomere, die reaktive Gruppen tragen, spricht man von der Makromonomer-Methode. Schema 27 zeigt die Synthese eines Dendrigrifts nach Hedrick anhand der Makromonomer-Methode.<sup>[115]</sup> Ein über ringöffnende Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton hergestelltes  $AB_2$ -Makromonomer polykondensiert dabei zu einem fertigen Dendrigrift.



Schema 27: Synthese eines Dendrigrafts nach der Makromonomer-Methode von Hedrick *et al.*<sup>[115]</sup>

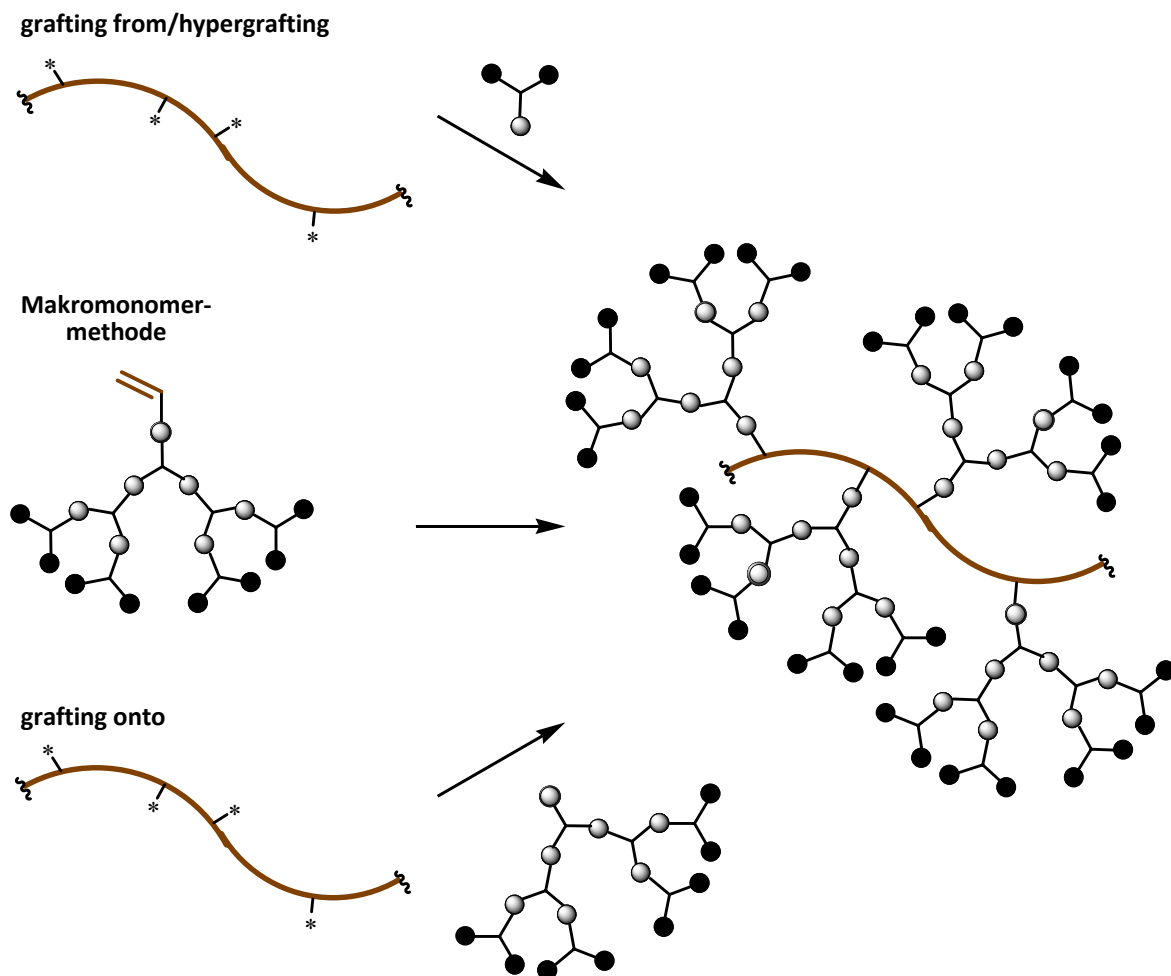
#### 2.1.4. Dendronisierte Polymere

Dendronisierte Polymere (*dendronized polymers*)<sup>[116, 117]</sup> sind ebenfalls Hybride aus linearen und verzweigten Polymerarchitekturen. Sie bestehen aus einem linearen Rückgrat, welches mit Dendrons bestückt ist. Man kann sie sich als Bürsten-Polymere (Pfropf-Copolymer) vorstellen, die jedoch anstelle von linearen Borsten mit Dendrons ausgestattet sind. Ihre Form variiert in Abhängigkeit von der Dichte der Dendrons sowie deren Form und Generationenzahl. Ihr Aufbau führt in der Regel zur Dehnung des Polymerrückgrats und zum Verlassen der kugelförmigen Konformation. Sie weisen damit ein höheres Längenverhältnis (*aspect ratio*) im Vergleich zu kugelförmigen Polymeren auf. Man nimmt an, dass sie interessante Eigenschaften besitzen, da ihre Dimension der, verschiedener biologischer Gebilde wie zum Beispiel dem Mosaikvirus ähnelt (ca. 400 nm Länge, bis 6 nm Durchmesser).<sup>[74]</sup>

Die Synthesekonzepte sind analog denen der Dendrigrafts, jedoch mit verschiedenen Ausgangsverbindungen (Schema 28). Es gibt die Möglichkeit, dendronisierte Polymere über *grafting from* (auch *hypergrafting* genannt) ausgehend von einem linearen Polymer aufzubauen. Die Makromonomermethode sieht vor, Dendrons, welche eine polymerisierbare Gruppe tragen, linear zu polymerisieren und so das Rückgrat zu generieren. Im Polymer trägt dann jede Wiederholeinheit ein Dendron. Mit steigender Anzahl der

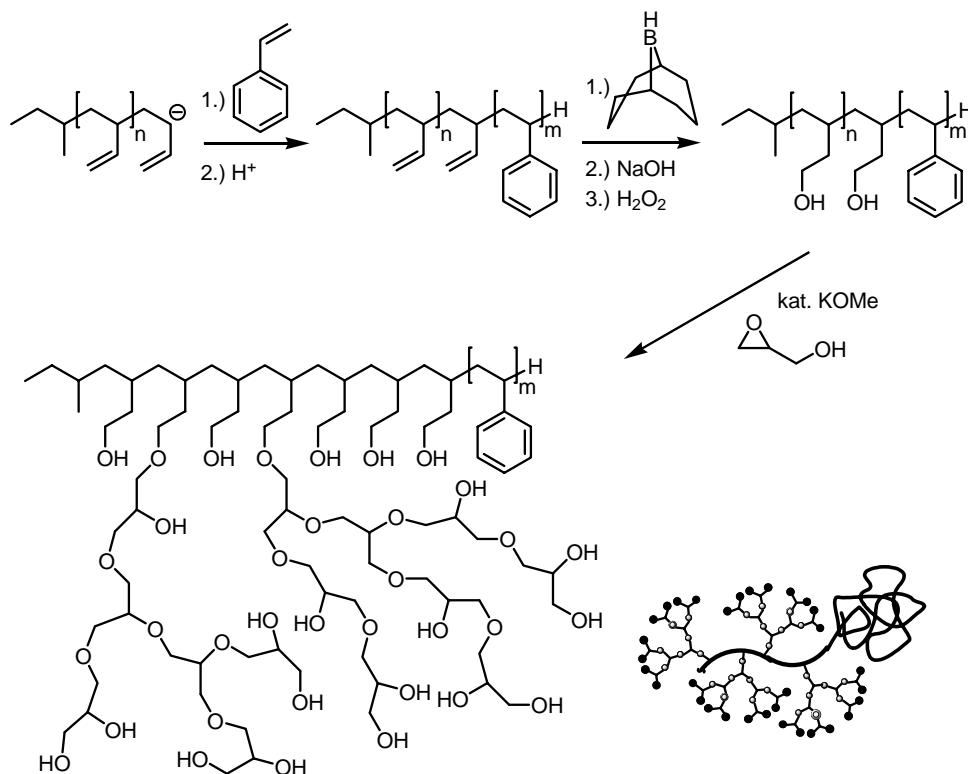
Generationen des Dendrons wird das lineare Rückgrat, welches sich bilden soll, mehr und mehr abgeschirmt, so dass u.U. keine Polymerisation mehr möglich ist. Nach aktuellem Wissensstand wurden bis jetzt nur dendronisierte Polymere bis zur 4. Generation hergestellt. Ein G5-Dendron konnte 2008 von Schlüter lediglich oligomerisiert werden.<sup>[118]</sup> Spacer könnten Abhilfe schaffen, aber auch durch die höhere Flexibilität dazu führen, dass sich nicht mehr stäbchen- sondern kugelförmige Architekturen bilden.<sup>[74]</sup> Eine dritte Synthesevariante ist *grafting onto*, bei der vorgefertigte Dendrons an reaktive Zentren eines linearen Polymers angepfropft werden.

Zur Darstellung dendronisierter Polymere kommen zahlreiche kontrollierte Polymerisationstechniken wie u.a. ATRP, ROMBP, RAFT oder Click-Chemie<sup>[74]</sup> zum Einsatz.



Schema 28: Synthesestrategien: *grafting from*, Makromonomer-Methode und *grafting onto*.<sup>[74]</sup>

Ein Beispiel soll die Synthese eines dendronisierten Polymers über den *grafting from*-Ansatz von Frey *et al.* darstellen (Schema 29).<sup>[119]</sup> Er erhielt durch Hydroborierung eines linearen Polybutadiens ein reaktives Rückgrat, von welchem nach partieller Deprotonierung ausgehend Glycidol durch langsame Monomerzugabe heranpolymerisiert werden konnte (*hypergrafting*).



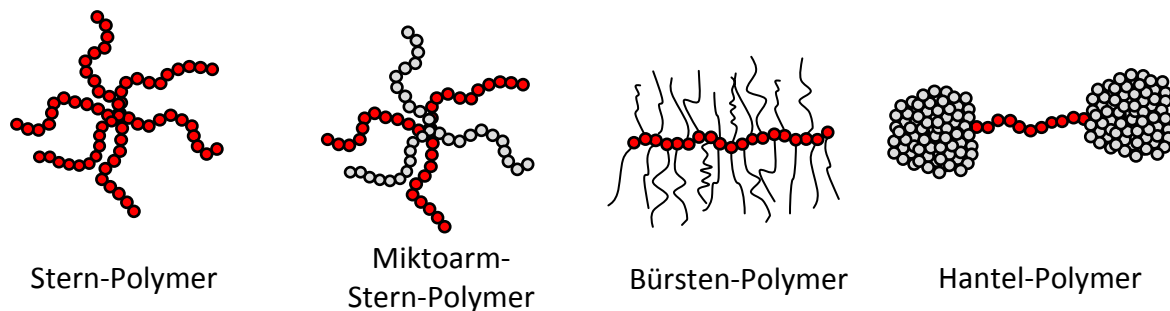
Schema 29: Synthese eines dendronisierten Polymers über den *grafting from*-Ansatz nach Frey.<sup>[119]</sup>

## 2.2. Spezielle Polymerarchitekturen

Inzwischen gibt es eine Fülle unterschiedlicher Architekturen, die durch Kombination mehrerer Polymere gebildet werden können. Stern-, Mikroarm-, Bürsten- und Hantelpolymere als vier Vertreter sind in Abb. 13 dargestellt. Stern-Polymere bestehen aus mehreren linearen Polymerketten (Arme), die über einen multifunktionellen Kern miteinander verknüpft sind. Mikroarm-Polymere<sup>[120]</sup> sind diesen sehr ähnlich und gehören zur Klasse der Stern-Polymere. Sie unterscheiden sich nur darin, dass nicht alle Arme chemisch gleich sind. Am häufigsten sind Mikroarm-Polymere mit 2-3 unterschiedlichen Typen von Armen. Bezüglich einer möglichen Anwendung zur kontrollierten Wirkstofffreigabe (als *drug release agent*) zeichnen sich unimolekulare, Sternpolymerbasierte Mizellen im Vergleich zu Mizellen, die sich aus amphiphilen Molekülen geformt haben, durch eine höhere Stabilität aus.<sup>[72]</sup>

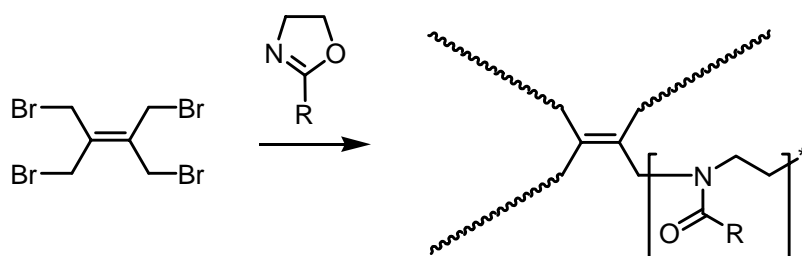
Das in Abb. 13 dargestellte Bürstenpolymer besteht aus einem linearen Rückgrat, an das andere lineare Polymere gepfropft wurden. Hantelpolymere besitzen ein lineares Rückgrat, an dessen Enden sich hochverzweigte bzw. kollabierte lineare Polymere befinden.

Alle diese drei Architekturen (Stern-, Bürsten- und Hantel-Polymere) lassen sich über zwei verbreitete Syntheseansätze herstellen: *grafting from* (Kettenwachstum, ausgehend von einem multifunktionellen Kern bzw. einem linearen Polymer) und *grafting onto* (Bindungsknüpfung zwischen vorgefertigten Polymeren und einem multifunktionellen Kern bzw. einem linearen Polymer). Im Falle der Stern- sowie Mikroarm-Polymere nennt man die erste Methode besser *core first*- und die zweite *arm first*-Methode. Ein Nachteil der *arm first*-Methode ist, dass unreaktierte lineare Polymere kaum oder nur schwer abgetrennt werden können.<sup>[121]</sup>



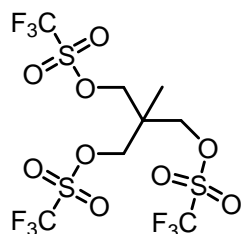
**Abb. 13: Spezielle Polymerarchitekturen.**

Sternpolymere können über verschiedene kontrollierte Polymerisationsarten hergestellt werden. Kobayashi *et al.* haben beispielsweise Sterne über den *core first*-Ansatz aus einem tetrafunktionalen Initiator Kern und Polyoxazolinen hergestellt (Schema 30).<sup>[122]</sup>



**Schema 30: Sternpolymer via *core first*-Ansatz laut Kobayashi.**<sup>[122]</sup>

Ungewöhnlichere multifunktionelle Initiatoren für Polyoxazolin-Sternpolymere waren Pluritriflat-Initiatoren (Abb. 14), die erstmals 2008 von Jordan eingesetzt wurden.<sup>[123]</sup> Eine Kombination von *core first* und *grafting onto* nutzte Matyjaszewski, in dem er nach Synthese eines Sternpolymers die daran befindlichen Arme mit vorgefertigten, linearen Polymeren durch Pfropfung verlängerte.<sup>[124]</sup>



**Abb. 14: Pluritriflat-Initiator für die Synthese von Polyoxazolin-Sternpolymeren.**<sup>[123]</sup>

Mikroarm-Sternpolymere stellten u.a. Hedrick und Miller ausgehend von einem trifunktionellen Kern mit ATRP von PMMA und anschließender SCROP von Lactamen dar.<sup>[125]</sup>

Hantelpolymere wurden u.a. von Kricheldorf und Stukenbrock ausgehend von linearem Oligo(etherketon) aufgebaut, welches an den Enden jeweils mit hochverzweigtem Poly(3,5-dihydroxybenzoat) ausgestattet wurde.<sup>[126]</sup> Ein reines Diblockcopolymer aus hochverzweigtem Poly(phenylsulfid) und linearem Poly(THF) synthetisierten Pan und Zhu.<sup>[127]</sup>

Ein Bürstenpolymer aus einem linearen Polymethacrylat-Rückgrat und linearen PS-Borsten, das sogar mittels AFM visualisiert werden konnte, wurde von Matyjaszewski und Möller über ATRP hergestellt.<sup>[128]</sup> Für den genutzten Makromonomer-Ansatz diente der in Abb. 15 dargestellte ATRP-Makroinitiator. Für ein anderes Bürstenpolymer nutzte Jordan anionisch polymerisiertes Poly(vinylloxazolin) als Hauptkette, an das kationisch polymerisiertes Poly(*i*-Propyloxazolin) grafted wurde (Schema 31).<sup>[65]</sup>

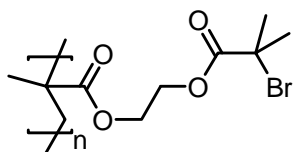
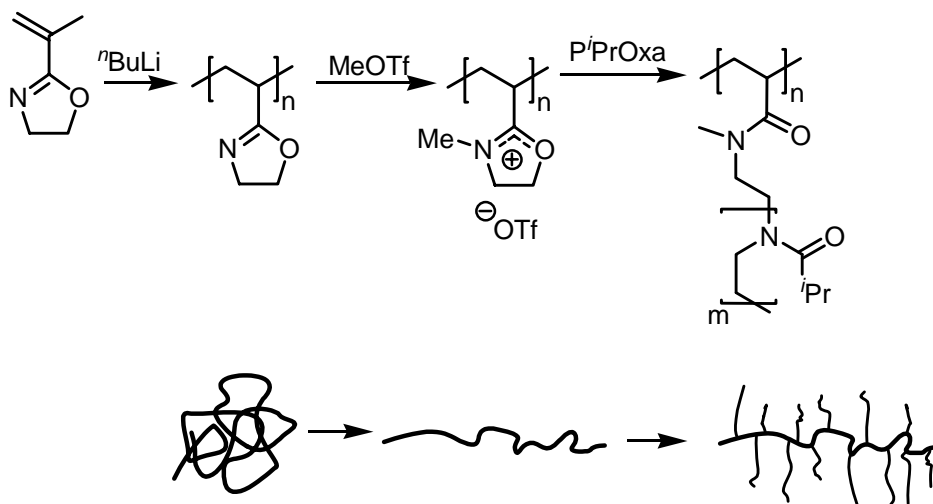


Abb. 15: ATRP-Makroinitiator für ein Bürstenpolymer nach Matyjaszewski.<sup>[128]</sup>

Thermoresponsive Graft-Blockcopolymer (Bürstenpolymer), die ein ausgeprägtes LCST-Verhalten zeigen, konnten von Rueda und Voit durch *grafting from* von PEtOxa an lineares PNIPAAm-*co*-PVBC synthetisiert werden.<sup>[39]</sup> Sternpolymere, deren PAN-Arme eine gewisse Steifigkeit aufweisen, wurden von Voit und Pitto dargestellt und untersucht.<sup>[129]</sup>



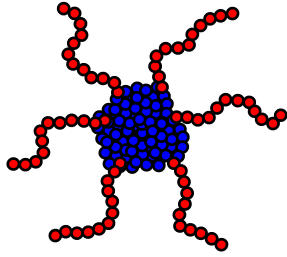
Schema 31: Bürstenpolymer nach Jordan.<sup>[65]</sup>

### 2.2.1. Hyperstern-Polymere (HSP)

Als Hyperstern-Polymere (HSP)<sup>[130]</sup> oder auch Hyperstern-Polymerbürsten (HPB)<sup>[83]</sup> werden Sternpolymere bezeichnet, die anstelle eines niedermolekularen Kerns einen hochverzweigten Kern besitzen (Abb. 16). Sie sind damit Hybride aus linearen Polymeren (als Arme) und hochverzweigten Strukturen (als Kern).

Sie lassen sich analog wie Sternpolymere über den *core first*- und den *arm first*-Ansatz darstellen. Bei dem *core first*-Ansatz wird zuerst der Kern aufgebaut, an den entweder über *grafting from* oder über *grafting onto* lineare Arme angepfropft werden. Die *arm first*-Methode basiert dagegen auf der Vernetzung der Endgruppen eines linearen Polymers durch Zugabe kleiner Mengen eines di- oder multifunktionellen Vernetzers. Aufgrund ihrer einfachen Durchführbarkeit ist technisch eher die *arm first*-Methode interessant.<sup>[131-133]</sup> Die hohe Präzision, mit der solche speziellen Polymerarchitekturen aufgebaut werden sollen, macht aus wissenschaftlicher Sicht dagegen den *core first*-Ansatz interessanter. Auf ihn soll im Folgenden vorrangig eingegangen werden.

Bezüglich der *core first*-Variante, ausgehend von einem hvz Makroinitiator, besteht oft das Problem, dass die Reaktivitäten der funktionellen Gruppen in dem hvz Kern sehr unterschiedlich sind. Gruppen an der äußeren Sphäre sind leichter zu erreichen als Gruppen im Inneren. Je nach Umgebung können die Arme vom Kern wegzeigen oder bei schlechter Löslichkeit eine Schale um den Kern bilden.



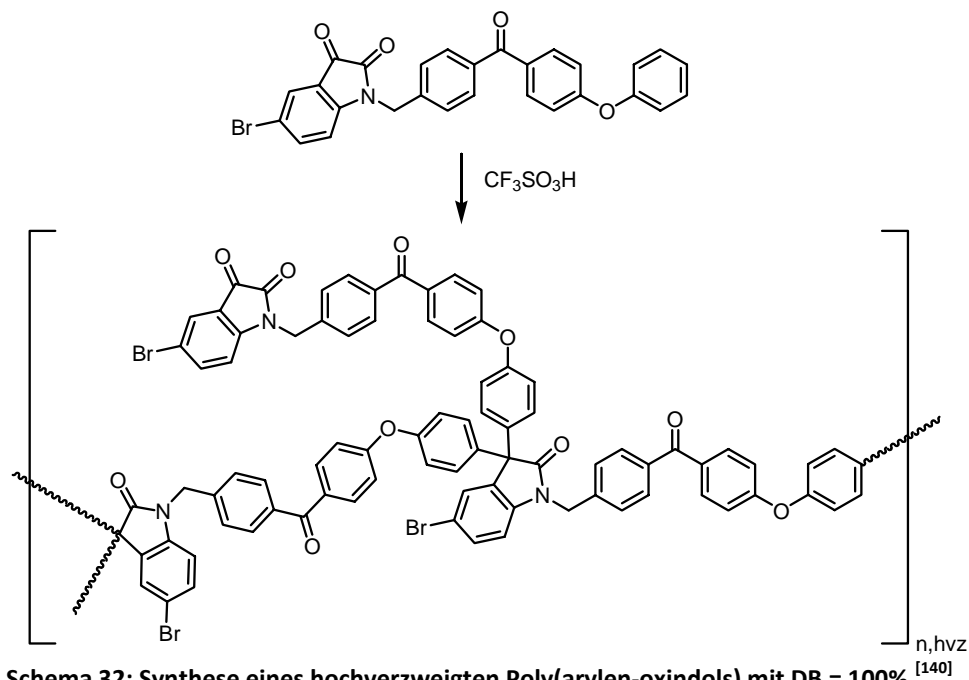
**Abb. 16: Schematische Darstellung eines Hyperstern-Polymeren (HSP).**

Aufgrund der Verbindung von hvz Kernen mit linearen Armen besitzen HSPs einige Vorteile gegenüber hochverzweigten Polymeren. Durch höhere Molmassen haben sie oft partikelähnlichen Charakter. Ihre großen Hohlräume innerhalb des Moleküls bieten genügend Raum, um geordnete Strukturen auszubilden. Ihre Multiarm-Struktur ermöglicht durch starke multivalente Wechselwirkungen die Ausbildung ultrastabiler Strukturen. Viele interessante Eigenschaften wie z.B. Hydrophilie und Schaltbarkeit lassen sich über die polaren linearen Arme einstellen. Als mögliche Additive in Lacken und Beschichtungen können HSPs beispielsweise für eine Verbesserung der Schlagzähigkeit eingesetzt werden. Stabilisierte *core-shell*-Strukturen mit responsivem Verhalten eignen sich als Nanokapseln für kontrollierten Transport und die Abgabe biologisch aktiver Spezies.<sup>[134]</sup> Durch einen externen Stimulus wie pH- oder Temperaturänderung lässt sich die Freigabe steuern.

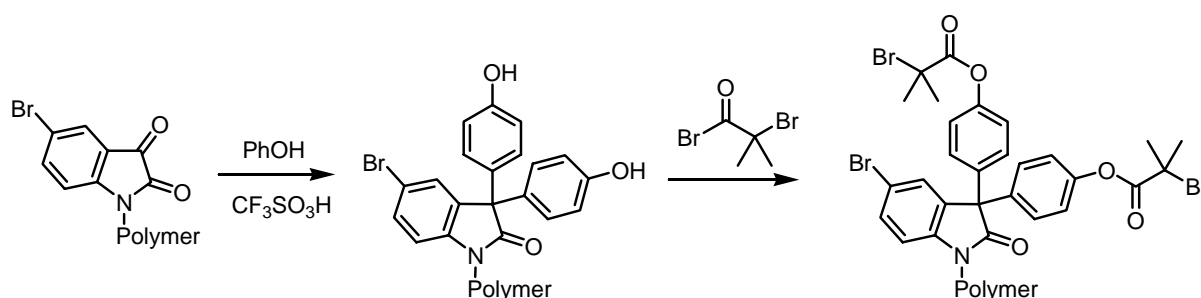
Den ersten elektrisch leitenden Hyperstern entwickelten Wang *et al.*<sup>[135]</sup> *via core first* aus einem hochverzweigten Polyphenylen-Kern und Polyhexylthiophen-Armen (PHT). Den gleichen Kern nutzten Kim und Webster um nach Halogen-Metall-Austausch der Halogen-Endgruppe anionisch PMMA-Arme anzuknüpfen.<sup>[33]</sup> Hypersterne mit steifen PAN-Armen und dem kommerziell erhältlichen, aliphatischen Hybrane-Kern wurden von Voit *et al.* untersucht.<sup>[129]</sup> Der gleiche Kern diente Klok *et al.* zur Hypersternsynthese über ATRP von Acrylaten.<sup>[136]</sup> Serra synthetisierte verschiedene Hyperstern-Polymere und untersuchte sie als Reaktivvernetzer in Epoxyharzen.<sup>[13, 14, 137]</sup> Sie bestanden beispielsweise aus hvz Polystyrol-Kernen (PS) und Polycaprolacton-Armen (PCL) oder hvz Polyglycidol-Kernen mit PS- oder PCL-Armen.

Dworak konnte kontrolliert radikalisch *p*-(Iodomethyl)styrol zu einem hochverzweigten Kern polymerisieren, an dessen Benzylidod-Endgruppen Styrol zu Armen polymerisierte.<sup>[138]</sup> Die Reaktion verlief dabei kontrolliert radikalisch über reversible Addition-Fragmentierung mit Iodid als Transfergruppe (siehe Schema 6, S. 14). Erst kürzlich konnten Dworak und Smet Hypersterne *via core first* aus einem Poly(arylen-oxindol)-Kern und Poly(<sup>t</sup>butylacrylat)-Armen darstellen.<sup>[139]</sup> Der Kern selbst wird zuvor in einer Ein-Topf-Reaktion über säurekatalysierte Polykondensation eines Isatin-basierenden AB<sub>2</sub>-Monomers aufgebaut (Schema 32).<sup>[140]</sup> Es bilden sich ausschließlich 3,3-Diaryl-oxindol-Einheiten, woraus ein Verzweigungsgrad von 100% resultiert. Der Hyperstern wird anschließend durch Bestücken des Kerns mit ATRP-Initiatorgruppen (Schema 33) und Polymerisation von <sup>t</sup>Butylacrylat für die Arme aufgebaut. Nuyken und Voit gelang die Synthese amphiphiler Hypersternpolymere aus einem hochverzweigten, aromatisch-aliphatischen PE-Kern (Abb. 10, S. 32) sowie POxa-Armen.<sup>[141]</sup> Es gibt zahlreiche weitere Varianten, die auf dem *core first*-Ansatz beruhen.<sup>[142-144]</sup>





Schema 32: Synthese eines hochverzweigten Poly(arylen-oxindols) mit DB = 100%.<sup>[140]</sup>



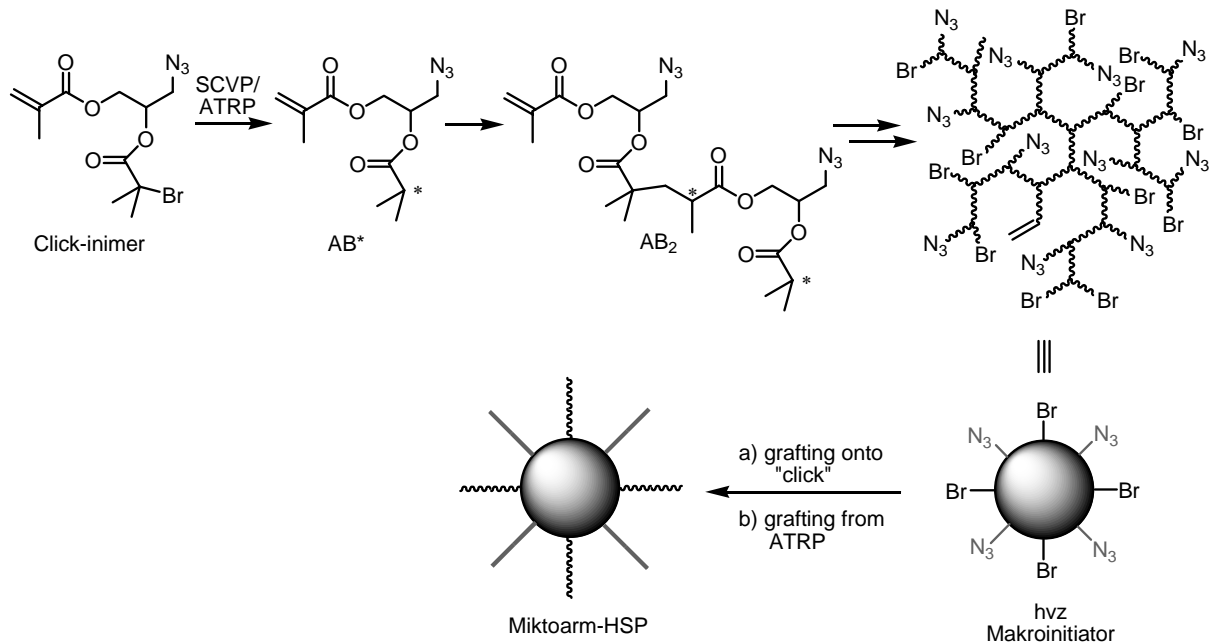
Schema 33: Polymeranalogie Umsetzung zu einem ATRP-Makroinitiator nach Smet und Dworak.<sup>[139]</sup>

Weitaus weniger Synthesen bauen auf der *arm first*-Strategie auf. Matyjaszewski beispielsweise baute 2010 aus linearem, Br-terminiertem Poly(<sup>n</sup>butylacrylat) über die Br-Endgruppe und Divinylbenzol einen verzweigten Kern über ARGET-ATRP auf.<sup>[145]</sup> In der Literatur werden solche Hyperstern-Polymere auch CCS-Polymere (*core crosslinked star*) genannt.<sup>[12]</sup> Auf dem gleichen Prinzip basieren Arbeiten von Hawker und Fréchet, die an Nitroxid-terminiertes Poly(acrylamid) mittels *bis*-Succinimiden über NMRP einen Kern darstellten.<sup>[146]</sup> In einer Eintopfvariante von Biela und Polanczyk werden aus einem linearen Precursor (PCL) und *bis*-Caprolacton in Anwesenheit von Al(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> viele verzweigte Strukturen, darunter auch Sterne mit verzweigten Kernen, gebildet.<sup>[147]</sup> Es sind jedoch spezielle Reaktionsbedingungen nötig, damit diese in Lösung bleiben, ohne zu gelieren. Die von Higashimura entwickelte kationische Polymerisation von Vinylethern mit HCl/ZnCl<sub>2</sub> (Kap. 1.3) diene ebenfalls dem Aufbau solcher Strukturen mit Hilfe des *arm first*-Ansatzes.<sup>[148]</sup> Nachdem zuerst <sup>i</sup>Butylvinylether mit HCl und ZnCl<sub>2</sub> linear polymerisiert wurde, bildete sich nach Zugabe von Divinylethern ein teilvernetzter Kern.

Brooks und Kizhakkedathu<sup>[149]</sup> sowie Huang<sup>[150]</sup> kombinierten hochverzweigte Kerne mit gemischten Armen. Diese Mikroarm-Hypersterne wurden aus einem hochverzweigten Polyglycerol-Kern aufgebaut, an den nach Schützungs- und Modifizierungsschritten nacheinander über RAFT und ATRP verschiedene Arme aufgebaut wurden. Gao<sup>[151]</sup> untersuchte zum ersten Mal die Selbstanordnung von Mikroarm-Hypersternen. Zuerst stellte

er dafür über SCVP/ATRP eines Click-Inimers einen hvz Makroinitiator dar, dessen Endgruppen sowohl aus „click“-fähigen  $N_3$ -Gruppen als auch aus Br-Gruppen für ATRP bestanden (Schema 34). Über *grafting onto* und *grafting from* konnten unterschiedliche Arme angepfropft werden.

Im Gegensatz dazu gibt es auch Hypersterne, die aus gleichen aber blockartigen Armen aufgebaut werden.<sup>[130]</sup> Huang konnte solche Systeme aus einem hochverzweigten Polyglycerol-Kern und PS-*b*-Polyacrylat-Armen herstellen.<sup>[152]</sup>



Schema 34: Synthese eines Miktoarm-HSPs basierend auf einem Click-Inimer und *grafting onto*- sowie *grafting from*-Reaktionen nach Gao *et al.*<sup>[151]</sup>

### 3 Lacke

Lacke bzw. Beschichtungen als Halbfabrikate (die Endprodukte sind die lackierten Objekte) finden ihre Anwendung in zahlreichen Bereichen des täglichen Lebens. Sie wurden in der Vergangenheit vielfach als Formulierungen eingesetzt, die auf organischen Lösungsmitteln basieren. Seit nunmehr vielen Jahren spielt der Umweltgedanke eine immer größer werdende Rolle, was dazu führte, dass der Gebrauch von wasserbasierenden Lacken und lösungsmittelfreien Pulverlacken mehr und mehr ausgebaut wird. Einige der häufigsten Anwendungsgebiete wie z.B. die Korrosionsschutzbeschichtung tragen sogar an sich zum Umweltschutz bei, indem sie z.B. die Nutzungsdauer des im Hochofenprozess unter  $CO_2$ -Emission hergestellten Eisens verlängern.

Die Anwendungsbereiche der Lacke sind vielfältig. So trägt der Bautenschutz, mit 67% einer der Hauptanwendungszweige 2001, zum inländischen Lackverbrauch mit 1700 t bei, gefolgt von Industrielacken mit 11%, der Automobilbranche mit 7% und Holzlacken mit 4%.<sup>[153]</sup> Die Anforderungen an heutige Lackbeschichtungen sind zahlreich und vielfältig. Immer wiederkehrend findet sich die Forderung nach Kratzbeständigkeit (*scratch resistance*) und das Ziel, Eigenschaften wie Glanz oder Farbe beständig zu machen (*mar resistance*).<sup>[154]</sup>

Typische Lackformulierungen bestehen aus einem Bindemittel, welches den nichtflüchtigen Hauptbestandteil des Lackes ausmacht, sowie vielfach aus Weichmachern, Trockenstoffen, evtl. Lösungsmitteln, Pigmenten zur Einfärbung, Füllstoffen zur Volumenvergrößerung,

Additiven wie hvz Polymeren als Rheologiemodifizierer und schließlich aus den entsprechenden Vernetzern.

Als Filmbildung wird der Übergang der aufgetragenen Lackformulierung vom flüssigen in den festen Zustand bezeichnet. Man unterscheidet zwischen den zwei Methoden: der chemischen Härtung sowie der physikalischen Trocknung, auf die im folgenden Kapitel eingegangen wird.

### **3.1. Lösungsmittelhaltige Lacke**

In lösungsmittelhaltigen Lacken liegen Harz bzw. Bindemittel durch ein organisches Lösungsmittel gelöst vor. Man kann lösungsmittelhaltige Lacke unterteilen in chemisch härtende und physikalisch trocknende Lacke.

#### **3.1.1. Chemisch härtende Lacke**

Chemisch härtende Lacke sind Lacke, die durch kovalente Bindungsbildung zwischen reaktionsfähigen Gruppen vernetzen. Sie können schon bei Raumtemperatur oder wie Einbrennlacke erst bei hohen Temperaturen vernetzen.

##### Bei RT vernetzende Lacke

Bei Raumtemperatur vernetzende Lacke sind Formulierungen, die schon bei Umgebungstemperaturen vernetzen. Die Filmbildung hin zur harten Beschichtung kann dabei durch Trocknung, d.h. nur durch Lösungsmittel-Abgabe, genauso wie durch chemische Vernetzung reaktionsfähiger Gruppen von statten gehen. Ausschlaggebend für die Fähigkeit, schon bei Raumtemperatur zu vernetzen, ist meist eine hohe Reaktivität der vernetzenden Gruppen. So können z.B. 2K-Epoxy- oder 2K-PUR-Harze bei Raumtemperatur vernetzen (auf sie wird im Rahmen dieser Arbeit später in Kapitel 3.4 bzw. 3.5 eingegangen). Eine andere Gruppe sind oxidativ härtende Lacke. Sie basieren auf der oxidativen Vernetzung von Doppelbindungen in doppelbindungsreichen Bindemitteln durch Sauerstoff. Bindemittel sind Naturprodukte wie Fettsäurederivate, die isolierte 1,4- oder konjugierte 1,3-Doppelbindungen enthalten. Durch Sauerstoff werden mit der Zeit viele Ether- und C-C-Bindungen aufgebaut, was schließlich zur Vernetzung führt. Die Möglichkeiten der Reaktionen sind zahlreich. Obwohl es sich bei den Bindemitteln um nachwachsende Rohstoffe handelt und die Reaktionen physiologisch völlig unbedenklich sind, wird die oxidative Härtung in der Industrie weniger eingesetzt, da diese Alterung unter Sauerstoff ein zu langsamer Prozess ist, der für Industrielackierungen mit der Forderung nach kurzen Taktzeiten ungeeignet ist.

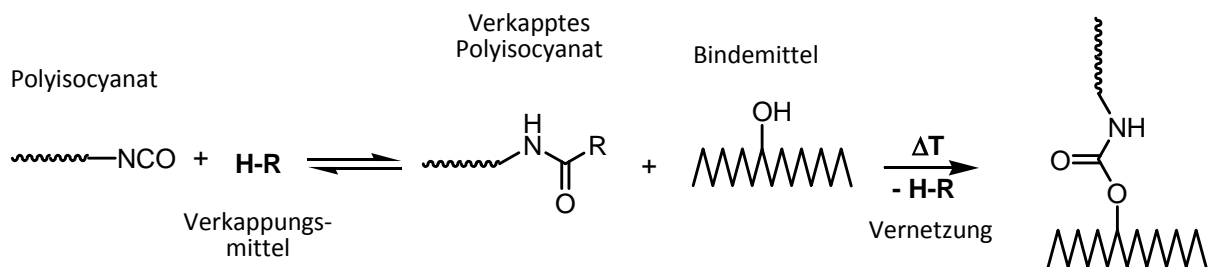
##### Einbrennlacke

Einbrennlacke vernetzen erst bei höheren Temperaturen wie 80-250 °C. Bis auf wenige Ausnahmen werden sie als fertig gemischte Systeme verkauft, da sie bei Raumtemperatur noch keine Härtungsreaktion zeigen. Durch die beschleunigte Härtung bei höheren Temperaturen erfüllen sie perfekt die industrielle Maßgabe der schnellen Härtung bei Serienproduktion und Behandlung von Industriegütern.<sup>[153]</sup>

Einbrennlacke können auf Aminoharzen basieren, wobei diese gebräuchliche Bezeichnung tatsächlich für Amide wie Harnstoffderivate steht. Bei diesen bilden sich aus den NH- bzw. NH<sub>2</sub>-Gruppen der Amide und Formaldehyd Hydroxymethyl-Funktionen, die später mit weiteren NH-Gruppen der Amide Methylenbrücken und mit anderen Hydroxymethyl-Funktionen Methyletherbrücken aufbauen und so vernetzen. Diese Polykondensation kann durch Protonen katalysiert werden.

Des Weiteren gibt es Phenolharz-basierte Einbrennlacke. Bei diesen reagiert entweder säurekatalysiert reines Phenol mit Formaldehyd (Novolake) oder basenkatalysiert ein Phenolderivat wie z.B. Bisphenol oder Resorcin mit Formaldehyd (Resole). Die Resole zeigen eine sehr gute Haftung auf Metallen. Beide Varianten bilden jedoch Filme mit einer ausgeprägten Eigenfarbe und Sprödigkeit.

Eine dritte Gruppe von Einbrennlacken stellen verkappte Polyisocyanate dar. Sie besitzen Vorteile der Isocyanatvernetzung (schnelle Vernetzung) ohne Nachteilen von 2-Komponenten-Systemem (2K) wie der umständlichen Handhabung zu unterliegen. Durch Maskierung der reaktiven Isocyanatfunktion mit einem Verkappungsmittel bildet sich ein verkapptes Polyisocyanat (Schema 35). Dieses verkappte Polyisocyanat und ein entsprechendes Bindemittel können problemlos bei Raumtemperatur als 1K-System gelagert werden. Der Kerngedanke ist, dass die kumulierte Doppelbindung eines Isocyanats so stabil ist, dass sich die Isocyanat-gruppe bei höheren Temperaturen wieder durch Abspaltung des Verkappungsmittels zurückbilden kann. Das bei Raumtemperatur stabile 1K-System kann somit durch Erhitzen Isocyanatfunktionen freisetzen, die dann analog üblicher 2K-PUR-Systeme vernetzen. Häufige Verkappungsmittel sind Phenole,  $\epsilon$ -Caprolactame oder z.B. 1,2,4-Triazole.



### Schema 35: Mechanismus der Lackhärtung auf Basis verkappter Polyisocyanate.

Es sollen hier auch selbstvernetzende Acrylatharze sowie Polyester Erwähnung finden. Erstere sind Copolymere aus Acryl-/Methacrylestern und Acryl-/Methacrylsäure, die freie Hydroxy- und Säuregruppen tragen. Durch Copolymerisation mit Styrol werden Härte und Glanz der vernetzten Filme verbessert. Es wird nur ein Bindemittel, das selbstvernetzende Acrylatharz, benötigt. Die erhaltenen Filme sind besser chemikalienbeständig als solche aus OH-funktionellen Acrylatharzen und Aminoharzen und werden vielfach als Beschichtungen von Haushaltsgeräten verwendet.

Selbstvernetzende Polyester werden vorwiegend in Elektroisolerlacken benötigt. Einfache Typen bestehen aus Terephthalsäure, Trishydroxyethyl-isocyanurat und Ethylenglykol sowie einem Katalysator wie Alkyl- oder Aryltitanat.

Auch Siloxane wie Tetraethyl-orthosilicat (TEOS) finden Anwendung in Einbrennlacken. Über den durch Lewis-Säuren katalysierten Sol-Gel-Prozess vernetzen dabei trifunktionelle Alkoxy- oder Aryloxy-silane mit OH-funktionalisierten Bindemitteln bei 180-200 °C. Da sehr wetter- und temperaturbeständige Filme erhalten werden, finden Siloxan-Einbrennlacke hauptsächlich Anwendung in der Fassadenverkleidung, für Motorlacke oder bei Wärmeaustauschern.

### 3.1.2. Physikalisch trocknende Lacke

Physikalisch trocknende Lacke bilden durch kontinuierliche Lösungsmittelabgabe Filme, d.h. sie härten. Durch das Verdampfen des Lösungsmittels kommt es zu einem Anstieg der  $T_g$ . Um gute Filmeigenschaften zu erhalten, werden fast ausschließlich hochmolekulare

Polymere verwendet, was den Nachteil birgt, dass viel Lösungsmittel benötigt wird, um diese Systeme in einen verarbeitungsfähigen Zustand zu bringen. Wegen der einfachen Handhabung und ihrer guten Lagerstabilität nehmen sie jedoch immer noch einen bedeutenden Platz unter den gängigen Lacksystemen ein. Einige Bindemittel sind Cellulosenitrat (Abb. 17), Celluloseester, Polyvinylester, Polystyrol, Polyacrylate oder Kautschuk.

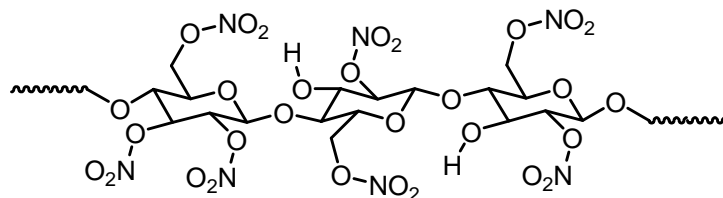


Abb. 17: Cellulosenitrat als Bindemittel für einen physikalisch trocknenden Lack.

### 3.2. Wässrige Lacke

Der Wechsel des Lösungsmittels der Lacksysteme von organischen Lösungsmitteln hin zu Wasser ist aufgrund der völlig verschiedenen chemischen und physikalischen Eigenschaften nicht trivial. Klare Vorteile des Wassers gegenüber organischen Lösungsmitteln sind dessen Unbrennbarkeit und Ungiftigkeit. Nachteilig wirken sich dagegen der hohe Siedepunkt (lange Abluftzeiten) sowie die korrosionsfördernden Eigenschaften aus. So können wässrige Formulierungen nur in Edelstahlapparaturen hergestellt und verarbeitet werden.

Es besteht zum einen die Möglichkeit, wasserlösliche Bindemittel wie spezielle Polyoxazoline, Alkydharze oder Acrylharze zu verwenden oder zum anderen die Bindemittel durch Einführung polarer Funktionen wie Carboxyl-, Sulfon- oder Phosphorsäureester-Gruppen wasserlöslich zu machen. Nach darauffolgender Deprotonierung mit Basen wie Aminen oder Ammoniak stellt sich die Wasserlöslichkeit ein. Solche Bindemittel nennt man folglich anionisch-wasserlösliche Bindemittel. Umgekehrt lassen sich genauso Aminogruppen einführen, die dann durch Protonierung mit Säuren Polarität besitzen. Diese Bindemittel werden dann entsprechend kationisch-wasserlösliche Bindemittel genannt. Die relativ niedrigen Siedepunkte von Basen wie Ammoniak oder anderen Aminen in anionisch wasserlöslichen Bindemitteln begünstigen die Anwendbarkeit in physikalisch härtenden Formulierungen, wogegen kationisch wasserlösliche Bindemittel aufgrund der höheren Siedepunkte der Säuren eher in Einbrennlacken verwendet werden können.

Da auf wasserlöslichen Bindemitteln basierende Lacke auch nach der Filmbildung noch empfindlich gegenüber Wasser sind, werden solche Binder meist nur als Additive und nicht als Hauptbestandteile eingesetzt.

Bei Bindemitteldispersionen/-emulsionen dagegen werden feste (Dispersion) bzw. flüssige (Emulsion) Bindemittel in Wasser fein verteilt. Einen entscheidenden Einfluss auf die resultierenden Lackformulierungen hat dabei die Teilchengröße. Je nach Polarität des Binders können von kolloidal gelöst bis dispergiert alle Zustände eingenommen werden. Eine moderne Form von Dispersionen sind wässrige Mikrogele.

Primärdispersionen sind Dispersionen, die direkt über Emulsionspolymerisation hergestellt werden. Sekundärdispersionen dagegen sind emulgatorfreie Dispersionen konventionell hergestellter Polymere. Sie liegen in ihren Eigenschaften zwischen gelösten Polymeren und Primärdispersionen und basieren z.B. auf Acrylaten (Korrosionsschutzbeschichtungen,

Industrie- und Automobillacke) oder PUR (wässrige Basislacke). Oft kann auch bei genügend hoher Säurezahl durch Zugabe eines Amins und Deprotonierung eine Sekundärdispersion durch einen Selbstdispersiereffekt erhalten werden.

Ein entscheidender Vorteil vieler Primärdispersionen gegenüber Polymerlösungen ist, dass die Viskosität der Dispersionen nahezu unabhängig von den Molmassen ist.<sup>[153]</sup> Lackformulierungen mit hochmolekularen Bindemitteln sind damit leichter verarbeitbar. Beispiele für Primärdispersionen sind Acrylatdispersionen (Meth-/Acrylsäureester-Copolymere) und Styrol-Acrylat-Dispersionen.<sup>[153]</sup>

### 3.3. Lösungsmittelfreie Lacke

Vor allem aus ökologischen Gründen besteht ein Interesse an Lacksystemen, die frei von schädlichen organischen Lösungsmitteln sind und einen geringen VOC-Anteil (*volatile organic compound*) aufweisen. Selbst wässrige Systeme, die auf organische Lösungsmittel verzichten, kommen allerdings nicht ohne energieintensive Reinigung der Abwässer aus. Von weitaus größerem Vorteil sind daher strahlenhärtende Mischungen, Pulverlacke oder 2K-Systeme, die auch ohne Lösungsmittel durch direkte Reaktion ihrer meist flüssigen Bestandteile vernetzen können.

#### 3.3.1. Strahlenhärtende Lacke

Strahlenhärtende Lackformulierungen bestehen meist aus flüssigen Monomeren, die entweder durch UV-Strahlung oder durch Elektronenstrahlung gehärtet werden können. Es handelt sich dabei hauptsächlich um mehrfach ungesättigte Monomere wie ungesättigte Polyester und Acrylate (radikalische Härtung) oder um Monomere, die Epoxygruppen tragen (kationische Härtung). Die Strahlenhärtung lösungsmittelhaltiger Systeme wird wenig angewendet, da die Entfernung restlichen Lösungsmittels durch die Abwesenheit hoher Temperaturen erschwert ist. Stattdessen werden reaktive Lösungsmittel (Reaktivverdünner) eingemischt, die selbst Monomere sind und kovalent an der Vernetzung teilnehmen. Viskosität, Reaktivität sowie Vernetzungsdichte werden dadurch maßgeblich beeinflusst. Vor allem Acrylsäureester kommen dafür zum Einsatz.

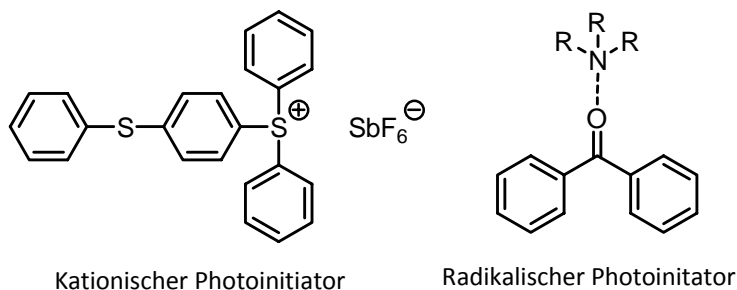
Für die Härtung mittels Elektronenstrahl ist kein Initiator notwendig, die Radikale werden direkt durch den Elektronenstrahl gebildet. Sie nimmt nur einen Anteil von <1% der Strahlenhärtungsmethoden ein.<sup>[153]</sup>

Bei der UV-Härtung dagegen sind Photoinitiatoren (z.B. Benzophenon) sowie vielfach ein UV-Sensibilisator zur Verbesserung der Absorption nötig. Je nach Art des Photoinitiators generiert er Radikale oder Kationen (Abb. 18) und der UV-Sensibilisator absorbiert die Energie durch Wechsel in einen angeregten Zustand und gibt sie später an die Initiatoren ab. Problematisch für radikalische UV-Härtungen ist nach wie vor die Inhibierung durch Sauerstoff, was technisch durch höheren Zusatz des Photoinitiators ausgeglichen wird. Strahlenhärtungsmethoden eignen sich nicht für dreidimensionale Objekte, jedoch sehr gut für planare Objekte wie Holzplatten, Folien, Bleche und Papier sowie für Materialien, die thermisch empfindlich sind und nicht durch Hitzeeinwirkung beschichtet werden können (z.B. Holz).

Darüber hinaus kommen in der Praxis Hybridsysteme zum Einsatz, die eine Kombination von UV- und thermischer Härtung darstellen (*dual cure*-Verfahren). Sangermano und Voit untersuchten diesbezüglich einen alternativen *dual cure*-Prozess: die Kombination aus

radikalischer Photovernetzung OH-tragender Acrylate und dem Sol-Gel-Prozess mit Titanium-tetraisopropoxid (TIP).<sup>[155]</sup>

Auf die kationische Photohärtung von epoxybasierten Bindemitteln, die in dieser Arbeit eine große Rolle spielt, wird genauer in Kapitel 3.4.1 (Seite 49) eingegangen.



**Abb. 18: Photoinitiatoren.**

### 3.3.2. Pulverlacke

Pulverlacke verzeichnen momentan extrem hohe Zuwachsraten, da sie die Forderung nach quasi emissionsfreien Lacksystemen am besten erfüllen. Der feste Pulverlack wird auf einem Objekt aufgebracht und bildet schließlich durch Erhitzen einen Film (d.h. er vernetzt).

Beim Wirbelsinterverfahren wird ein über den Schmelzpunkt des Pulverlackes erhitztes Objekt meist in einem „Tauchbecken“ in eine Wirbelschicht aus Pulverlack gebracht. Anhaftende Teilchen bilden dabei eine Lackschicht, die zwischen 80 und 500 µm dick sein kann. Ein weiteres Applikationsverfahren stellt das elektrostatische Spritzen dar. Dabei wird durch Druckluft in einem geschlossenen Behälter ein Aerosol gebildet, das nach elektrostatischer Aufladung auf ein leitfähiges, geerdetes Objekt aufgebracht wird bzw. sich dort ansammelt und gut haftet, so dass sich im Einbrennprozess ein Film bilden kann.

Schichtdicken liegen typischerweise bei 40 bis 120 µm. Vorteile wie der leichte Aufbau hoher Schichtdicken bis 500 µm sowie die Umweltfreundlichkeit der Methode überragen Nachteile wie hohe Kosten und Aufwand bei der Herstellung der Pulver oder dem Wechsel der Farbe. Einzig die hohen Mindestschichtdicken, die nötig sind, um homogene Filme zu erhalten, setzen der Methode Grenzen. Pulverlacke sind sehr umweltfreundlich, da bei ihrer Verwendung keine kritische Abluft oder Lackschlämme auftreten, die entsorgt oder gereinigt werden müssen. Durch Weiterverwendung der Lackreste nach einfacher Filterung der Luft oder Absaugung etc. liegt der Gesamtauftragswirkungsgrad von Pulverlacken bei ca. 95%.<sup>[153]</sup> Nach dem Aufbringen verbleibende Pulverreste können weiterverwendet werden. Das Fehlen organischer Lösungsmittel senkt die Brandgefährdung erheblich.

Die Herstellung von Pulverlacken ist komplizierter und fordert spezielle Apparaturen, die hohe Kosten verursachen. Da beim Applizieren auf Lösungsmittel verzichtet wird, stellt man sie auch lösungsmittelfrei und in der Schmelze her. Nach Mischen aller meist als Schüttgut bereitgestellten Komponenten wird durch Kneten oder Extrudieren eine viskose Schmelze produziert, die nach Abkühlen auf einem Kühlband, Zerkleinerung und Mahlen als Pulver der gewünschten Korngröße vorliegt. Die Polymere müssen dabei eine Glasübergangstemperatur von mindestens 50 °C aufweisen, damit sie beim Mahlen nicht anbacken oder verkleben.<sup>[153]</sup> Die Molmassen sollten niedrig genug sein, um eine geringe Schmelzviskosität sicherzustellen. Thermoplastische Pulverlacke werden vorrangig für weniger beständige Innenlackierungen verwendet (Bindemittel: z.B. Polyethylen, PVC, Polyamid). Vernetzende Systeme wie

Polyester-, Polyepoxid- oder Polyurethan-Pulverlacke kommen im Außenbereich als Korrosionsschutzfilme oder Antigrafitbeschichtungen zum Einsatz. Hauptsächlich durch elektrostatisches Spritzen behandelt man Haushaltsgeräte, sowie Stahlmöbel, Regale, Gitter und Maschinenteile mit Pulverlacken.<sup>[153]</sup>

In der Automobillackierung sind es mit >10 noch wenige Hersteller, bei denen Pulverlacke zum Einsatz kommen. 1991 zu Beginn der Anwendung von Pulverlacken an Karosserien wurde lediglich der Unterboden pulverbeschichtet. Inzwischen werden ganze Karossen mit vorrangig Epoxy-Polyester-Pulverlacken lackiert. Das Automodell „Smart“ hat hierbei eine Vorreiterrolle, da bei ihm erstmalig ein Pulverlack als Decklack aufgebracht wurde.<sup>[156]</sup>

Als Vernetzer in Epoxy-Pulverlacken kommen z.B. Phenole wie Bisphenol A zur Anwendung. Des Weiteren gibt es Kombinationen aus Bindemitteln wie Epoxidharz und Carboxylgruppenhaltigen Polyestern. Ein gut chemikalienbeständiges, flexibles, wetterbeständiges und vergilbungsfreies System für den Außeneinsatz wurde gefunden in Carboxylgruppenhaltigen Polyestern mit dem Vernetzer Triglycidylisocyanurat.

In Zukunft soll versucht werden, besonders hochwertige Pulverlacke zu entwickeln, die für die Automobilserienlackierung genutzt werden können. Klarlacke auf Pulverbasis sind bereits vorhanden, aber es wird noch daran gearbeitet, sie für Effektlackierungen zu erschließen. Für andere Substrate wie Holz (Bsp. für Mitteldicke Holzfaserplatten, MDF) müssen vorrangig die Einbrenntemperaturen von aktuell 130-180 °C gesenkt werden, da Holz als organisches Substrat bei so hohen Temperaturen empfindlich ist und keine 100%-ige Formstabilität aufweist. UV-Pulverlacke sind hierfür interessant und werden für Holz bereits angeboten. Nichtsdestotrotz bestehen bei der Holzlackierung mit UV-Pulverlacken noch Probleme, wie beispielsweise mit den hygroskopischen Eigenschaften des Werkstoffes, weswegen es noch keinen Durchbruch der Pulverlacke in diesem Bereich gegeben hat. Weitere Zielstellungen neben niedrigeren Einbrenntemperaturen sind z.B. höhere Durchsatzraten und höhere Farbtonwechselraten.<sup>[153, 156]</sup>

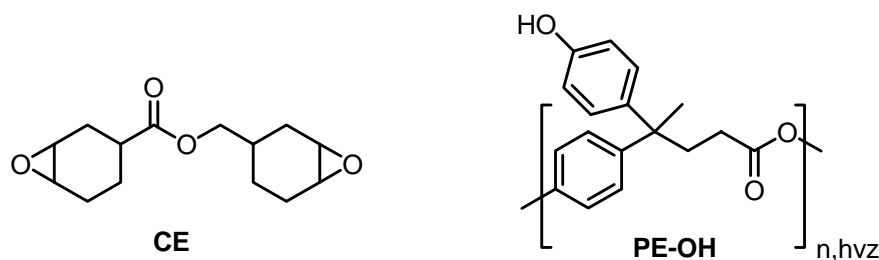
### 3.4. Aliphatische Epoxylacke

Epoxylacke werden hauptsächlich als 2K-Systeme hergestellt und zeichnen sich durch besondere Eigenschaften wie große Härte, Abriebfestigkeit, Chemikalienbeständigkeit und eine ausgezeichnete Haftung auf Metallen sowie vielen anderen Substraten aus. Sie sind die am meisten untersuchten duroplastischen Materialien und decken ein breites Spektrum an Anwendungsbereichen ab.<sup>[1]</sup> Duroplastische Materialien, besonders Epoxyharze, besitzen eine hohe Steifigkeit und Sprödigkeit. Ähnlich wie bei Polystyrol werden zur Verbesserung der Schlagzähigkeit vielfach Gummiderivate beigemischt.

Epoxylacke sind u.a. gut geeignet als schwere Korrosionsschutzlacke, Klebstoffe oder für den Innenbereich (Haushaltsgeräte, Metallsubstrate). Allerdings sorgt oft der hohe Anteil an Aromaten für verminderte Witterungsbeständigkeit bzw. Vergilbung, weswegen sie im Außenbereich weniger häufig anzutreffen sind.<sup>[153]</sup>

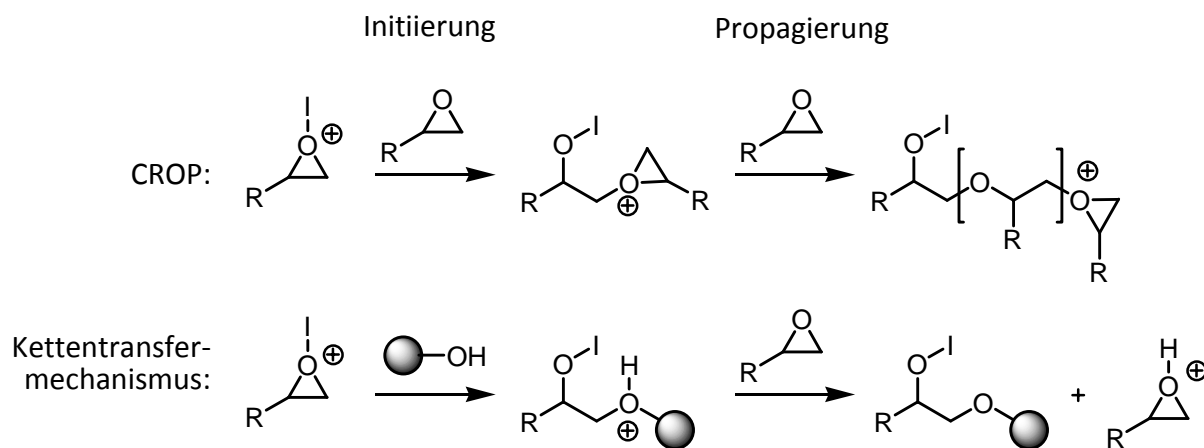
Epoxidhaltige Bindemittel können auf verschiedenen Wegen vernetzen: anionisch, wie in klassischen 2K-Systemen mit Hilfe eines Alkohols oder Amins oder kationisch durch hohe Temperaturen oder UV-Strahlung. Im Folgenden wird nur auf die kationische Vernetzung des in dieser Arbeit verwendeten bis-cycloaliphatischen Epoxybinders **CE** eingegangen (Abb. 19).





**Abb. 19:** Links: Cycloaliphatisches Epoxybindemittel (CE), rechts: hochverzweigtes PE-OH mit freien phenolischen OH-Gruppen.

Die Härtung verläuft nach Aktivierung des Epoxids durch einen Initiator über einen CROP-Mechanismus<sup>[157]</sup> (*cationic ring opening polymerization*), der auch *activated chain end*-Mechanismus genannt wird (Schema 36).<sup>[6]</sup> Bei Anwesenheit von OH-Gruppen findet vorrangig eine Kettentransfer-Reaktion (auch *activated monomer* Mechanismus genannt) statt. Durch multifunktionelle Alkohole entstehen so neue Verknüpfungspunkte und dichtere Netzwerke.



**Schema 36:** Härtungsmechanismen. Oben: CROP, unten: Kettentransfermechanismus (I...Initiator).

### 3.4.1. UV-Härtung

Eine Vielzahl an Epoxiden lässt sich in Anwesenheit eines Photoinitiators mit Hilfe von UV-Strahlung härten. Photoinitiatoren sind in Abb. 18 (S. 47) dargestellt. Die UV-Härtung erfährt steigendes Interesse in Anwendungsgebieten wie Tintendruck, Haftvermittlung, Mikroelektronik, Faserbeschichtung, Leiterplattendruck, nanostrukturierte Epoxybeschichtungen<sup>[158]</sup> oder Beschichtungen auf Substraten wie Metall, Kunststoff, Holz und Papier.<sup>[2]</sup> Sangermano und Voit untersuchten den Einfluss unterschiedlicher hochverzweigter Polyester auf die UV-Härtung von **CE** (Abb. 19) und konnten nachweisen, dass die Eigenschaften des gehärteten Films durch die Struktur des hochverzweigten Polymers und dessen Konzentration eingestellt werden können. Es handelte sich dabei um Oxetan-, Vinyl- oder Fluormodifizierte<sup>[2, 159]</sup> sowie unmodifizierte Polyester, die freie phenolische OH-Gruppen tragen.<sup>[2, 7]</sup> Sie können über die Kettentransferreaktion kovalent an der Härtung von **CE** teilnehmen (Schema 36). Der Polyester **PE-OH** aus Abb. 19 reagiert als multifunktionaler Quervernetzer und erhöht die Vernetzungsdichte im resultierenden Epoxylack.

### 3.4.2. Thermische Härtung

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurde eine Methode zur thermischen Härtung nach Serra<sup>[6]</sup> auf das Epoxid **CE** angewandt. Dabei wird die Lewis-Säure  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  als Initiator sowie hvz **PE-OH** (Abb. 19) als Reaktivzusatz zur Matrix aus Bisphenol A-Diglycidylether zugefügt, die danach thermisch bei 150 °C gehärtet wurde. Die thermische Härtung verläuft kationisch über den in Schema 36 dargestellten Mechanismus bzw. den Kettentansfermechanismus in Anwesenheit OH-haltiger Reaktivzusätze. In Serras Arbeiten wurden u.a. die Nacharbeitbarkeit (*reworkability*) der Epoxybeschichtungen sowie die Schrumpfung untersucht. Die Nacharbeitbarkeit beschreibt die Möglichkeit, die Beschichtung leicht und relativ mild durch Abbau des Netzwerkes wieder zu entfernen. Es bedeutet jedoch nicht, dass die Beschichtung danach wiederverwendet werden kann.<sup>[6]</sup> Typische Temperaturen für die Entfernung der Beschichtungen liegen bei 230-250 °C. Ein Zusatz an hvz Polyestern verbesserte die Nacharbeitbarkeit durch das Einführen leicht hydrolysierbarer Esterbindungen, welche leicht verseift werden können.<sup>[160, 161]</sup> Vorteilhaft erwiesen sich dabei Polyester wie das PCL, welches zusätzlich eine gute Löslichkeit in Epoxyharzen aufweist. Die Stabilität des Lackes bleibt unberührt, was für Anwendungen mit hohen Arbeitstemperaturen nötig ist.<sup>[6]</sup>

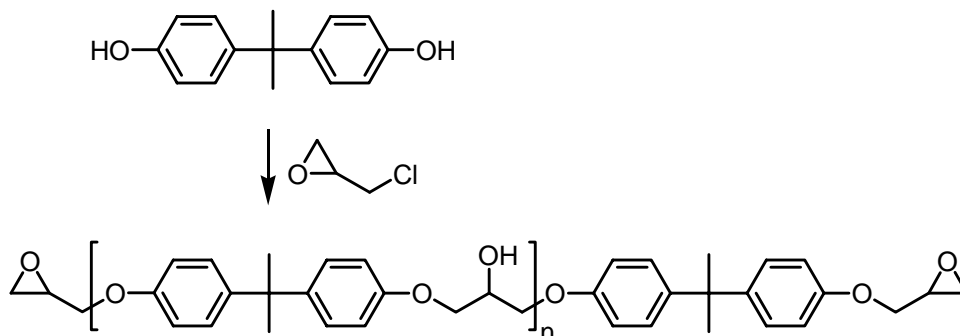
Ober *et al.* variierten den Substitutionsgrad der  $-O-CH_2-$ Gruppe des Epoxids **CE** (Abb. 19) und untersuchten ebenfalls die Nacharbeitbarkeit.<sup>[162]</sup> Netzwerke mit tertiären  $CH$ -Gruppen brachen dabei schon bei niedrigeren Temperaturen.

Boltorn H30, ein hvz aliphatischer Polyester mit aliphatischen OH-Gruppen, verringerte den Schrumpfung, die Thermostabilität und die Glasübergangstemperatur und erhöhte damit die Flexibilität.<sup>[161]</sup> Auch das kommerzielle Polyesteramid Hybrane diente als Reaktivzusatz für Epoxythermolacke und führte u.a. zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wie Elastizitätsmodul und Schlagzähigkeit.<sup>[163]</sup>

### 3.4.3. Thermische Härtung klassischer 2K-Polyepoxid-Lacke

Polyepoxide (PEP) sind neben Polyurethanen (PUR) eines der wichtigsten 2K-Systeme. Nach dem Mischen und Erhitzen werden durch Polyamine (Härter) die Oxiranringe der Epoxymatrix nukleophil geöffnet. Freiwerdende Alkoholatfunktionen setzen diese nukleophile Ringöffnung fort. 2K-PEP können sowohl lösungsmittelfrei als auch lösungsmittelhaltig und sogar wasserbasierend aufgebaut werden. In wässrigen 2K-PEP-Emulsionen sind sie wegen der möglichen Hydrolyse der Epoxidgruppen zu Diolen jedoch wenig lagerstabil. Da die Polymerisation bei wässrigen Systemen in den Emulsionströpfchen stattfindet und sich die Viskosität der Rezeptur während der Vernetzung nur unerheblich erhöht, kann die Bestimmung der Topfzeit (Zeit für die Verarbeitung) nicht wie üblich über den Anstieg der Viskosität sondern nur über den Verlust an Glanz (Umwandlung von Emulsion zu Dispersion) erfolgen. Außerdem ist weniger Härter zu verwenden, da im Inneren der Latexpartikel verbliebene, unreaktierte Amin- bzw. Alkoholhärter die Beschichtungen hydrophilisieren und damit die Wetterbeständigkeit erheblich herabsetzen. Die Wahl der richtigen Lösungsmittelmischung spielt daher eine entscheidende Rolle, soll aber hier nicht weiter diskutiert werden.

Schema 37 zeigt die Herstellung eines der wichtigsten, auf Bisphenol A basierenden Bindemittel, dem BisphenolA-Diglycidylether (für  $n=0$ ). Je nach Reaktionsbedingungen können auch höhermolekulare Epoxybindemittel hergestellt werden ( $n \geq 1$ ).



Schema 37: Herstellung eines BisphenolA-basierten Bindemittels.

### 3.5. 2K-PUR-Lacke

2K-PUR Systeme basieren auf der Bildung von Urethanbindungen zwischen OH- bzw. NH-haltigen Bindemitteln und multifunktionalen Isocyanaten als Härter. Aliphatische OH-Gruppen sind dabei reaktiver als aromatische.<sup>[164]</sup> Die Lackformulierungen können lösungsmittelhaltig oder -frei konzipiert werden. Die Isocyanathärter sind sehr reaktiv und so vernetzen die Lacke relativ schnell direkt nach dem Mischen beider Komponenten schon bei Raumtemperatur. Auch eine Härtung durch Luftfeuchtigkeit ist möglich. Bei solchen feuchtigkeitshärtenden Systemen bilden sich zuerst aus dem Isocyanat und Wasser Carbaminsäure-Funktionen, die in das entsprechende Amin und CO<sub>2</sub> zerfallen. Die eigentliche Vernetzung findet dann durch Reaktion dieser Amine mit Isocyanaten statt. Isocyanathärter sind fast ausschließlich toxisch und haben messbare Dampfdrücke. Um eine Vermarktung zu ermöglichen, werden anstelle von niedermolekularen Isocyanaten Oligomere eingesetzt, die immer noch reaktive Gruppen tragen aber einen niedrigeren Dampfdruck aufweisen. Ein verbreiteter Vernetzer ist das Trimer des Hexamethylendiisocyanats (HDI, Abb. 20). Es führt zu effektiv vernetzten, hochwertigen Beschichtungen, die sich durch Lösungsmittel- und Chemikalienbeständigkeit auszeichnen. Solche Systeme werden in Industrielackierungen und für Großfahrzeuglacke angewendet. Ihre T<sub>g</sub> ist relativ niedrig und in Kombination mit starken Wasserstoffbrückenbindungen, die sich bei allen PUR ausbilden, resultieren sehr gute Lackeigenschaften. Aromatische Isocyanate dagegen liefern Filme, die zwar lösungsmittel- und chemikalienbeständig sind, aber vergilben und altern, was wiederum durch Abmischen mit HDI verbessert werden kann. Sie werden vorrangig in Grundierungen verwendet.

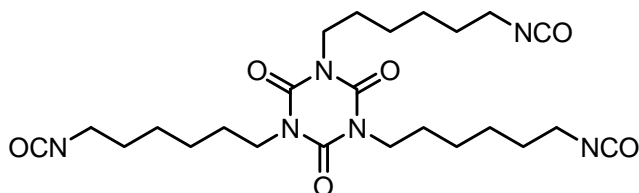


Abb. 20: Trimer des HDI.

Als OH- bzw. NH-haltige Bindemittel kann eine Vielzahl an Substanzen zur Anwendung kommen (z.B. Polyester, Alkydharze, Acrylatharze, Polyether). Dementsprechend frei lassen sich die Eigenschaften der Beschichtung einstellen. Zur Beschleunigung der Reaktion werden elektrophile Katalysatoren (Lewis-Säuren, oft DBTL) oder auch nukleophile Katalysatoren (Lewis-Basen, z.B. Triethylendiamin/DABCO) verwendet.

Huybrechts, Dušek und Barsotti untersuchten den Einfluss der Topologie von OH-haltigen Polyacrylatbindemitteln (linear vs. verzweigt) auf 2K-PUR-Klarlacke.<sup>[154]</sup> Verzweigte Reaktivbinder sorgen dabei für eine höhere Vernetzungsdichte. Eine Verglasung während

der Härtung konnte durch lineare Blockcopolymere mit Blöcken hoher und niedriger  $T_g$  verhindert werden. Die Segmente mit niedriger  $T_g$ , die reaktiver waren und zuerst vernetzten, sorgten für einen hohen Umsatz und Segmente mit höherer  $T_g$  führten erst in einer späteren Härtung zum Erreichen hoher Glastemperaturen des gehärteten Materials.

### 3.6. Aktuelle Herausforderungen

In der Wissenschaft wird seit vielen Jahrzehnten daran gearbeitet, die Eigenschaften von Lacken an industrielle Ansprüche anzupassen. Natürlich unterscheiden sich die Anforderungen an einen Lack stark in Abhängigkeit von der Anwendung, für die er vorgesehen ist.

Im Folgenden soll auf einzelne Herausforderungen bezüglich der Entwicklung organischer Lackformulierungen eingegangen werden, es kann sich dabei jedoch nur um eine kleine Auswahl handeln.

In den meisten Fällen geht es darum, lösungsmittel- und chemikalienbeständige Beschichtungen herzustellen, die darüber hinaus langzeitstabil, optisch stabil und kratzfest, aber nicht spröde sind. Auch die Verarbeitbarkeit der ungehärteten Mischung muss gegeben sein. Unter Beachtung all dieser Anforderungen gilt es meist, einen Kompromiss zu finden.

Wichtige Methoden zur Herabsetzung der Sprödigkeit sind separat in Kapitel 3.7 beschrieben. Zur Erhaltung transparenter Eigenschaften von Beschichtungen kann mit nanoskaligen Additiven gearbeitet werden, die z.B. *in-situ* über den Sol-Gel-Prozess hergestellt wurden. Füllmaterialien wie Ruß oder Fasern steigern die Härte, erhöhen allerdings auch oft die Sprödigkeit. Eine gute Übersicht über aktuelle Möglichkeiten zur Kratzfestigkeitserhöhung geben Sangermano und Messori.<sup>[165]</sup> Auch hochverzweigte Polymere können durch Reaktionen wie die Sol-Gel-Reaktion über ihre zahlreichen funktionellen Gruppen direkt in die Matrix einbinden. Für eine gute Haftung z.B. ist eine gewisse Zähigkeit des Lackes nötig, die meist auch die Sprödigkeit herabsetzt. Gleichzeitig besteht jedoch die Gefahr, dass je nach Härte die Kratzfestigkeit des Lackes abnimmt.

Ein für die Verarbeitung wichtiges Kriterium flüssiger Beschichtungen ist die Viskosität der Formulierung. Sie hat direkte Auswirkungen auf die Verarbeitbarkeit, die Sedimentation von Pigmenten und schließlich auf das Ergebnis der Beschichtung. Die Rheologie beschreibt das zeitabhängige Fließverhalten unter mechanischer Beanspruchung. Um unerwünschtes Abtropfen und Abfließen zu vermeiden, ist vielfach entgegen den Eigenschaften newtonscher Flüssigkeiten ein gewisses Standvermögen erwünscht. Diesbezüglich zeigen strukturviskose oder thixotrope Flüssigkeiten eine sinkende Viskosität unter Scherung und einen Anstieg der Viskosität nach einer gewissen Zeit in Ruhe. „Eine Grundanforderung an Beschichtungen ist ein guter Verlauf ohne Abzulaufen“ schreibt die Zeitschrift Farbe und Lack.<sup>[166]</sup> Vielfach stellen Lacke derzeit einen Kompromiss zwischen diesen Eigenschaften dar. So sollen Anstriche während der Ruhezeit/Trocknung nicht verlaufen, wobei bei der Verarbeitung/Scherung dagegen die entsprechende Viskosität gegeben sein sollte. Thixotropes Verhalten wäre hier wünschenswert.<sup>[166]</sup>

Neben der guten Verarbeitbarkeit ist es vor allem die Langzeitstabilität der gehärteten Beschichtung, die von besonderer Wichtigkeit ist. Dabei geht es je nach Anwendung vor allem um Stabilität gegenüber Licht und UV-Strahlung, gegenüber Sauerstoff, hohen

Temperaturen, Wasser oder saurem Regen. Für Beschichtungen im Außenbereich sind die Anforderungen aufgrund der stärkeren Beanspruchung besonders hoch.

Ein häufiges Problem heutiger Beschichtungen, an dem gearbeitet wird, ist z.B. die Kreidung. Sie beschreibt die Freisetzung von Titandioxidpigmenten und Füllstoffen, die durch Photooxidation des Bindemittels an der Oberfläche freigelegt und anschließend ausgewaschen werden. Problematisch ist, dass Titandioxid dabei den photooxidativen Abbau organischer Bindemittel katalysiert. Lichtschutzadditive können hier Abhilfe schaffen und sind z.B. aus Automobillacken nicht mehr wegzudenken.

Ein vergleichbares Phänomen ist das Ausbleichen, bei dem organische Farbstoffe photochemisch abgebaut werden. Aufgrund der hohen Lichtbelastung kommen beispielsweise in Autolacken keinerlei organische Farbstoffe zur Anwendung. Im Allgemeinen nimmt die Stabilität der organischen Farbstoffe mit fallender Teilchengröße ab. Häufig kommt es durch den photochemischen Abbau der Bindemittel zu einer Versprödung des Lackes. Lange Ketten innerhalb des Bindemittels werden abgebaut, vernetzen später wieder und führen so durch einen Anstieg der  $T_g$  zu harten und spröden Filmen, die zur Rissbildung neigen. Genauso kann jedoch auch die Auswaschung niedermolekularer Filmbestandteile zu einer Versprödung führen. Als Folge solcher Versprödungsprozesse kann es nach thermischer oder hygrischer Bewegung letztendlich zur Ablösung der Beschichtung (Delamination) kommen.<sup>[166]</sup>

Betrachtet man als Beispiel noch einmal Autolacke, hat sich herausgestellt, dass helle Metalllackierungen besonders anfällig für solche Zerstörungsprozesse sind. Generell sind Autobeschichtungen mehrschichtig aufgebaut, wobei es durch die unterschiedlichen Brechzahlen zwischen oberster Klarlacksschicht und Luft sowie durch die Metallpigmente in darunter liegenden Basislack dazu kommt, dass Licht in der Oberschicht (Klarlack) mehrfach reflektiert wird. Das wiederum verstärkt Probleme wie Rissbildung, Glanzabfall und Vergilbung zusätzlich. Des Weiteren kann es an der Grenzschicht zwischen Basis- und Klarlack durch ionische Produkte, die durch photochemische Prozesse gebildet wurden, zu osmotischen Blasen kommen, die wiederum zu einer Ablösung der Beschichtung führen.<sup>[167]</sup>

In Hinblick auf den Einfluss des Substrats auf die Witterungsbeständigkeit einer Beschichtung soll z.B. auf Holzlacke hingewiesen werden. Dort tritt neben der thermischen Bewegung, die bei jedem Lack auftritt, zusätzlich noch hygrische Bewegung durch Quellung des Holzes bei hoher Luftfeuchtigkeit auf.<sup>[166]</sup>

Der Preis spielt als oberstes Kriterium immer eine entscheidende Rolle. Je nach gewünschten Eigenschaften des Lackes entstehen unterschiedlich hohe Kosten. Sehr eng mit dem Preis verknüpft ist auch die Geschwindigkeit bei der Herstellung (Taktzeiten bei industriellen Beschichtungen).

Auch das Schaffen von Alleinstellungsmerkmalen anhand bisher noch nicht dagewesener Eigenschaften kann ein Antrieb der Entwicklung neuer Lacksysteme sein

Abschließend sollen noch einige Beispiele für weitere Anforderungen an Beschichtungen Erwähnung finden. So erwartete man beispielsweise für Parkettbeschichtungen eine hohe Abriebfestigkeit. Hohe Elastizität wird von UV-Druckfarben auf beweglichen Kunststoffsubstraten oder von Lacken, die mittels *coil coating* appliziert werden, erwartet. Lacke für den Außenbereich sollten sich besonders durch Wetter-, Chemikalien- und Kratzbeständigkeit auszeichnen.<sup>[168]</sup>

Neben all diesen Faktoren stellen auch ökologische Aspekte eine Herausforderung dar. Materialien oder Additive, die im Rahmen der REACH-Richtlinien aus Gesundheitsgründen vom Markt genommen werden, müssen möglichst schnell durch neue Substanzen mit gleichen oder besseren Eigenschaften ersetzt werden. Im Bezug auf den VOC-Gehalt von Epoxidharzen wurde beispielsweise der Einsatz niedrigviskoser Systeme sowie wasserbasierter Epoxidharze gefördert. Der Gebrauch von giftigen Chrom-Verbindungen für den Korrosionsschutz ließ sich durch Amin- bzw. Amid-gehärtete Epoxy-Zinkstaub-Grundierungen einschränken.<sup>[169]</sup>

Diese Auswahl an Problemen, die mit der intensiven Nutzung heutiger Lacke einhergehen, soll verdeutlichen, wie viel Entwicklungsarbeit noch immer nötig ist, um die Eigenschaften der Beschichtungen bei niedrigen Produktionskosten zu verbessern und die Lacke damit für neue Anwendungsgebiete zu erschließen. Die Anforderungen an Qualität, Produktionsgeschwindigkeit, Haltbarkeit und nicht zuletzt den Preis steigen ständig. Ein Teil dieser Arbeit soll sich mit der Verbesserung von Eigenschaften wie der Erhöhung der Schlagzähigkeit und der Verbesserung der Kratzfestigkeit von Lacken befassen.

### 3.7. Wissenschaftliche Konzepte zur Schlagzähmodifizierung von Lacken

Für spröde Beschichtungen, wie es beispielsweise Epoxide sind, die leicht zur Rissbildung neigen, ist es inzwischen sehr wichtig geworden, diese Sprödigkeit zu verbessern. Man spricht in diesem Zusammenhang von einer Schlagzähmodifizierung. Für die Verbesserung der Schlagzähigkeit von Lacken gibt es unterschiedliche wissenschaftliche Konzepte. Alle beruhen auf der Ausstattung einer Matrix mit weichen Domänen einer zweiten Phase, die in der Lage sind, Stoßenergie zu absorbieren und gleichmäßig über die Beschichtung zu verteilen.<sup>[170]</sup>

Entweder geht es dabei um „nicht-reaktive“ Domänen wie bei der Modifizierung mit Kautschuk, analog der Schlagzäh-Modifizierung von Styrol in SBR-Kautschuk, oder um „reaktive“ Domänen. Organische nicht-reaktive Domänen können aus Blockcopolymer-Mizellen oder Core-Shell-Partikeln bestehen, reaktive aus hvz Polymeren oder kleineren Core-Shell-Polymeren (Bsp.: HSPs).

Erst kürzlich wurden amphiphile **Blockcopolymere** (BCP) als neue Schlagzähmodifizierer (*high impact modifiers*) vorgeschlagen. Eine mikroskopische Phasenseparation durch abstoßende Wechselwirkungen zwischen nicht mischbaren Blöcken des BCP oder durch schlechte Löslichkeit in der Matrix führt entweder schon vor oder erst während der Vernetzung (*reaction induced phase separation*)<sup>[171]</sup> zu einer Mizellbildung.

Solche Mizellen sind typischerweise 10-50 nm groß und sorgen für verbesserte Schlagzähigkeit bei gleichbleibend guten mechanischen Eigenschaften.<sup>[172, 173]</sup> Bei stabilisierten Mizellen bleibt diese Mizellgröße erhalten. Im Falle starker Wechselwirkungen eines Blockes kann es dagegen zur makroskopischen Entmischung und daraus resultierend zu Problemen wie dem Verlust von Transparenz kommen. Diese Mizell-BCP-Weichphasen sind in der Lage, Stoßenergie zu absorbieren und gleichmäßig in der Matrix zu verteilen.<sup>[158]</sup> Die Neigung zur Rissbildung wird so verringert und die Schlagzähigkeit der Beschichtung erhöht. Im Vergleich zur Photohärtung muss bei der thermischen Härtung zusätzlich über einen breiten Temperaturbereich sichergestellt sein, dass sich die entscheidenden

Gleichgewichte zwischen Löslichkeit und Unlöslichkeit der verschiedenen Blöcke des BCP nicht ändern und die Nanostrukturierung erhalten bleibt. Die schnelle Photohärtung dagegen friert die selbst angeordnete Struktur ein und verhindert eine weitere Neuordnung.<sup>[158]</sup>

Eine andere Form weicher Domänen stellen **Core-Shell-Partikel** dar. Sie sind unimolekular, zwischen 100-300 nm groß und tragen um einen eher weichen Kern ( $T_g$  kleiner als die der Epoxymatrix) eine Schale als zweite Phase. Nicht reaktive Core-Shell-Partikel können über Emulsionspolymerisation hergestellt werden. Aufgrund der Größe der Partikel gibt es jedoch optische Probleme, d.h. Beschichtungen verlieren nach Zugabe ihre Transparenz. Als ein wichtiges Beispiel für core-shell-artige Schlagzähmodifizierer von PVC gilt z.B. das Polymer aus einem vernetzten Poly(butylacrylat)-Kern mit einer PMMA-Schale. Der kautschukartige Kern wäre mit einer  $T_g$  von  $-56\text{ °C}$  allein nicht zu verwenden und erst die Pfröpfung einer PMMA-Schale mit  $T_g$  von  $115\text{ °C}$  ermöglicht z.B. die Sprühtrocknung und verbessert die Anbindung an die PVC-Matrix.<sup>[174]</sup>

**Hvz Polymere** werden ebenfalls als interessante Klasse neuer Schlagzähmodifizierer gehandelt.<sup>[2-6]</sup> Sie sind mit einer Größe von  $<10\text{ nm}$  relativ klein und sie führen zu homogenen, transparenten Filmen. Hvz Polymere können über ihre zahlreichen Endgruppen als multifunktionelle Quervernetzer kovalent in den Lack einbinden und die Vernetzungsdichte erhöhen. Stoßenergie kann so sehr gut dissipiert werden.

Durch sternförmige Pfröpfung linearer Polymere an hvz Polymere entstehen **Hyperstern-Polymere (HSP)**. Aufgrund der hohen Armzahl besitzen sie meist sehr große Molmassen und sind mit bis zu  $50\text{ nm}$  größer als hvz Polymere. Sie können als kleine Core-Shell-Partikel angesehen werden, mit einem hvz Kern, der von einer Schale aus linearen Armen umgeben ist. Über funktionelle Gruppen an den Armen verspricht man sich eine gute Einbindung in die Lackmatrix sowie eine Erhöhung der Netzwerkdicke, ähnlich wie bei hvz Polymeren. Der Unterschied zu hvz Polymeren ist, dass HSPs aufgrund ihrer Größe als Partikel angesehen werden können und über ihre linearen Arme Flexibilität in das Netzwerk einbringen und somit die Dämpfung verbessern könnten.

Serra untersuchte unterschiedliche Hyperstern-Polymere und konnte in einer BisphenolA-Diglycidylether-Matrix durch Zusatz eines Hyperstern-förmigen Polymers (PGOH-*b*-PCL), welches aus hvz Polyglycidol und daran graftedem linearem Polycaprolacton aufgebaut ist, eine Verbesserung der Schlagzähigkeit erreichen.<sup>[14]</sup> Daneben wurde der Schrumpf reduziert und die Nacharbeitbarkeit (*reworkability*) verbessert, ohne die Verarbeitbarkeit oder den Härtungsprozess negativ zu beeinflussen. Wurde der erste hvz Polyglycidol-Kern dagegen mit Polystyrol-Armen (PS) ausgestattet, kam es aufgrund der inhärenten Sprödigkeit des PS zu keiner Schlagzähigkeitsverbesserung. Auch mit HSPs aus hvz 4-Chloromethylstyrol (4-CMS) im Kern konnte eine Zähigkeitsverbesserung erreicht werden.<sup>[13]</sup>

## Diskussion und Ergebnisse

Der Teil „Diskussion und Ergebnisse“ wird unterteilt in die Synthese unterschiedlicher Hyperstern-Polymere (HSP), die alle auf zwei verschiedenen hvz aromatisch/aliphatischen Kernen beruhen, und die Anwendung dieser HSPs als multifunktionelle hvz Quervernetzer in Lacken. Die Hypersterne wiederum sind zu unterteilen in solche mit Polyoxazolin- und andere mit Polymethacrylat-Armen. Für die Verwendung als Quervernetzer/Reaktivzusatz in Lacken wurde neben einem 2K-PUR-System ausführlicher ein bis-cycloaliphatisches Epoxysystem (CE) untersucht.

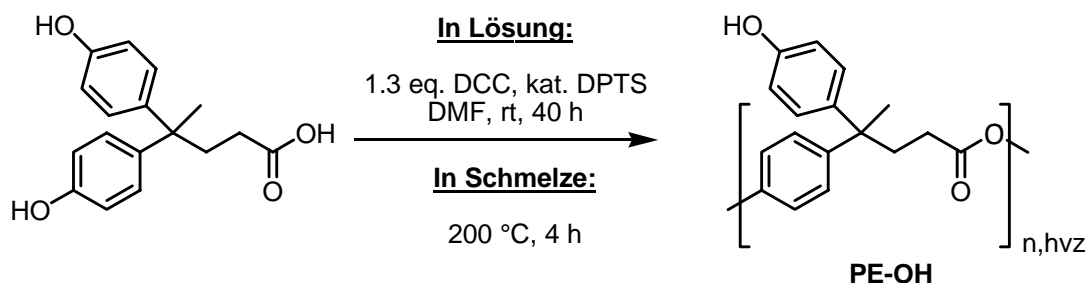
### 4 Synthese hochverzweigter Makroinitiatoren

Im Rahmen dieser Promotionsarbeit wurden zwei hvz aromatisch/aliphatische Polymere dargestellt, die teilweise eine Modifizierung erforderten, um als Makroinitiatoren zu dienen. Zum einen wurde ein hvz Polyester (**PE-OH**) dargestellt, der nach Modifizierung zu **PE-MI1** die CROP von Oxazolinen, oder als **PE-MI2** die ATRP von Methacrylaten initiierte, und zum anderen ein hvz Polyvinylbenzylchlorid (**PVBC**), das direkt für beide Polymerisationsarten als Makroinitiator genutzt werden konnte. Ausgehend von diesen hvz Makroinitiatoren sollten Hyperstern-Polymere über *grafting from* Reaktionen wie die CROP oder die ATRP aufgebaut werden.

#### 4.1. Polyester-Makroinitiatoren PE-MI1 und PE-MI2

##### 4.1.1. Polyester-Kern (PE-OH)

Schema 38 zeigt die Synthese des hvz **PE-OH** über eine Polykondensationsreaktion von 4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)valeriansäure. Wie in der Literatur beschrieben, kann sowohl in Lösung<sup>[87]</sup> als auch in Schmelze synthetisiert werden.<sup>[141]</sup> Für die Synthese in Lösung wurde die Säure mittels Dicyclohexyl-carbodiimid (DCC) *in-situ* derivatisiert, um dann mit katalytischen Mengen *p*-Dimethylaminopyridinium-*p*-toluylsulfonat (DPTS) gegenüber nukleophiler Substitution aktiviert zu werden.<sup>[175]</sup> Im Vergleich zur Schmelzopolymerisation sind so höhere Molmassen erzielbar, weswegen für darauffolgende Modifizierungen nur der Kern aus Lösungspolymerisation verwendet wurde. Nachteilig ist jedoch die aufwändige Reinigung, die nötig ist, um entstandenen DCC-Harnstoff zu entfernen.



Schema 38: Synthese von hvz aromatisch/aliphatischem Polyester PE-OH.

Die erhaltenen analytischen Daten einer Polymerisation in Lösung sowie in Schmelze sind vergleichend in Tabelle 1 zusammengefasst und zeigen, dass beide Proben relativ geringe Molmassen aufweisen, was für die Verwendung als hvz Kern von Hyperstern-Polymeren von Vorteil ist. Besonders wird dadurch die NMR-spektroskopische Charakterisierung der daraus resultierenden Hypersterne erleichtert. Neben der NMR-Spektroskopie war Gelpermeationschromatographie (*size exclusion chromatography*, SEC) ein wichtiges Werkzeug zur



Abschätzung der Molmassen. Bei der Molmassenberechnung anhand von Kalibrierlösungen wird die Molmasse oft zu hoch bestimmt, was auf der geringeren Anzahl von Verschlaufungen im Vergleich zu den linearen Polymeren beruht. Absolute Werte für  $M_w$  liefern statische Lichtstreu-Detektoren. Niedermolekulare Anteile werden dabei allerdings nur unzureichend gut erfasst, so dass es mit statischer Lichtstreuung nur schwer möglich ist, den kompletten Molmassenbereich verlässlich wiederzugeben. Ein weiteres Problem stellen Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial dar, die aufgrund der Vielzahl polarer Endgruppen häufig auftreten. Aus diesem Grunde ist zu bemerken, dass SEC hier mehr eine grobe Abschätzung der Molmassen darstellt. Solange die Molmassen jedoch niedrig genug sind (bis ca. 10 000 g/mol), konnten sie verlässlich  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch über Analyse der fokalen Einheit bestimmt werden. Die Produkte waren mit Polydispersitäten zwischen 2.1 und 2.4 relativ breit verteilt, was jedoch für hvz Polymere üblich ist.

**Tabelle 1: Analysenwerte eines aus Lösung bzw. in Schmelze dargestellten hvz Polymers PE-OH.**

<b>In Lösung</b>  <b>(PE-OH_1)</b>	$M_n^1 = 5\,400\text{ g/mol}$	$M_w^1 = 12\,900\text{ g/mol}$	$PD^1 = 2.4$
	$DB_{\text{Frey}} = 0.53$	$DB_{\text{Fréchet}} = 0.55$	
	OH-Zahl (pot.Titr.) = 3.35 mmol/1 g		
	OH-Zahl ( $^1\text{H-NMR}$ ) = 3.36 mmol/1 g		
	Endgruppen pro mol = $18 (\pm 5)^2$		
<b>In Schmelze</b>  <b>(PE-OH_2)</b>	$M_n^1 = 2\,600\text{ g/mol}$	$M_w^1 = 5\,400\text{ g/mol}$	$PD^1 = 2.1$
	$DB_{\text{Frey}} = 0.45$	$DB_{\text{Fréchet}} = 0.58$	
	OH-Zahl ( $^1\text{H-NMR}$ ) = 4.19 mmol/1 g		
	Endgruppen pro mol = $11 (\pm 5)^2$		

<sup>1</sup> Mittels SEC nach linearem Fit bestimmt (LS-Detektor, in DMAc+LiCl)

<sup>2</sup> Berechnet über OH-Zahl  $\cdot M_n$

Für die weitere Umsetzung war es nützlich, die OH-Zahl über potentiometrische Titration zu bestimmen. Dafür wurden alle phenolischen OH-Gruppen mit einem Überschuss Essigsäureanhydrid umgesetzt. Für die abschließende Titration von Essigsäure kann der gebildete Ester als blockierte Essigsäure verstanden werden. Nach erfolgter Reaktion wurde alles verbliebene  $\text{Ac}_2\text{O}$  zu Essigsäure hydrolysiert und diese potentiometrisch titriert (ISO 2554-1974). Durch Rückrechnung kann daraus die ursprünglich vorhandene Menge phenolischer OH-Gruppen bestimmt werden. Zur Absicherung wurde für niedermolekulare Proben die OH-Zahl auch mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelt (siehe S. 140), die Werte aus beiden Methoden stimmen sehr gut überein (Tabelle 1). Aus dem Produkt aus OH-Zahl und  $M_n$  ergibt sich eine Endgruppenzahl von  $18 (\pm 5)$  für **PE-OH\_1** und  $11 (\pm 5)$  für **PE-OH\_2**.

Eine ausführliche quantitative Strukturanalyse von **PE-OH** findet man in der Literatur.<sup>[176]</sup> Dort wurden Oligomere untersucht und die typischen Einheiten T, D und L bei unterschiedlichen Umsätzen genau quantifiziert.

Die für weitere Umsetzungen verwendeten Proben des hvz **PE-OH** wurden alle in Lösung polymerisiert und sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Molmassen aus  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und SEC stimmen sehr gut überein. Die Polydispersitäten der Proben liegen mit 1.9-3.0 im für hvz Polymere normalen Bereich. Da die OH-Zahlen, die mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt wurden, untereinander relativ ähnlich sind, ergibt sich eine Zunahme der Endgruppen pro Molekül bei steigender Molmasse. Die Polymere besitzen zwischen ca. 10 und 45 Endgruppen pro Molekül.

Tabelle 2: Analysenwerte unterschiedlicher PE-OH aus Lösungspolymerisation für die weitere Verwendung.

Probe	Ausbeute [%]	$M_{n,NMR}^1$ [g/mol]	$M_{n,SEC}^2$ [g/mol]	PD <sup>2</sup>	OH-Zahl <sup>3</sup>	Endgruppen pro Molekül <sup>[4]</sup>	DB <sub>Frey</sub> <sup>1</sup>	DB <sub>Fréchet</sub> <sup>1</sup>
PE-OH_1	70	4 300	5 400	2.4	3.36	18 (±5)	0.53	0.55
PE-OH_3	66	6 000	6 700	1.9	3.73	25 (±10)	0.47	0.52
PE-OH_4	66	3 300	4 000	3.0	3.93	16 (±5)	0.48	0.53
PE-OH_5	41	10 000	9 700	1.9	3.69	36 (±10)	0.50	0.52

<sup>1</sup> Mittels <sup>1</sup>H-NMR laut Literatur bestimmt.

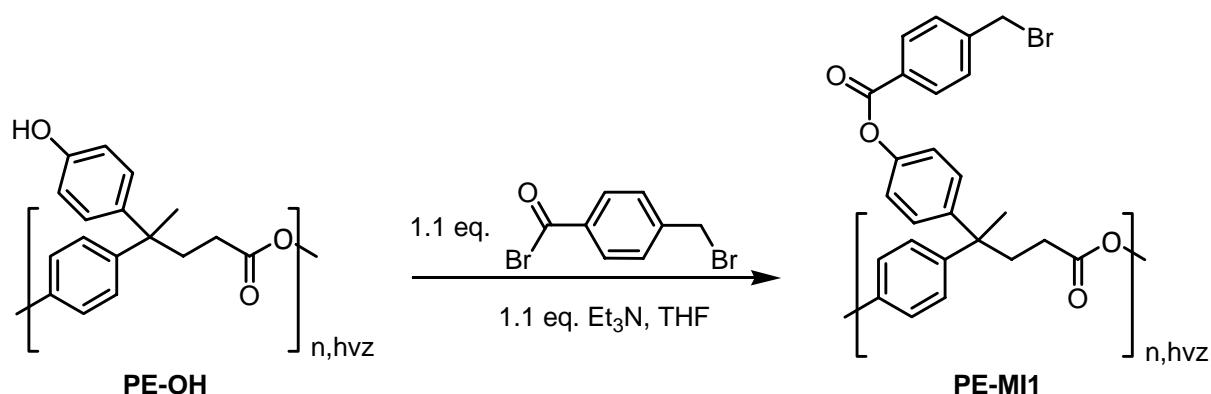
<sup>2</sup> Mittels SEC nach linearem Fit bestimmt (LS-Detektor, in DMAc+LiCl)

<sup>3</sup> Mittels <sup>1</sup>H-NMR bestimmt (siehe S. 140)

<sup>4</sup> Berechnet als Produkt aus OH-Zahl und  $M_{n,SEC}$ .

#### 4.1.2. Makroinitiatoren für die Oxazolinpolymerisation (PE-MI1)

Für die Synthese von Hyperstern-Polymeren mit Polyoxazolinarmen wurde der hochverzweigte Polyester **PE-OH** zu einem Makroinitiator **PE-MI1** umgesetzt, der Benzylbromid-Gruppen für die Initiierung der kationisch ringöffnenden Polymerisation (CROP) von Oxazolinen trägt (Schema 39).



Schema 39: Synthese des hvz Makroinitiators PE-MI1 für die Oxazolinpolymerisation ausgehend von PE-OH.

Der Modifizierungsgrad konnte variiert werden, was von Interesse ist, um später die Armdichte der Hyperstern-Polymere verändern zu können. Er konnte aufgrund der hohen Zahl von Endgruppen gut mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt werden, wofür Signale der verbliebenen OH-Gruppen und der neu angeknüpften Benzylbromid-Gruppen herangezogen wurden (Abb. 21). In Tabelle 3 sind die verschiedenen Produkte sowie die jeweiligen zugehörigen Ausgangsverbindungen (hvz Kerne) zusammengestellt. Die Polydispersitäten ändern sich nur unwesentlich durch die Modifizierung und für alle bis auf zwei Proben stimmen  $M_{n,NMR}$  und  $M_{n,SEC}$  im Rahmen der Fehlergrenzen relativ gut überein. Für die Proben **PE-MI1\_4** und **PE-MI1\_5** scheint dagegen die NMR-spektroskopische Molmassenbestimmung mit Hilfe der fokalen Gruppe fehlerbehaftet zu sein. Trotz kleiner Molmassen, die die NMR-spektroskopische Bestimmung möglich machen, ist den Molmassen aus SEC hier mehr Glauben zu schenken. Die relativ schmale Polydispersität von 1.8-1.9 sagt aus, dass  $M_{n,SEC}$  sehr nahe an der absolut bestimmten  $M_{w,SEC}$  liegen wird und damit verlässlicher ist als die Molmasse aus NMR-Spektroskopie. Die Moleküle haben je nach Modifizierungsgrad zwischen 8 (±2) und 32 (±10) Initiatorgruppen und können so zu Hypersternen mit 6 bis 42 Armen führen.

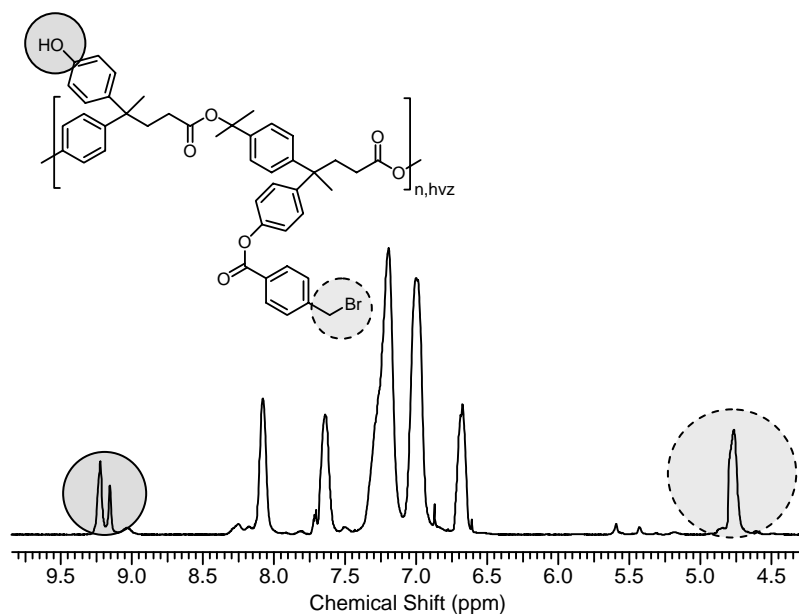


Abb. 21:  $^1\text{H}$ -NMR-Signale, die für die Bestimmung der Modifizierungsgrade der Makroinitiatoren PE-MI1 herangezogen wurden, in  $\text{DMSO-}d_6$ .

Tabelle 4 zeigt die Glastemperaturen  $T_g$  sowie die Hauptabbautemperaturen laut TGA einiger ausgewählter Proben. In Abb. 22 sind die DSC-Kurven des hvz Kerns **PE-OH\_1** und unterschiedlich stark modifizierter Makroinitiatoren dargestellt. Der kontinuierliche Anstieg der Molmasse während der Modifizierung des Kerns wird in Abb. 23 verdeutlicht.

Bezüglich des thermischen Abbauverhaltens konnte mit Hilfe von Pyrolyse-GC-MS gezeigt werden, dass bei der unvollständig modifizierten Probe **PE-MI1\_1 (27%)** bei 258 °C eine Seitenkettenspaltung stattfindet (Br-Einheiten gespalten) und dass es erst bei 422 °C zur Hauptkettenspaltung kommt (Phenole und *p*-Methylbenzoesäure entstanden).

Tabelle 3: Analysenwerte der Makroinitiatoren PE-MI1 und der jeweiligen Ausgangssubstanzen (PE-OH).

Probe	Modifiz.-grad <sup>1</sup>	Ausbeute [%]	$M_{n,NMR}$ <sup>1</sup> [g/mol]	$M_{n,SEC}$ <sup>2</sup> [g/mol]	PD <sup>2</sup>	OH-Zahl bzw. Br-Zahl <sup>3</sup> [mmol/g]	Br-Endgruppen pro Molekül <sup>4</sup>
PE-OH_4	--	66	3 300	4 000	3.0	3.93	--
PE-MI1_1	27%	62	6 800	9 000	2.4	0.89	8 ( $\pm 2$ )
PE-MI1_2	100%	48	9 000	13 000	2.2	2.27	30 ( $\pm 10$ )
PE-OH_3	--	66	6 000	6 700	1.9	3.73	--
PE-MI1_3	100%	56	11 000	13 000	2.1	2.15	28 ( $\pm 10$ )
PE-MI1_4	100%	25	8 000	15 000	1.9	2.15	32 ( $\pm 10$ )
PE-OH_1	--	70	4 300	5 400	2.4	3.36	--
PE-MI1_5	100%	64	3 700	6 500	1.8	1.93	13 ( $\pm 4$ )

<sup>1</sup>  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch aus Signalen für H-8' und H-12 bestimmt. Molmassenbestimmung bezogen auf fokale  $\text{COOH-CH}_2$ -Gruppe bei 2.0 ppm in  $\text{DMSO-}d_6$ .

<sup>2</sup> Mittels SEC nach linearem Fit bestimmt (LS-Detektor, in  $\text{DMAc+LiCl}$ )

<sup>3</sup> Mittels  $^1\text{H}$ -NMR bestimmt (siehe S. 140)

<sup>4</sup> Berechnet als Produkt aus Br-Zahl und  $M_{n,SEC}$ .

Tabelle 4: Thermische Eigenschaften eines hvz Kerns und verschiedener Makroinitiatoren.

	$T_{g,DSC}$ [°C]	$T_{DTG}^1$ [°C]
<b>PE-OH_1</b>	125	411 (87%)
<b>PE-MI1_1 (27%)</b>	134	258 (14%) 422 (55%)
<b>PE-MI1_3 (100%)</b>	128	316 (24%) 424 (40%)

<sup>1</sup> Temperatur der Maxima der ersten Ableitung und Masseverlust in Klammern laut TGA

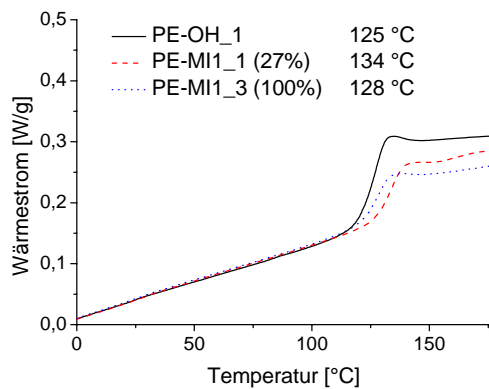


Abb. 22: DSC-Kurven des hvz Kerns PE-OH\_1 und unterschiedlich stark modifizierter Makroinitiatoren PE-MI1.

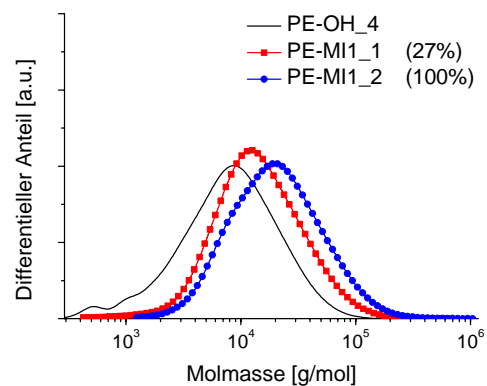
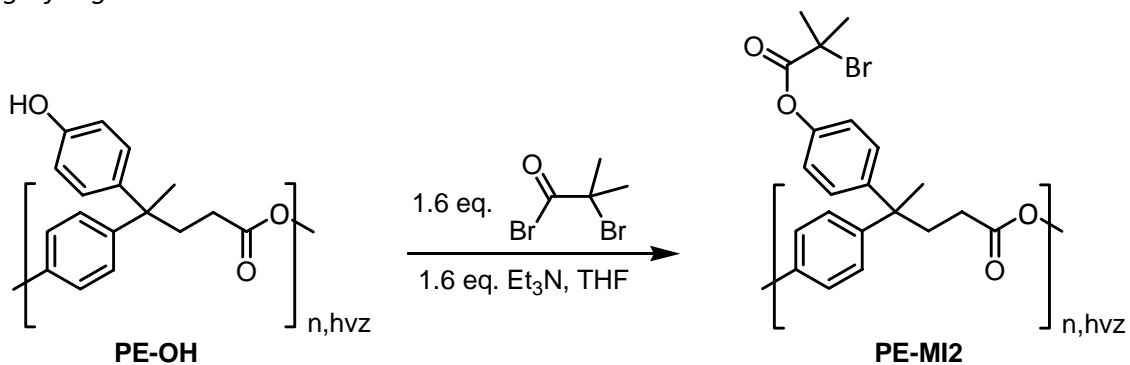


Abb. 23: Differenzielle Molmassenverteilung des hvz Kerns PE-OH\_4 und unterschiedlich stark modifizierter Makroinitiatoren PE-MI1.

#### 4.1.3. Makroinitiatoren für die ATRP von Methacrylaten (PE-MI2)

Für die Synthese andersartiger Hypersterne mit Polymethacrylat-Armen wurde der entsprechende Makroinitiator **PE-MI2** durch Veresterung von **PE-OH** mit  $\alpha$ -Bromo-*iso*-butyrylbromid hergestellt (Schema 40). Diese **PE-MI2** sollen später der Initiierung des *graftings* linearer Arme über ATRP dienen.



Schema 40: Synthese der hvz Makroinitiatoren PE-MI2 für ATRP aus PE-OH.

In Tabelle 5 sind die dargestellten Makroinitiatoren **PE-MI2** einmal mit 85% und mit 100% Modifizierungsgrad im Vergleich zu dem hvz Kern **PE-OH\_4**, der als Ausgangsverbindung diente, dargestellt. Man erkennt, dass die Molmasse aus SEC genauso wie die  $T_g$  (Tabelle 6) mit steigendem Modifizierungsgrad zunimmt (Abb. 24, Abb. 25).  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch konnte keine zahlenmittlere Molmasse mehr ermittelt werden, da die Signale der fokalen Einheit überlagert waren. Die Makroinitiatoren besitzen ungefähr 30-40 ( $\pm 10$ ) Br-Initiatorgruppen und können so zu Hypersternen mit bis zu 20-50 Armen führen. Auffällig ist,

dass die PD durch Modifizierung stark abnehmen. Das ist zum einen darauf zurückzuführen, dass durch erneute Reinigungsschritte in gewisser Weise eine Fraktionierung stattfindet und z.B. niedermolekulare Bestandteile weiter abgetrennt werden. Vor allem jedoch erkennt man an den SEC-Elutionskurven in DMAc (hier nicht dargestellt) eine Verringerung des hydrodynamischen Radius bei der Modifizierung. Diese kompaktere Struktur der hvz Makroinitiatoren resultiert aus einer stark verringerten Polarität der ursprünglich hochpolaren Endgruppen nach Modifizierung und aus einer schlechteren Löslichkeit im polaren Lösungsmittel DMAc. Sie sind dadurch weniger gut durchspült und haben eine kompaktere Struktur. Für **PE-MI1** aus dem vorhergehenden Kapitel, das Benzylchlorid-Endgruppen trägt, war dieser Effekt weniger stark ausgeprägt.

Betrachtet man die Kennwerte der thermischen Stabilität  $T_{DTG}$  und  $T_{10\%}$ , so erkennt man, dass der thermische Abbau bei allen Makroinitiatoren im Vergleich zum hvz Kern früher einsetzt. Das kann mit der großen Zahl Br-Endgruppen erklärt werden. Schon für die **PE-MI1**, die ebenfalls Br-Endgruppen trugen, konnte mittels Pyrolyse-GC-MS die Spaltung der C-Br-Bindungen bei 258 °C nachgewiesen werden (Kapitel 4.1.2, S. 58).

**Tabelle 5: Analysenwerte des hvz Kerns und daraus resultierender Makroinitiatoren PE-MI2.**

Probe	Modifiz.-grad <sup>1</sup>	Ausbeute [%]	$M_{n,SEC}$ <sup>2</sup> [g/mol]	PD <sup>2</sup>	OH-Zahl bzw. Br-Zahl <sup>3</sup> [mmol/g]	Br-Endgruppen pro Molekül <sup>4</sup>
<b>PE-OH_4</b>	--	66	4 000	3.0	3.93	--
<b>PE-MI2_1</b>	<b>85</b>	55	12 500	1.6	2.28	29 ( $\pm 10$ )
<b>PE-MI2_2</b>	<b>100</b>	53	13 000	1.6	2.40	31 ( $\pm 10$ )
<b>PE-MI2_3</b>	<b>100</b>	87	18 000	1.7	2.37	43 ( $\pm 10$ )

<sup>1</sup> <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch aus Signalen für H-8' und H-12 bestimmt.

<sup>2</sup> Mittels SEC nach linearem Fit bestimmt (LS-Detektor, in DMAc+LiCl)

<sup>3</sup> Mittels <sup>1</sup>H-NMR bestimmt (siehe S. 140)

<sup>4</sup> Berechnet als Produkt aus Br-Zahl und  $M_{n,SEC}$ .

Abb. 26 zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eines unvollständig modifizierten **PE-MI2**. Zur Bestimmung des Modifizierungsgrades wurden Signale der <sup>1</sup>Propylbromid-Gruppe und der aromatischen Protonen in *ortho*-Position zur OH-Gruppe verwendet.

**Tabelle 6: Thermische Eigenschaften des hvz Kerns und verschiedener Makroinitiatoren.**

	$T_{g,DSC}$ [°C]	$T_{DTG}$ <sup>1</sup> [°C]	$T_{10\%}$ [°C] <sup>2</sup>
<b>PE-OH_4</b>	114	405 (54%) 424 (32%)	311
<b>PE-MI2_1 (85%)</b>	131	290 (22) 430 (59)	280
<b>PE-MI2_2 (100%)</b>	138	295 (24) 431 (56)	283

<sup>1</sup> Temperatur der Maxima der ersten Ableitung und Masseverlust in Klammern laut TGA

<sup>2</sup> Thermische Abbautemperatur bei 10% Gewichtsverlust laut TGA

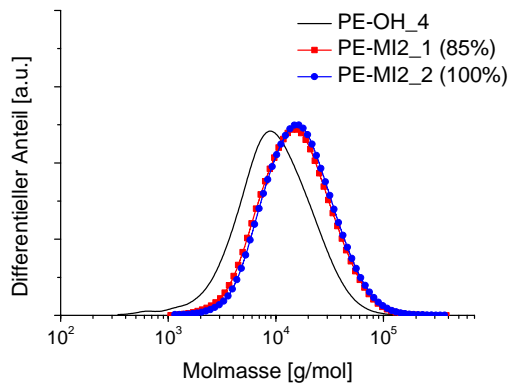


Abb. 24: Differentielle Molmassenverteilung des hvz Kerns PE-OH<sub>4</sub> und unterschiedlich stark modifizierter Makroinitiatoren PE-MI2.

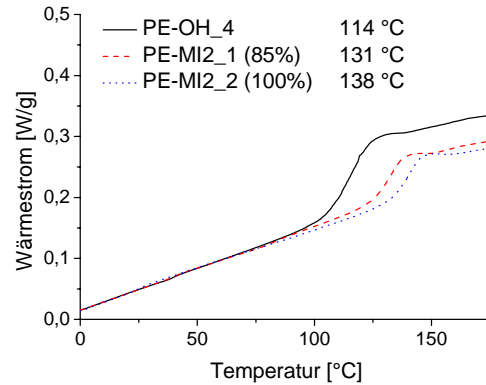


Abb. 25: DSC-Kurven des hvz Kerns PE-OH<sub>4</sub> und unterschiedlich stark modifizierter Makroinitiatoren PE-MI2.

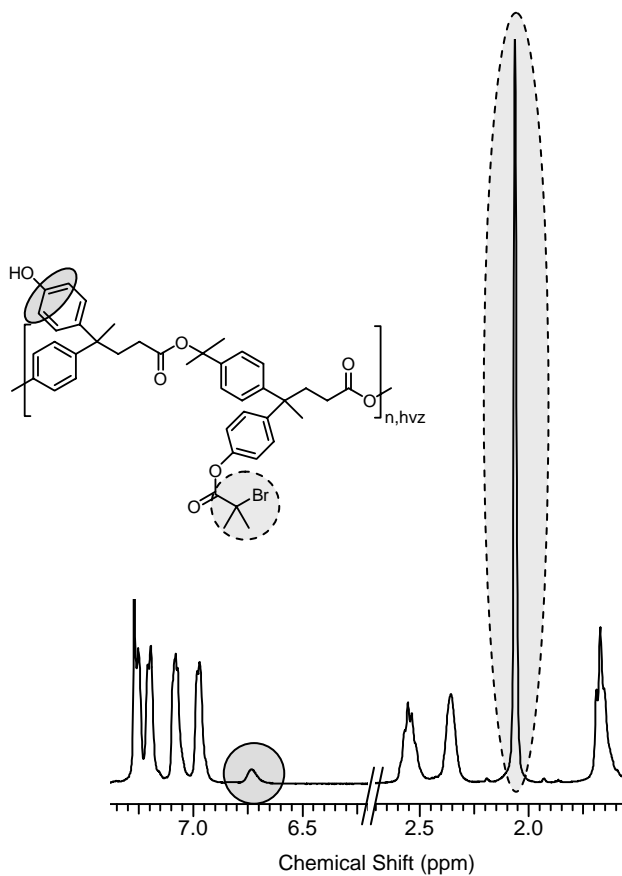
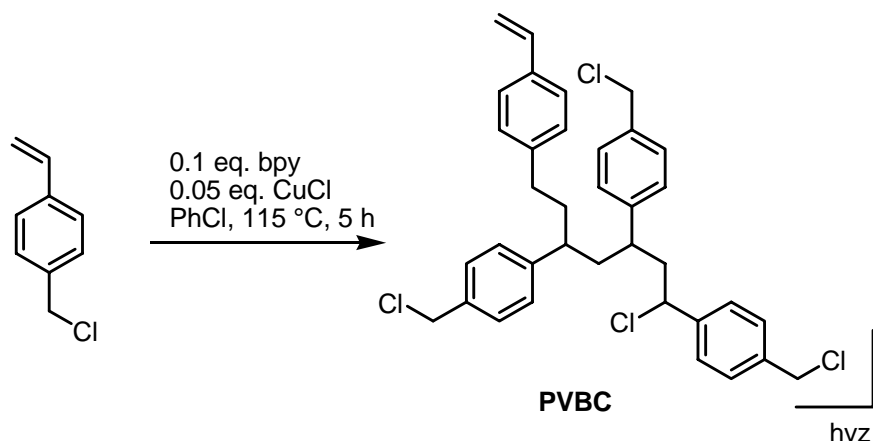


Abb. 26: Ausschnitt des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von PE-MI2<sub>1</sub> mit 85% Modifizierungsgrad in CDCl<sub>3</sub>.

#### 4.2. Poly(vinylbenzylchlorid)-Makroinitiator (PVBC)

Für die Synthese von Hyperstern-Polymeren sollte ein zweiter, ebenfalls aromatisch/aliphatischer hvz Kern bereitgestellt werden, falls Probleme bezüglich der Stabilität der Esterbindung im hvz PE-OH auftreten sollten. Daher wurde hvz Polyvinylbenzylchlorid (PVBC) wie in der Literatur beschrieben über SCVP/ATRP von *p*-Chloromethylstyrol hergestellt (Schema 41).<sup>[177]</sup>



**Schema 41: Synthese des hvz aromatisch/aliphatischen PVBC aus *p*-Chloromethylstyrol über SCVP/ATRP.**

Charakteristische Daten zweier ähnlicher Ansätze sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Der Monomerumsatz konnte aufgrund von Signalüberlappungen nicht aus  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ermittelt werden.

**Tabelle 7: Analysenwerte des hvz PVBC.**

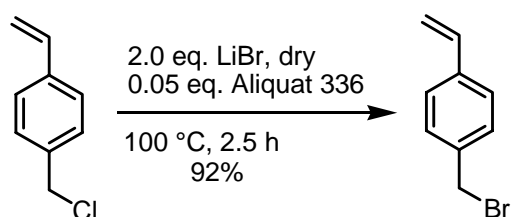
Eintrag	Ausbeute [%]	$P_{n,NMR}$	$M_{n,NMR}$ <sup>1</sup> [g/mol]	$M_{n,SEC}$ <sup>2</sup> [g/mol]	PD <sup>2</sup>	DB <sub>Frey</sub> <sup>1</sup>	DB <sub>Fréchet</sub> <sup>1</sup>	Cl- pro Molekül <sup>3</sup>
PVBC_1	48	21 (±3)	3 200	4 000	2.4	0.50	0.46	20 (±10)
PVBC_2	61	22 (±3)	3 400	3 000	4.0	0.49	0.46	26 (±10)

<sup>1</sup> Mittels  $^1\text{H-NMR}$  laut Literatur bestimmt.<sup>[177]</sup>

<sup>2</sup> Mittels SEC nach linearem Fit bestimmt (LS-Detektor, in DMAc+LiCl)

<sup>3</sup> Berechnet als Produkt aus Cl-Zahl und  $M_{n,SEC}$ .

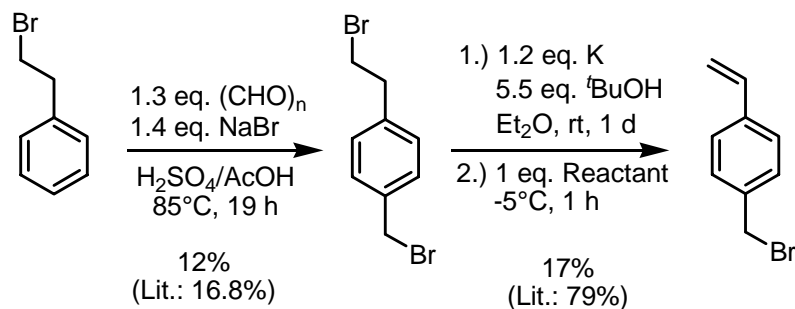
Wie später in Kapitel 5.1.1 (S. 66) ausführlich untersucht, sind Benzylbromid-Gruppen für die Oxazolinpolymerisation wesentlich besser geeignet als Benzylchlorid-Gruppen. Aus diesem Grund wurde versucht, aus **PVBC** das Bromid-Analogon durch Austausch der Chlorid- gegen Bromid-Ionen darzustellen. Dafür wurde eine Vorschrift von Loupy und Pardo herangezogen, die mit LiBr und Aliquat336 als Phasentransferkatalysator arbeiteten.<sup>[178]</sup> Am hvz Polymer verlief dieser Austausch nur unvollständig und unter starker Eliminierung von HCl und folglich Bildung von Doppelbindungen. Als Alternative wurde daher versucht, diesen Austausch am Monomer durchzuführen. Nach Variation der Reaktionsparameter von 2h bei 80°C (unvollständiger Austausch) bis zu 4h bei 100°C (vollständiger Austausch aber beginnende Polymerisation) wurden optimale Reaktionsbedingungen für die vollständige Substitution aller Cl-Gruppen in guten Ausbeuten, aber ohne Beginn der Selbstpolymerisation gefunden (Schema 42).



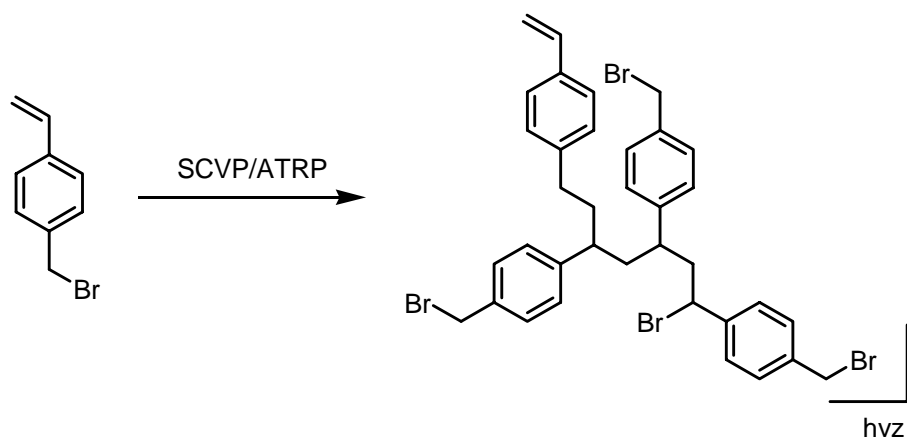
**Schema 42: Darstellung des Benzylbromid-Monomers durch Substitution von Cl.**

Parallel dazu wurde versucht, dieses Monomer wie in der Literatur beschrieben,<sup>[179]</sup> ausgehend von 2-Bromomethylbenzol zu synthetisieren, was jedoch nur in 5% Ausbeute über zwei Stufen gelang (Schema 43). Mit dem nunmehr über zwei Wege zugänglichen *p*-Bromomethylstyrol wurden darauffolgend Polymerisationsversuche nach dem gleichen

Prinzip wie für das Chlorid-Analogon<sup>[177]</sup> unternommen (Schema 44). Wie in Tabelle 8 zu sehen ist, fand auch bei höheren Temperaturen keine Polymerisation statt oder es kam zur Vernetzung. Es ist somit nicht gelungen, das hvz Bromid-Analogon des **PVBC** darzustellen. In der Literatur erlaubte wiederum das Iodid-analogon aufgrund der sehr hohen Reaktivität der Benzyljodid-gruppe eine Polymerisation über SCVP.<sup>[138]</sup> Iodide sind bekannte Transfergruppen für degenerativen Austausch (Schema 6, S. 14) was das Monomer zu einem Inimer macht. Im Falle des *p*-Bromomethylbenzylbromids sollte die Reaktivität allerdings größer sein als z.B. für das Chlor-analogon. Möglicherweise hätte für das Bromid-derivat das Lösungsmittel noch weiter variiert werden müssen, um die Polymerisation zu erreichen.



Schema 43: Darstellung von *p*-Bromomethylstyrol.



Schema 44: Synthese von hvz Poly(*p*-bromomethylstyrol) über SCVP/ATRP.

Tabelle 8: Versuche zur Polymerisation von *p*-Bromomethylstyrol über SCVP/ATRP.

Eintrag	Lösungsmittel	T [°C]	t [h]	Ergebnis
1	tr. PhCl	80 <sup>1</sup>	2	keine Polymerisation
2	tr. PhCl	RF (132)	21	keine Polymerisation
3	tr. PhBr	100	4.5	keine Polymerisation
4	tr. PhBr	120	4.5	keine Polymerisation
5	tr. DMF	180 <sup>1</sup>	4	Gelierung

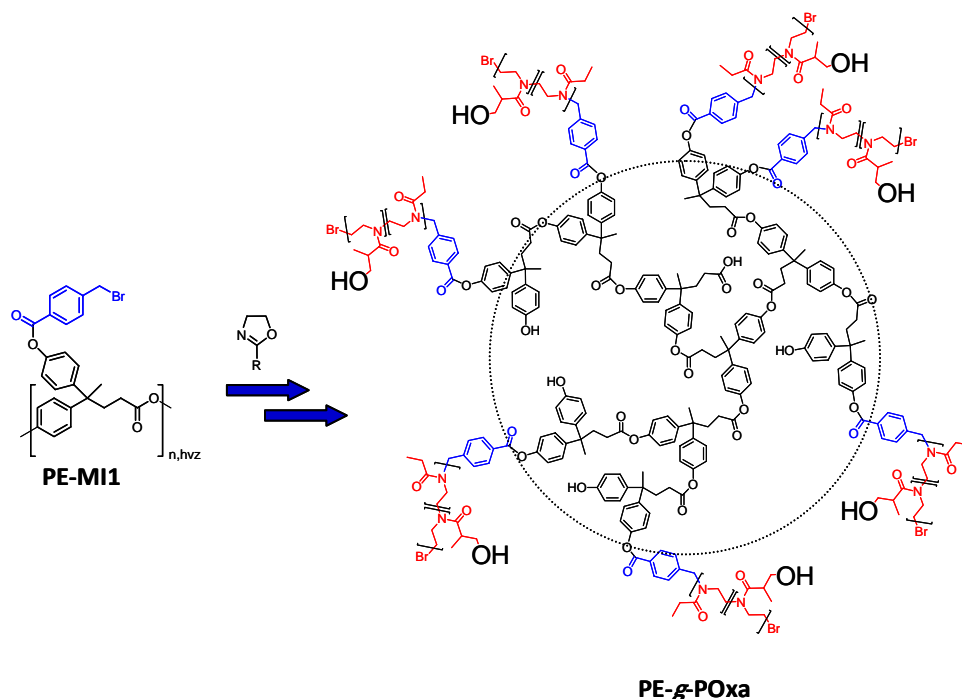
<sup>1</sup> Reaktion in der Mikrowelle in geschlossenem Gefäß

Für die weiteren Arbeiten mit dem hvz Kern wurde deshalb **PVBC** mit Benzylchlorid-Gruppen verwendet, was letztendlich aber genauso zu zufriedenstellenden Ergebnissen führte. Für die nachfolgende Verwendung wurde unter der Annahme, dass keine Eliminierung stattgefunden hat, die Cl-Zahl des hvz **PVBC** berechnet. Da jede polymerisierte Monomereinheit genau ein Cl-Atom trägt und die Masse jeder Wiederholeinheit der des Monomers entspricht, kann die Cl-Zahl über die molare Masse des Monomers berechnet



werden zu 6.55 mmol Cl pro 1 g Polymer. Unter Berücksichtigung der mittels Lichtstreuung bestimmten zahlenmittleren Molmasse ergibt sich eine Zahl von 20 bzw. 26 ( $\pm 10$ ) Initiatorgruppen pro hvz Molekül. Nach *grafting* von linearen Polymerarmen könnten Hypersterne mit ungefähr 10-36 Armen erhalten werden.

## 5 Hypersterne mit POxa-Armen

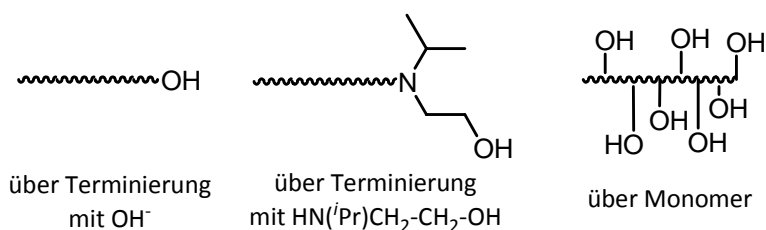


Schema 45: Schematischer Syntheseweg für amphiphile Hyperstern-Polymere am Beispiel der Makroinitiatoren PE-MI1.

Innerhalb dieser Arbeit sollten neue Hyperstern-Polymere synthetisiert werden, die für ihre Anwendung in wasserbasierten Lacken eine Schale aus polaren, wasserlöslichen Armen tragen. Aufbauend auf Arbeiten von Voit und Nuyken<sup>[141]</sup> wurden dafür Polyoxazoline gewählt. Das geplante *grafting from* dieser Polyoxazolin ketten (*core first*-Ansatz) an die modifizierten Endgruppen der hvz Makroinitiatoren ist schematisch in Schema 45 dargestellt. Davor sollte die Methode jedoch zuerst an niedermolekularen Modellverbindungen untersucht werden.

Über die Arme sollten OH-Funktionen in das Polymer eingeführt werden, welche später kovalent über einen Kettentransfermechanismus (Schema 36, S. 49) in den Epoxylack einbinden können. Für die Einführung solcher aliphatischer OH-Funktionen gibt es zwei mögliche Wege: zum einen über die Terminierung der Polyoxazolin ketten durch OH-tragende Capper-Moleküle oder zum anderen über die Wiederholeinheit, also das Oxazolin (Abb. 27), wobei bei letzterer Methode weitaus mehr OH-Gruppen eingeführt werden können als über das Capping. Dabei kann man Homopolymere herstellen, die eine OH-Gruppe in jeder Wiederholeinheit tragen, oder auch Block- und statistische Copolymere, bei denen nicht jede Wiederholeinheit eine OH-Gruppe trägt. In dieser Arbeit wurde hauptsächlich die Variante der Copolymerisation verwendet, da eine zu hohe OH-Dichte innerhalb der Arme wahrscheinlich zu Nebenreaktionen oder Vernetzungen führen würde. Aufgrund starker Wasserstoffbrückenbindungen könnte z.B. neben chemischer auch physikalische Vernetzung auftreten.

Vor Beginn der Arbeit an hvz Makroinitiatoren wurden verschiedene Initiatorfunktionen untersucht und die Einführung von OH-Gruppen über den Copper ausgiebig optimiert, was in den nächsten Kapiteln beschrieben wird.



**Abb. 27: Polymerketten, die mit OH-Gruppen ausgestattet wurden: über Terminierung (links + mitte) bzw. über OH-funktionalisierte Wiederholeinheiten (rechts).**

## 5.1. Lineare Polyoxazolin-Modellverbindungen (POxa)

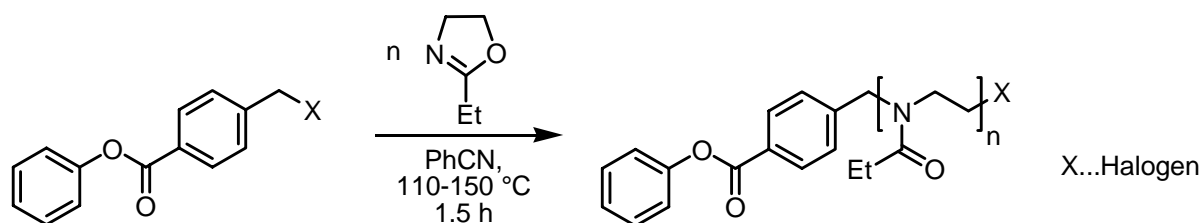
Für spätere Hyperstern-Synthesen sollte die Polymerisation linearer Polyoxazoline an niedermolekularen Modellinitiatoren untersucht werden. Diese Arbeiten werden in 4 Teile untergliedert. Nach dem Vergleich verschiedener Benzylhalogenid-Initiatoren sollte die Einführung von OH-Gruppen über zwei Wege realisiert werden: die Terminierung mit OH-funktionalisierten Cappern und später die Polymerisation OH-tragender Oxazoline. Abschließend wurden für eine Kooperationsarbeit zwischen dem IPF Dresden und der Universität Düsseldorf Adamantan-funktionalisierte Polyoxazoline hergestellt.<sup>[180]</sup>

### 5.1.1. Test der Initiatorfunktionen

Um die Effizienz verschiedener Benzylhalogenid-Initiatoren für die Oxazolinpolymerisation zu vergleichen, wurden unterschiedliche Modellinitiatoren synthetisiert und später mit Ethyloxazolin (EtOxa) umgesetzt (Schema 46).

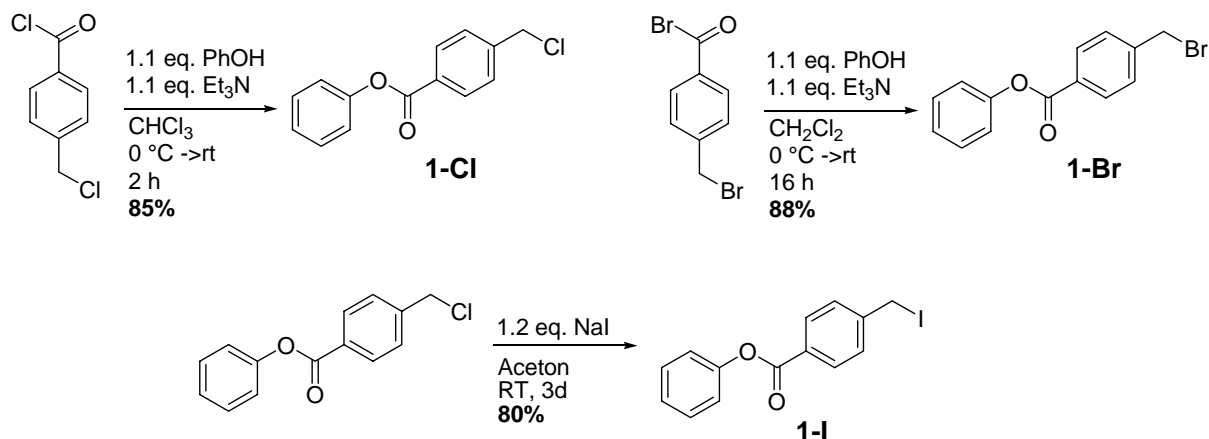
Wichtig war dabei, dass es sich bei den Initiatoren um Moleküle handelt, die dem hvz Kern strukturell ähnlich sind. D.h. es sollten, wie auch in den hvz Kernen **PE-OH**, Alkansäure-Phenol-Esterfunktionen enthalten sein, da dort die Gefahr von hydrolytischer Spaltung besteht.

Benzylchloride und -bromide sowie Tosylate wurden schon im Jahre 1976 von Saegusa, Kobayashi und Yamada verglichen<sup>[181]</sup> und werden noch heute sehr oft für die Oxazolinpolymerisation verwendet.<sup>[47]</sup> Auch Methylidiod kann für eine Initiierung verwendet werden.<sup>[182]</sup>



**Schema 46: Polymerisation von EtOxa mit Hilfe unterschiedlicher Benzylhalogenid-Initiatoren.**

Zu Beginn wurden drei verschiedene Initiatoren hergestellt, die eine Esterbindung enthalten und entweder ein Benzylchlorid, -bromid oder -iodid als Initiatorfunktion enthalten (Schema 47).



**Schema 47: Synthese von drei CROP-Initiatoren: Benzylchlorid 1-Cl, -bromid 1-Br und -iodid 1-I.**

Die Ergebnisse der EtOxa-Polymerisationen mit Hilfe der drei dargestellten Initiatoren sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines Polyethyloxazolins (**PEtOxa\_4**) ist in Abb. 28 dargestellt. Der Monomerumsatz betrug für alle Versuche  $> 90\%$ . Das Benzylchlorid **1-Cl** wird mit dem Cokatalysator KI über eine Finkelstein-Reaktion<sup>[50]</sup> aktiviert. Nach langsamem Austausch folgt eine schnelle Initiierung. Wie schon in der Vergangenheit beobachtet wurde, geben Benzylchloride *ohne* KI hingegen eine schlechte Initiierung und hohe Polydispersitäten (2.5).<sup>[63]</sup> Auch unter Zugabe von KI ist durch den relativ langsam stattfindenden Austausch von Cl gegen I keine gleichzeitige Initiierung aller Ketten möglich und die Polydispersitäten (PD) steigen über 1.2 (Tabelle 9), obwohl für POxa Werte von  $< 1.1$  üblich sind. Bei Anwendung von Tetra-*n*-Butylammoniumiodid als Cokatalysator kam es zu keiner Polymerisation genauso wie EtOxa ohne einen Cokatalysator nicht mit Benzylchlorid polymerisiert werden konnte ( $110\text{ }^\circ\text{C}$ , in PhCN).

Die besten Ergebnisse brachte der Benzylbromid-Initiator **1-Br**, bei dem eine PD von 1.1 erreicht werden konnte. Die Polymerketten wachsen gleich schnell bei nahezu gleichzeitiger Initiierung. Das schnelle Wachstum kann auch auf den ionischen Mechanismus, der laut Saegusa<sup>[181]</sup> und Dworak<sup>[183]</sup> angenommen werden muss, zurückgeführt werden.

Für das Polymer **PEtOxa\_1** mit niedriger Molmasse stimmt die theoretische Molmasse sehr gut mit den experimentellen aus SEC und NMR-Spektroskopie überein. Für alle höhermolekularen Polymere aus Tabelle 9 konnten keine Molmassen mehr über NMR-Spektroskopie bestimmt werden. Aufgrund der Polymergröße ist die Methode der Endgruppenbestimmung sehr ungenau und ergibt keine verlässlichen Werte mehr.  $M_{n,SEC}$  dagegen sollte aufgrund der engen Molmassenverteilung der Proben sehr nahe bei den absolut bestimmten  $M_{w,SEC}$  liegen und somit der Wahrheit entsprechen. Für **PEtOxa\_1** aus Tabelle 9 mit  $[M]/[I]$  von nur 50 sieht man dagegen, dass alle drei Molmassen (theoretische Molmasse, Molmasse aus SEC-Daten und aus NMR-Daten) sehr gut übereinstimmen.

Abschließend wurde das Benzyljodid **1-I** für die Polymerisation verwendet. Neben einer sehr hohen Hydrolyseempfindlichkeit führt wahrscheinlich die starke Reaktivität zu Nebenreaktionen und somit einer Verbreiterung der Molmassenverteilung.

In den folgenden Arbeiten wurden folglich vorrangig Benzylbromid-Initiatoren verwendet.

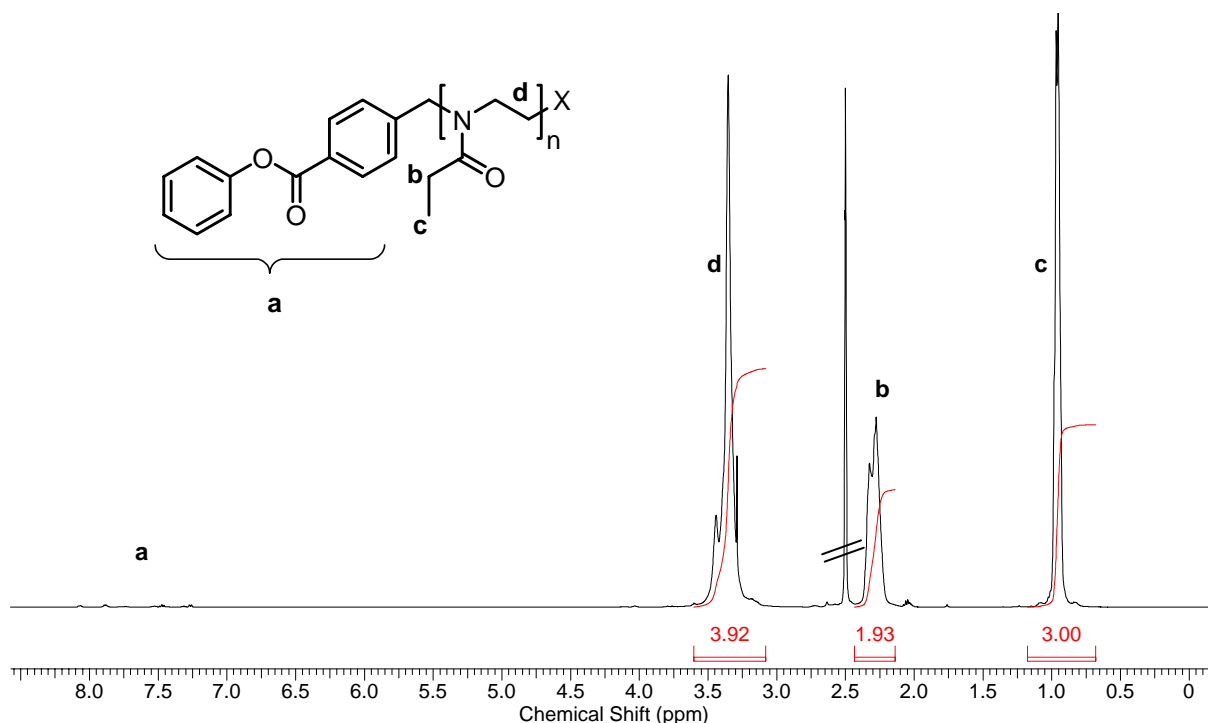


Abb. 28: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von PEtOxa<sub>4</sub> in DMSO-d<sub>6</sub>.

Tabelle 9: Durch Benzylchlorid (1-Cl), Benzylbromid (1-Br) und Benzyljodid (1-I) initiierte Polyethyloxazoline.

Polymer	Ini.	$\frac{[M]}{[I]}$	Cokat.	Ausbeute <sup>1</sup> [%]	$M_{n,th}$ <sup>2</sup> [g/mol]	$M_{n,NMR}$ <sup>3</sup> [g/mol]	$M_{n,SEC}$ <sup>4</sup> [g/mol]	PD <sup>4</sup>
PEtOxa <sub>1</sub>	1-Cl	50	KI	83 <sup>5</sup>	5 200	6 000	5 000	1.2
PEtOxa <sub>2</sub>	1-Cl	200	KI	87	20 100	25 000	10 000	1.4
PEtOxa <sub>3</sub>	1-Br	200	--	77	18 000	26 000	13 200	1.1
PEtOxa <sub>4</sub>	1-I	200	--	100	20 200	26 000	14 600	1.3

<sup>1</sup> Ausbeute =  $m_{\text{Polymer}} / (m_{\text{Monomer}} + m_{\text{Initiator}} - n_{\text{Initiator}} \cdot M_{\text{HBr}}) \cdot 100$ , nach Reinigung. Monomerumsetzungen für alle Reaktionen > 90%.

<sup>2</sup>  $M_{n,th} = \text{Monomerumsatz} \cdot [\text{Monomer}] / [\text{Initiator}] \cdot M_{\text{Monomer}} + M_{\text{Initiator}}$

<sup>3</sup> Mittels <sup>1</sup>H-NMR bestimmt: Integration der Signale der CH<sub>3</sub>-Gruppen (Wiederholeinheit) und der aromatischen Protonen (Initiatorfunktion), relativer Fehler: ±5%

<sup>4</sup> Mittels SEC nach linearem Fit (außer Eintrag 3) bestimmt (LS-Detektor, in DMAc+LiCl)

<sup>5</sup> In der Mikrowelle polymerisiert

### 5.1.2. Einfluss der Mikrowelle

Zur Verdeutlichung des Effektes der Mikrowelle<sup>[52]</sup> wurden in Tabelle 10 zwei Polymerisationen von EtOxa an dem Benzylbromid-Initiator **1-Br** verglichen. Wichtig ist, dass mit der Mikrowelle in geschlossenen Gefäßen über dem Siedepunkt gearbeitet werden kann. Dadurch konnte die Reaktionszeit von 6 h für 89% Monomerumsatz auf 1.5 h für sogar 98% gesenkt werden. Ein Nachteil ist allerdings, dass durch höhere Temperaturen auch die Wahrscheinlichkeit des Kettentransfers steigt (Schema 15, S. 20). Auch für das neue Polymer **PEtOxa<sub>5</sub>** ergibt sich eine enge Molmassenverteilung. Die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmten Molmassen sind auch hier aufgrund der Größe des Polymers fehlerbehaftet. Die Werte aus SEC und LS-Detektion spiegeln dagegen verlässliche Werte wider.

Tabelle 10: Vergleich der Polymerisation von EtOxa mit Initiator 1-Br mit und ohne Mikrowelle.

Polymer	Mikrowelle?	$\frac{[M]}{[I]}$	T [°C]	t [h]	M- umsatz <sup>1</sup> [%]	$M_{n,th}$ <sup>2</sup> [g/mol]	$M_{n,NMR}$ <sup>3</sup> [g/mol]	$M_{n,SEC}$ <sup>4</sup> [g/mol]	PD <sup>4</sup>
<b>PEtOxa_3</b>	--	200	110	<b>6</b>	89	18 000	26 000	13 000	1.1
<b>PEtOxa_5</b>	ja	200	150	<b>1.5</b>	98	19 700	24 500	13 000	1.1

<sup>1</sup> Monomerumsatz *via* <sup>1</sup>H-NMR bestimmt

<sup>2</sup>  $M_{n,th} \approx \text{Monomerumsatz} \cdot [\text{Monomer}] / [\text{Initiator}] \cdot M_{\text{Monomer}} + M_{\text{Initiator}}$

<sup>3</sup> Mittels <sup>1</sup>H-NMR bestimmt: Integration der Signale der CH<sub>3</sub>-Gruppen (Wiederholeinheit) und der aromatischen Protonen (Initiatorfunktion), relativer Fehler: ±5%

<sup>4</sup> Mittels SEC nach linearem Fit bestimmt (LS-Detektor, in DMAc+LiCl)

### 5.1.3. Terminierung (Capping)

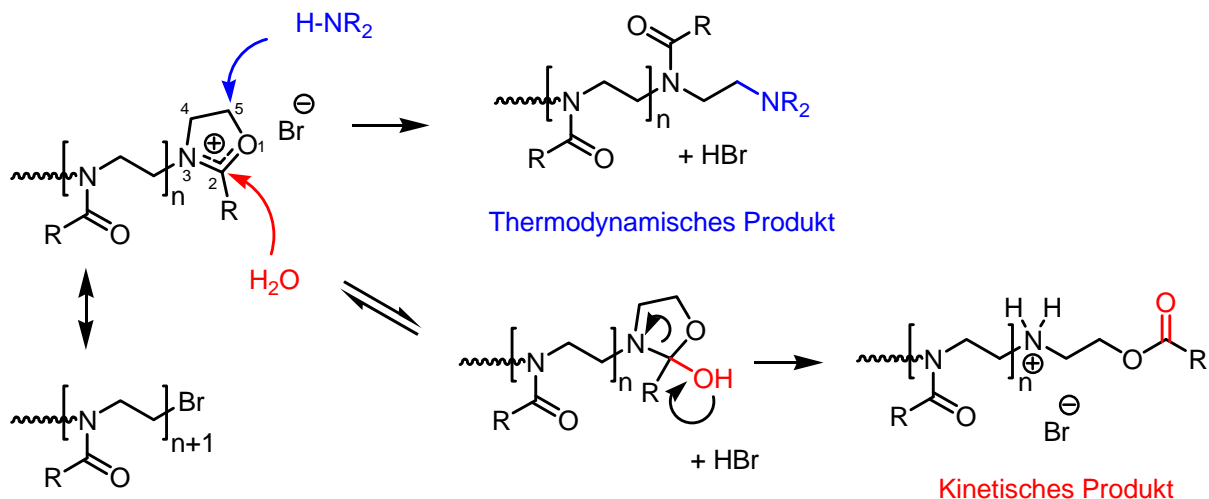
An linearen Polyoxazolinen wurden optimale Bedingungen für die Terminierung der Ketten (Capping) gesucht, um diese später auf das Hyperstern-Polymer übertragen zu können. Das war nötig, weil anzunehmen war, dass später für das Hyperstern-Polymer kein Cappinggrad mehr bestimmt werden kann, aus Gründen wie erschwerter Integration der Endgruppensignale durch Überlappung oder zu hohen Molmassen.

Eine optimale Terminierung ist wichtig, da so kontrolliert OH-Gruppen an den Armenden der Hypersterne eingeführt werden können. Am Zielpolymer sollten eine oder mehr aliphatische OH-Gruppen pro Arm vorhanden sein. Um eine möglichst genaue Bestimmung des Cappinggrades über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie zu ermöglichen, wurden später Amine mit protonenreichen Funktionen verwendet, welche intensitätsstarke Signale in den Spektren liefern und so gut quantifiziert werden können.

Es ist bekannt, dass die Terminierung von Polyoxazolinen am besten mit Aminen funktioniert. Sie kommen daher häufig zur Anwendung, mit Piperidin dauert die Terminierung beispielsweise nur 10 min.<sup>[184]</sup>

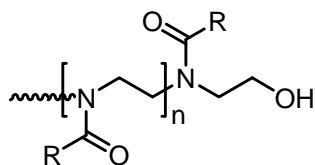
Einen Vergleich verschiedener Capper sowie eine Darstellung der zwei möglichen Terminierungsreaktionen lieferte Nuyken (Schema 48).<sup>[185]</sup> Amine terminieren das lebende Oxazolinium-Kettenende unter thermodynamischen Bedingungen vorwiegend in 5-Position (oben) und führen zum gewünschten thermodynamischen Produkt wogegen mit Wasser nach Addition in der 2-Position, gefolgt von einer Umlagerung reversibel das kinetische Produkt gebildet wird (unten). Durch Stehen einer Lösung von reaktiven Oxazolinium-Kettenenden an Luft kommt es so zur kinetischen Terminierung mit Hilfe von Wasser aus der Umgebung. In dieser Arbeit gewünscht ist jedoch die thermodynamische Terminierung, die zu einem Produkt mit genau einem Cappermolekül am Kettenende führt.

Die thermodynamische Terminierung mit Wasser ist möglich, indem sich das kinetische Produkt durch Hitze einwirkung über das Gleichgewicht zurück in das reaktive Oxazolinium-Kettenende umwandelt, und von dort irreversibel durch Wasser terminiert wird. Dieses OH-terminierte Produkt ist in Abb. 29 dargestellt. Die Umwandlung ist jedoch oft unvollständig, sogar nach 18 h Behandlung unter Rückfluss mit schwachen Basen wie Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (für Phenyl- oder Nonyloxazolin).<sup>[184]</sup>



**Schema 48:** Terminierung in 5-Position (thermodynamisches Produkt) und in 2-Position (kinetisches Produkt).<sup>[185]</sup>

Für PEtOxa (Tabelle 11) konnten die jeweiligen Kettenenden <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch genau identifiziert werden. In Abb. 30 sind oben die Signale des Polymers mit einem reaktiven Oxazolinium-Kettenende und unten die des kinetisch terminierten Polymers dargestellt. Dazu wurden Proben aus der ungequenchten Reaktionslösung entnommen. Die reaktiven Oxazolinium-Kettenenden wurden direkt analysiert. Indem diese Lösungen danach einige Tage an Luft stehen gelassen wurden, konnten die kinetisch terminierten Kettenenden charakterisiert werden. Weitere Details befinden sich im Experimentellen Teil.



**Abb. 29:** Thermodynamisch terminiertes Polymer mit OH-Endgruppen. Entsteht in geringen Teilen durch Terminierung mit Wasser.

Die Molmassen aus <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und aus SEC stimmen sehr gut mit den theoretischen Molmassen überein. Dennoch deutet die breite PD des resultierenden kinetisch terminierten Polymers auf Nebenreaktionen hin. Aufgrund der kleinen Molmassen ist jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit die Molmassenbestimmung mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und Endgruppenanalyse die genauere Methode. Die positive Ladung der Polymere führt möglicherweise zu starken Wechselwirkungen mit der SEC-Trennsäule und damit zu Problemen bei der Molmassenbestimmung.

Das kinetisch terminierte PEtOxa konnte des Weiteren mit Hilfe von ESI-Massenspektrometrie identifiziert werden (Abb. 31). Jeder Peak zeigt einen einzelnen Polymerisationsgrad. Da bei der Terminierung HBr frei wird, liegt dieses Produkt am Stickstoff protoniert mit einem Br<sup>-</sup>-Gegenion vor. Die Existenz des Br<sup>-</sup>-Gegenions konnte durch das typische Brom-Isotopenmuster, das jeder Peak im Massenspektrum aufweist, nachgewiesen werden. Die exakte Isotopenzuordnung ist in Abb. 31 dargestellt. NMR-Spektroskopie zeigte, dass die Protonierung am Kettenende erfolgt. Der Versuch, diese Protonierung durch Zugabe von Et<sub>3</sub>N während dem Capping zu verhindern, brachte keine Änderung.

**Tabelle 11: Lineares Polyethyloxazolin während der Reaktion: mit reaktiven Oxazolinium-Kettenenden (PEtOxa\_1a) und nach Isolierung und Stehen an Luft mit kinetisch terminierten Kettenenden (PEtOxa\_1b).**

Polymer	$\frac{[M]}{[I]}$	Ausbeute <sup>1</sup> [%]	Monomerumsatz <sup>2</sup> [%]	$M_{n,th}$ <sup>3</sup> [g/mol]	$M_{n,NMR}$ <sup>4</sup> [g/mol]	$M_{n,SEC}$ <sup>5</sup> [g/mol]	PD <sup>5</sup>
<b>PEtOxa_1a</b>	10	--	100	1 300	1 300	-- <sup>6</sup>	-- <sup>6</sup>
<b>PEtOxa_1b</b>	10	67	--	1 300	1 300	1 200	2.3

<sup>1</sup> Ausbeute =  $m_{\text{Polymer}} / (m_{\text{Monomer}} + m_{\text{Initiator}}) \cdot 100$

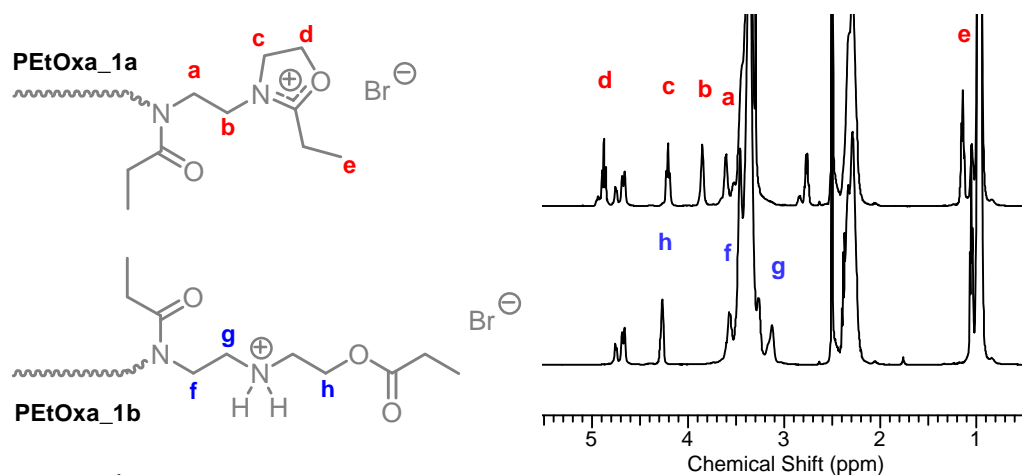
<sup>2</sup> Mittels <sup>1</sup>H-NMR bestimmt

<sup>3</sup>  $M_{n,th} = \text{Monomerumsatz} \cdot [\text{Monomer}] / [\text{Initiator}] \cdot M_{\text{Monomer}} + M_{\text{Initiator}}$

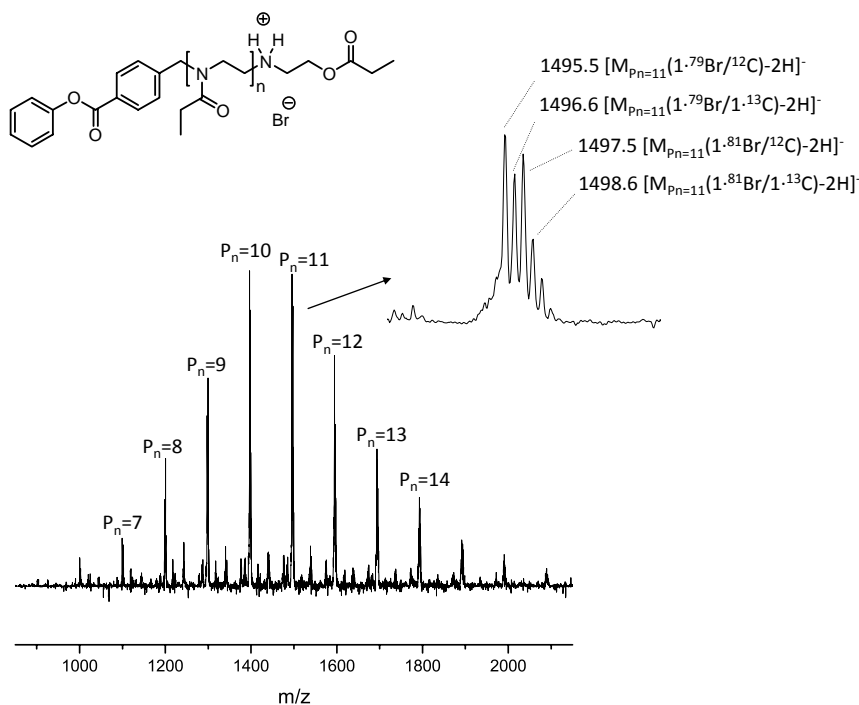
<sup>4</sup> Mittels <sup>1</sup>H-NMR bestimmt: Integration der Signale der CH<sub>3</sub>-Gruppen (Wiederholeinheit) und der aromatischen Protonen (Initiatorfunktion), relativer Fehler: ±5%

<sup>5</sup> Mittels SEC nach linearem Fit (außer Eintrag 3) bestimmt (LS-Detektor, in DMAc+LiCl)

<sup>6</sup> Für das **PEtOxa\_1a** wurde aufgrund der Reaktivität keine SEC durchgeführt

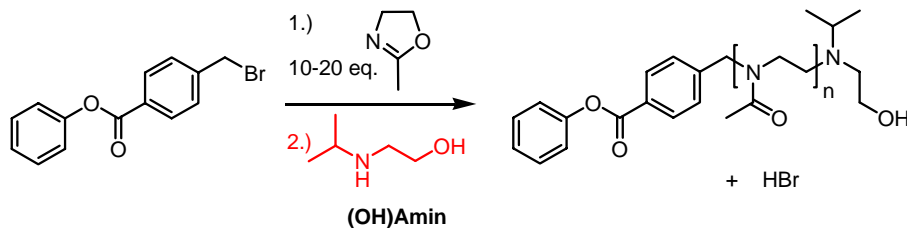


**Abb. 30: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (r.) des reaktiven Oxazolinium- (PEtOxa\_1a, oben) und des kinetisch OH-gecapten Kettenendes (PEtOxa\_1b, unten).**



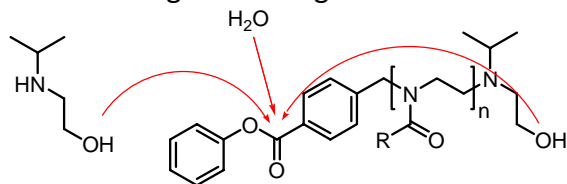
**Abb. 31: ESI-MS Spektrum (-75 V) von kinetisch terminiertem PEtOxa\_1b.**

Im Folgenden stand die gewünschte Terminierung in 5-Position im Fokus. Dafür wurde das Amin **(OH)Amin** gewählt (Schema 49). Dessen <sup>i</sup>Pr-Gruppe lässt sich später gut im Polymer <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch quantifizieren. Eine freie OH-Gruppe am Amin soll die Polymere später zur Nutzung als Reaktivzusätze in Lacken befähigen und die Einbindung in die Lackmatrix ermöglichen



**Schema 49: Gewünschte Polymerisation und anschließende Terminierung mit (OH)Amin.**

Wie sich herausstellte, ergibt sich jedoch bei Nutzung von **(OH)Amin** eine Gratwanderung zwischen vollständigem Capping und Spaltung der Esterfunktion durch die freie OH-Gruppe des **(OH)Amin** oder durch Wasser während der Dialyse (Abb. 32). Übertragen auf die fertigen Hyperstern-Polymere würde diese Umesterung bedeuten, dass sich dadurch die Arme vom Kern lösen. Eine Dialyse war jedoch nötig, um überschüssiges Amin nach der Terminierung vollständig zu entfernen.



**Abb. 32: Esterspaltung/Umesterung bei POxa durch (OH)Amin oder Wasser.**

Zur Optimierung der Terminierungsbedingungen wurde die Terminierung *in-situ* mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie verfolgt. Die besten Ergebnisse, die erreicht werden konnten, sind in Tabelle 12 dargestellt. Bei zufriedenstellender Terminierung von 83% wurden nur 7% der Esterfunktionen gespalten (Eintrag 1). Das ist für das weitere Vorgehen akzeptabel, problematischer ist allerdings die schlechte Reproduzierbarkeit der Terminierung.

**Tabelle 12: <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Verfolgung des Cappings von PMeOxa mit (OH)Amin.**

Eintrag <sup>1</sup>	Menge	Capping-temperatur	Capping-zeit	Umesterung	Capping-grad
<b>1</b>	10 eq.	100 °C	5 min	7%	83%
<b>2</b>	10 eq.	100 °C	15 min	28%	83%
<b>3</b>	2.2 eq.	150 C	1 min	7%	80%

<sup>1</sup> Alle Polymerisationen durchgeführt wie für **PMeOxa\_1**.

Das mit **(OH)Amin** terminierte **PMeOxa-(OH)Amin\_1** aus Tabelle 13 besitzt eine relativ kleine Molmasse. Auf eine SEC Charakterisierung wurde daher verzichtet. ESI-Massenspektrometrie bietet bei so kleinen Molmassen weitaus mehr Vorteile. Es kann mit einer Genauigkeit von ±0.3 die Masse bestimmt werden und damit ein weiterer Nachweis der Endgruppe erbracht werden. Abb. 34 zeigt das ESI-Massenspektrum von **PMeOxa-(OH)Amin\_1**. Man erkennt sehr gut die Molmassenverteilung, jeder Polymerisationsgrad ergibt ein Signal. Bei Vergrößerung erkennt man deutlich die zugehörigen Isotopenpeaks, die jeweils 1 Masseneinheit höher liegen und zu dem Polymer mit einem <sup>13</sup>C-Atom zuzuordnen



sind. Unter der Hauptverteilung erkennt man eine intensitätsschwächere Verteilung, die nicht sinnvoll zugeordnet werden konnte, sie kann jedoch auch Produkt von Fragmentierungsreaktionen während der Analyse sein. Die mittels ESI-MS bestimmte Molmasse am Maximum der Verteilung liegt mit 1 300 g/mol sehr nahe bei der aus  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (1 500 g/mol) und der theoretischen Molmassen von 1 300 g/mol.

In Abb. 33 ist das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **PMeOxa-(OH)Amin\_1** in  $\text{DMSO-}d_6$  dargestellt. Neben dem gewünschten Produkt weist es noch kleine Peaks auf, die auf geringe Anteile von Nebenreaktionen zurückzuführen sind. Sie konnten jedoch aufgrund ihrer geringen Intensität nicht  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch zugeordnet werden. Das Polymer zeigt bei Raumtemperatur gehinderte Rotation um die CO-N-Bindung der Amideinheiten analog der Isomerie des DMF (Amid-Iminol-Tautomerie),<sup>[186]</sup> weswegen für die benzyliche  $\text{CH}_2$ -Gruppe 10 ein breites Signal resultiert (Abb. 33). Mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie konnte beobachtet werden, dass dieser Doppelbindungscharakter der CO-N-Bindung bei 95 °C aufgehoben ist und neben einer leichten Verschiebung einzelner Signale vor allem Signal 10 nun als scharfes Singulett erscheint. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten bei unterschiedlichen Temperaturen für **PMeOxa-(OH)Amin\_1** sind im Experimentellen Teil abgedruckt.

**Tabelle 13: Polymerisation von MeOxa mit Initiator 1-Br und Endcapper (OH)Amin.**

Polymer	$\frac{[M]}{[I]}$	M-umsatz <sup>1</sup> [%]	$M_{n,\text{th}}$ <sup>2</sup> [g/mol]	$M_{n,\text{NMR}}$ <sup>3</sup> [g/mol]	$M_{\text{ESI}}$ <sup>4</sup> [g/mol]	$T_g$ [°C]	$T_{\text{DTG}}$ <sup>5</sup> [°C]	Capping-grad [%]
<b>PMeOxa-(OH)Amin_1</b>	10	100	1 300	1 500	1 300	63	136 (14%) 417 (73%)	83

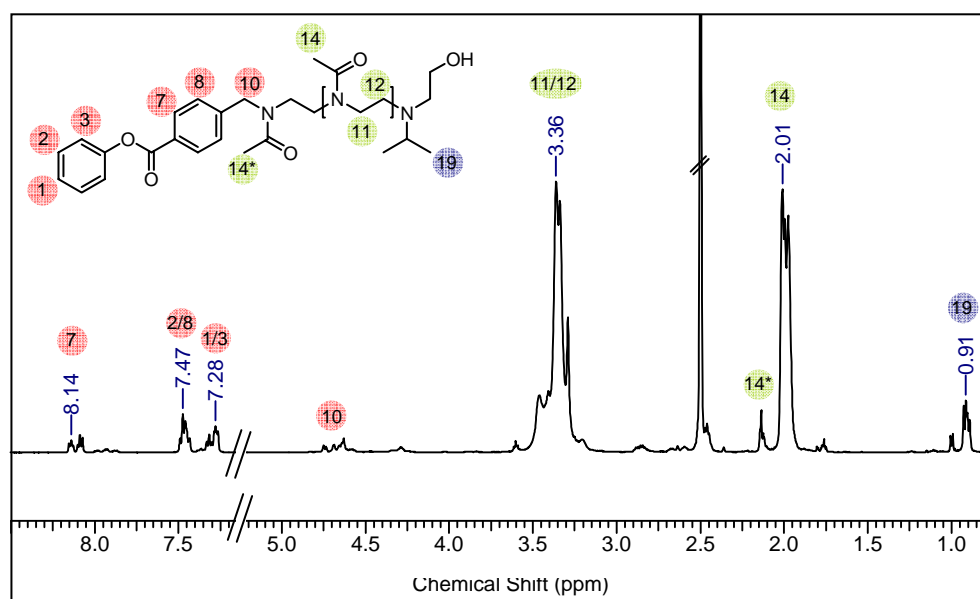
<sup>1</sup> Monomerumsatz *via*  $^1\text{H-NMR}$  bestimmt

<sup>2</sup>  $M_{n,\text{th}} \approx \text{Monomerumsatz} \cdot [\text{Monomer}] / [\text{Initiator}] \cdot M_{\text{Monomer}} + M_{\text{Initiator}}$

<sup>3</sup> Mittels  $^1\text{H-NMR}$  bestimmt: relativer Fehler:  $\pm 5\%$

<sup>4</sup> Masse des intensivitätsstärksten Peaks der Verteilung im ESI-MS Spektrum

<sup>5</sup> Temperatur der Maxima der ersten Ableitung und Masseverlust in Klammern laut TGA



**Abb. 33:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von PMeOxa-(OH)Amin\_1 in  $\text{DMSO-}d_6$ .**

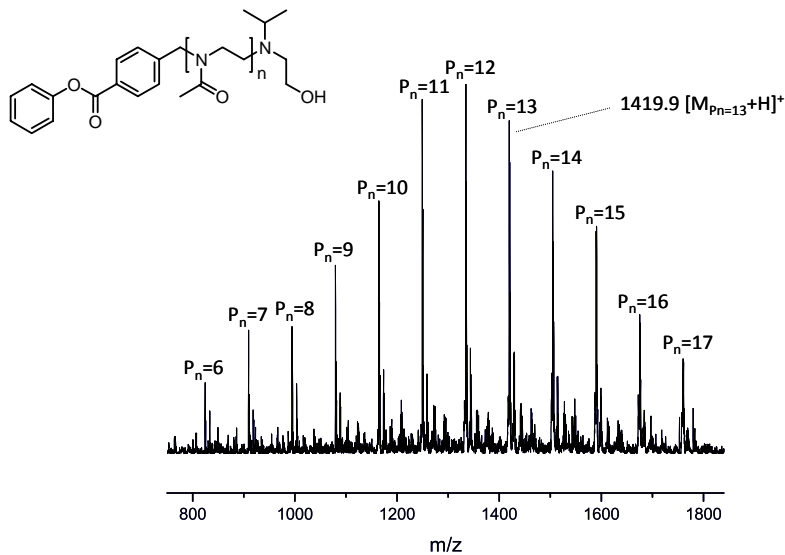


Abb. 34: ESI-MS Spektrum (+50 V) von PMeOxa-(OH)Amin\_1.

Zur Verhinderung der Esterbindungsspaltung wurde nun versucht, die freie OH-Gruppe am **(OH)Amin** zu schützen. Das Amin wurde mit *tert*-Butyldimethylsilylchlorid (TBDMSCl) am Sauerstoff zu **(OSi)Amin** umgesetzt und zeigte danach mit 85% ebenfalls einen guten Cappinggrad, war jedoch um ein Weites unreaktiver, so dass die Terminierung bei 100 °C statt 5 min nun 22 h dauerte (Abb. 35, Mitte). Diese Unreaktivität nach Schützung wird auf den hohen sterischen Raumanspruch des TBDMS-Substituenten zurückgeführt. Als Blindversuch wurde mit *N*-Methyl-*N*'-Propylamin terminiert, das keine OH-Gruppe trägt und so auch fast keine Umesterung bewirkte (rechts). Eine Gegenüberstellung aller drei Amine für die Terminierung findet man in Abb. 35.

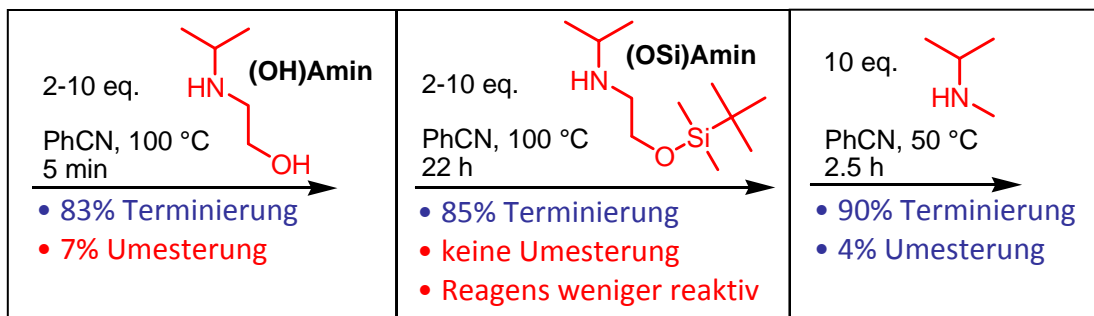
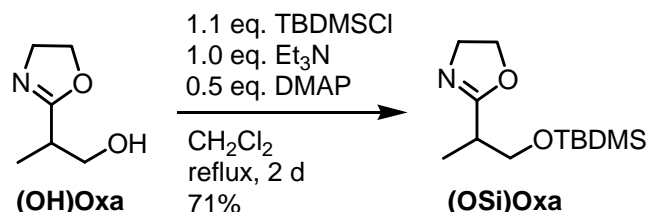


Abb. 35: Amine für die Terminierung von Polyoxazolin. **(OH)Amin** (l.), **(OSi)Amin** (m.) und *N*-Methyl-*N*'-Propylamin (r.).

#### 5.1.4. Polymerisation OH-tragender Oxazoline

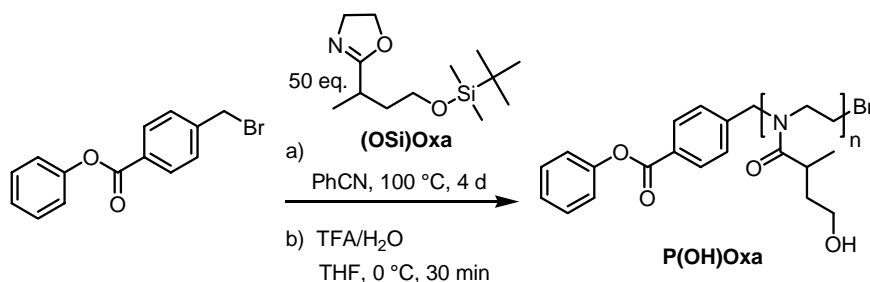
Als alternative Möglichkeit, OH-Gruppe einzuführen galt, ein OH-funktionalisiertes Oxazolin zu polymerisieren. Über Copolymerisation mit z.B. MeOxa könnte die Dichte und Anordnung der OH-Segmente variiert werden. Ein kommerziell erhältliches Oxazolin mit einer primären, aliphatischen OH-Gruppe war **(OH)Oxa** (2-[1-(Hydroxymethyl)ethyl]-oxazolin) (Schema 50). Es konnte nur sehr schlecht direkt über CROP kationisch polymerisiert werden. Bei hohen Temperaturen gab es aufgrund Kettenterminierung über den aliphatischen Alkohol keinerlei Polymerisation. Bei Raumtemperatur konnte Polymer erhalten werden, der Monomerumsatz war jedoch dementsprechend gering und es waren trotz allem Nebenreaktionen zu beobachten. Aus diesem Grund wurde das Oxazolin nach einer Vorschrift von Matyjaszewski *et al.*<sup>[187]</sup> mit TBDMSCl geschützt. Es resultierte das Oxazolin

**(OSi)Oxa** (Schema 50). Die darauffolgende Polymerisation dauert zwar im Vergleich zu beispielsweise MeOxa sehr lang, lieferte aber gute Resultate (Schema 51). Anschließend können die Schutzgruppen mit 9%iger Trifluoressigsäure (TFA) in Wasser abgespalten werden. Vorausgehende Versuche mit Tetra-<sup>n</sup>Butyl-ammoniumfluorid (TBAF) führten hingegen zum Abbau der Polyoxazolin-Hauptkette, sogar noch bei 0 °C.



Schema 50: Schützung von (OH)Oxa.

Es konnten so Polyoxazoline mit einer OH-Funktion in jeder Wiederholeinheit erhalten werden. Die Polymerketten wurden nicht mehr kontrolliert durch Zugabe eines Cappers terminiert, sondern es ist damit zu rechnen, dass die Kettenenden kinetisch terminiert vorliegen und womöglich eine positive Ladung tragen (vgl. Abb. 31).



Schema 51: Kationische Polymerisation von (OSi)Oxa über CROP und Schutzgruppenabspaltung mit TFA.

Tabelle 14 zeigt die Ergebnisse einer Polymerisation von (OSi)Oxa zu P(OSi)Oxa und anschließender Abspaltung der Schutzgruppen zu P(OH)Oxa, die in Schema 51 dargestellt ist. Die Br-Endgruppe konnte aufgrund der zu hohen Molmasse nicht mehr mittels ESI-Massenspektroskopie nachgewiesen werden. Die theoretischen Molmassen stimmen relativ gut mit den experimentellen aus NMR-Spektroskopie überein. Die Molmassen aus SEC liegen dagegen etwas höher. Das kann darauf zurückgeführt werden, dass bei den breit verteilten Polymeren der hochmolekulare Anteil etwas Übergewichtet und der niedermolekulare Anteil der Proben zu schwach berücksichtigt wird. Damit könnte es sein, dass  $M_{n,SEC}$  hier zu hoch bestimmt wurde.

Die Polydispersitäten liegen mit 1.8 und 2.0 deutlich höher als bei einer idealen CROP von Oxazolinen. Unter Umständen finden Nebenreaktionen statt, die hier nicht detektierbar gewesen sind. Schubert schreibt, dass das Ausmaß an Nebenreaktionen mit den experimentellen Bedingungen variiert und dass u.U. auch die Gefäßform einen Einfluss haben kann.<sup>[48]</sup> Es kann also bei einem PD von  $>1.2$  nicht mehr von einer idealen Oxazolinpolymerisation gesprochen werden.

Die quantitative Entfernung der Schutzgruppen konnte zweifelsfrei durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die Molmasse nimmt ab, was neben den Werten aus Tabelle 14 auch an der Verschiebung der RI-Chromatogramme in Richtung einer späteren Elution erkannt werden kann (Abb. 36). Die hohe Anzahl polarer Gruppen nach Entschützung führt zu einem starken Anstieg der  $T_g$  von 48 °C auf 98 °C, da jetzt die Möglichkeit besteht, starke Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden.

Im Vergleich zur Terminierung mit **(OH)Amin** ist diese Variante zur Einführung von OH-Gruppen ins Polymer effizienter und vor allem kontrollierbarer. Die Anzahl der OH-Gruppen kann gut reproduziert und über die Menge und Art des Monomers/Comonomers eingestellt werden. Auch aus analytischer Sicht ist die Quantifizierung der OH-Gruppen einfacher und verlässlicher als bei der Terminierung mit **(OH)Amin**.

**Tabelle 14: Polymerisation von (OSi)Oxa und Schutzgruppenabspaltung.**

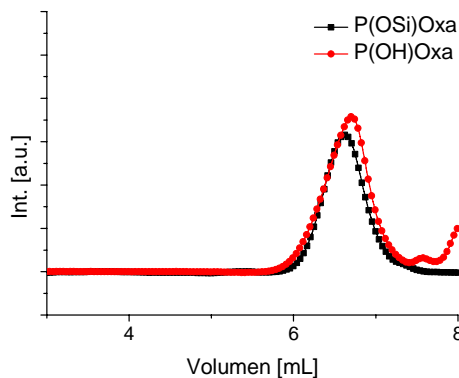
	Monomerumsatz <sup>1</sup> [%]	[M]/[I]	$M_{n,th}$ <sup>2</sup> [g/mol]	$M_{n,NMR}$ <sup>3</sup> [g/mol]	$M_{n,SEC}$ <sup>4</sup> [g/mol]	PD <sup>4</sup>	$T_{g,DSC}$ [°C]
<b>P(OSi)Oxa</b>	97	50	12 100	11 000 (±700)	17 000	2.0	48
<b>P(OH)Oxa</b>	--	50	6 500	6 500 (±700)	10 000	1.8	98

<sup>1</sup> Monomerumsatz *via* <sup>1</sup>H-NMR bestimmt

<sup>2</sup>  $M_{n,th} = \text{Monomerumsatz} \cdot [M]/[I] \cdot M_{\text{Monomer}} + M_{\text{Initiator}}$

<sup>3</sup> Mittels <sup>1</sup>H-NMR über Signale des Initiators im Aromatenbereich bestimmt

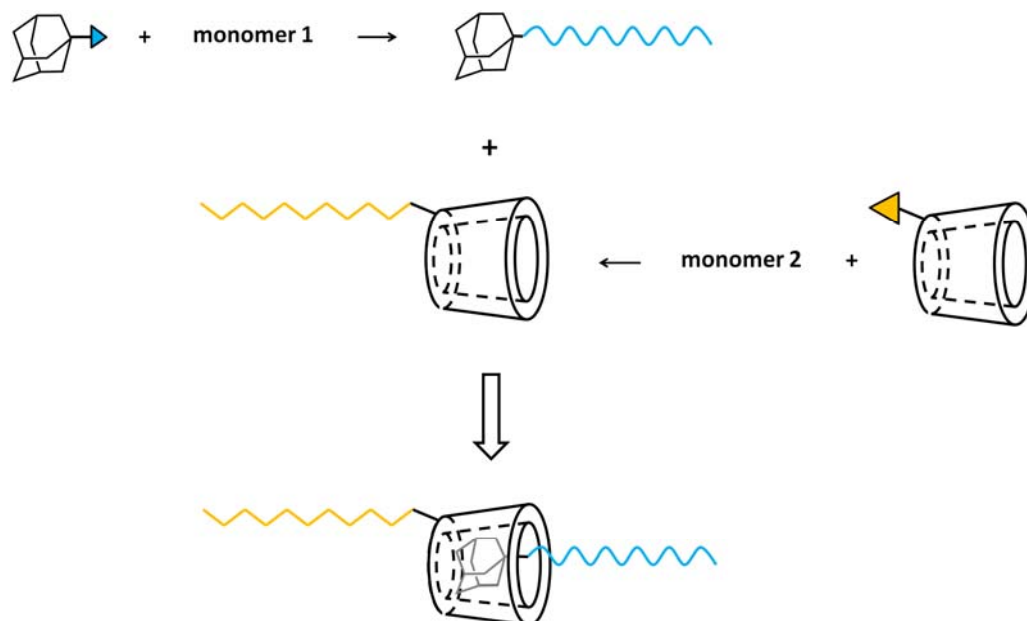
<sup>4</sup> Mittels SEC nach linearem Fit bestimmt (LS-Detektor, in DMAc+LiCl)



**Abb. 36: SEC-Elutionskurven von P(OSi)Oxa und P(OH)Oxa. RI-Detektion, in DMAc+LiCl.**

### 5.1.5. Adamantan-funktionalisierte Polyoxazoline

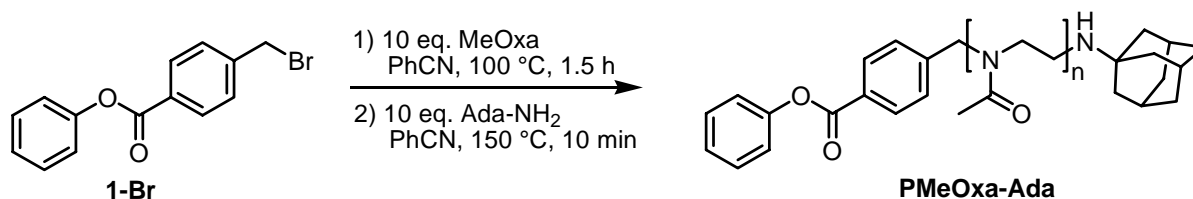
Die Funktionalisierung von POxa mit Adamantan hatte zum Ziel, über nicht-kovalente Komplexierung zwischen einem Adamantan-funktionalisierten POxa und einem  $\beta$ -Cyclodextrin-funktionalisierten PNIPAAm wasserlösliche Diblockcopolymere herzustellen, die dann durch Temperaturänderung selektiv in nur einem Block aggregieren.<sup>[188]</sup> Die gebildeten, mizellartigen Diblock-Copolymere wären interessant als injizierbare Wirkstoffdepots, die mit der Zeit den eingeschlossenen Wirkstoff freigeben würden. Schema 52 zeigt diese reversible Diblockcopolymer-Bildung durch Komplexierung der Adamantan-(Ada) und der  $\beta$ -Cyclodextrin-Funktion (CD). Eine Auswahl der hier aufgeführten Ergebnisse wurde erst kürzlich publiziert.<sup>[180]</sup>



**Schema 52: Reversible Diblockcopolymer-Bildung aus Ada- und CD-funktionalisierten Polymeren.**

Für das CD-funktionalisierte Polymer **CD-PNIPAAm** wurde in Arbeiten von Herrn Jan Stadermann am IPF Dresden über eine „Click“-Reaktion mit einem Alkin die ATRP-initiiierende Gruppe an CD angebunden. Anschließend konnte Herr Michael Erber ausgehend von diesem CD-funktionalisierten Initiator NIPAAm über ATRP polymerisieren.

Für das Polyoxazolin sollte zuerst die Adamantanfunktion (Ada) über Terminierung des kationischen POxa-Kettenendes mit Adamantylamin (**NH<sub>2</sub>-Ada**) eingeführt werden (Abb. 37). Wie schon in Kapitel 5.1.3 erwähnt, ist die Reproduzierbarkeit der Terminierung durchaus ein Problem. In <sup>1</sup>H-NMR-Spektren war zu sehen, dass ein Teil der Ketten durch OH terminiert wurde, was nur auf Restfeuchtigkeit im kristallinen NH<sub>2</sub>-Ada zurückgeführt werden kann, da alle anderen Chemikalien getrocknet wurden. Desweiteren konnte wegen Signalüberlappungen kein Cappinggrad mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt werden. Mit ESI-Massenspektrometrie und SEC wurde jedoch nachgewiesen, dass ein **NH<sub>2</sub>-Ada** nur genau eine Kette terminiert hat und nicht zwei. Das wäre auch möglich gewesen, da es sich bei **NH<sub>2</sub>-Ada** um ein primäres Amin handelt und zwei Protonen abstrahiert werden könnten. Es wären demnach auch zwei nukleophile Terminierungen möglich gewesen. Abb. 38 zeigt einen Ausschnitt des Massenspektrums. Die theoretische Molmasse stimmt gut mit den Molmassen aus SEC und NMR-Spektroskopie überein (Tabelle 15), die PD ist jedoch für Polyoxazoline mit 2.4 deutlich überhöht, was an einer zu hohen Temperatur bei der Terminierung lag. Schließlich wäre für eine verlässliche, reproduzierbare Terminierung noch einiges an Optimierungsaufwand nötig gewesen.



**Abb. 37: PMeOxa-Ada**

Tabelle 15: Mit NH<sub>2</sub>-Ada terminiertes PMeOxa

	M <sub>n,th</sub> <sup>1</sup> [g/mol]	M <sub>n,NMR</sub> <sup>2</sup> [g/mol]	M <sub>n,SEC</sub> <sup>3</sup> [g/mol]	PD <sup>3</sup>	T <sub>g,DSC</sub> [°C]
<b>PMeOxa-Ada</b>	1 080	1 500	1 700	2.4	72

<sup>1</sup> Für 100% Monomerumsetzung bestimmt *via*  $[\text{Monomer}]/[\text{Initiator}] \cdot M_{\text{Monomer}} + M_{\text{Initiator}} + M_{\text{Capper}} - M_{\text{HBr}}$ .

<sup>2</sup> Mittels <sup>1</sup>H-NMR über Signale des Initiators im Aromatenbereich bestimmt, relativer Fehler: ±5%

<sup>3</sup> Mittels SEC nach linearem Fit bestimmt (LS-Detektor, in DMAc+LiCl)

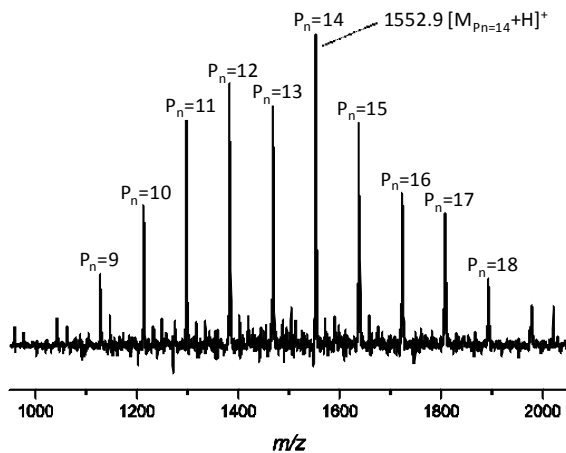
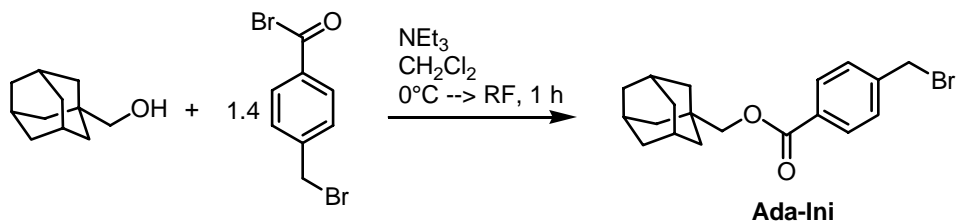


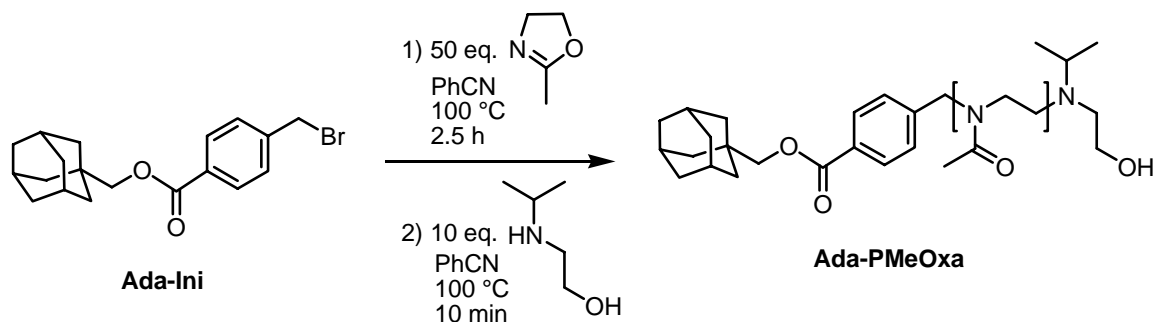
Abb. 38: ESI-MS Spektrum (75 V) von Adamantyl-terminiertem PMeOxa (PMeOxa-Ada).

Um die gerade genannten Schwierigkeiten, speziell die schlechte Reproduzierbarkeit der Terminierung zu umgehen, wurde stattdessen die Adamantylfunktion in den Initiator eingebaut. Damit lässt sich viel besser sicherstellen, dass jede initiierte Polymerkette genau eine Adamantan-funktion trägt. Ausgehend von dem dargestellten Initiator **Ada-Ini** resultierte nach Polymerisation von Methyloxazolin und Terminierung das Polymer **Ada-PMeOxa**.

## Initiatorsynthese



## Polymerisation



## Schema 53: Synthese von Ada-funktionalisiertem PMeOxa (Ada-PMeOxa).

Schema 53 zeigt die Synthese des dafür notwendigen Adamantan-funktionalisierten Initiators **Ada-Ini** und die darauffolgende CROP von MeOxa. Die Struktur des **Ada-Ini** wurde ähnlich den zuvor getesteten Benzylbromid-Initiatoren gewählt. Abb. 39 zeigt das MALDI-TOF Spektrum von **Ada-PMeOxa**. Die Hauptverteilung entspricht dem gewünschten Produkt, wenngleich es nicht möglich ist, zwischen dem OH- und dem Amin-gecappten Polymer zu unterscheiden, da die Massendifferenz genau einer Wiederholeinheit entspricht. Die Signale zeigen  $[M+Na]^+$ -Addukte und stehen für unterschiedliche Polymerisationsgrade. Mit Hilfe der Literatur<sup>[189]</sup> konnte die zweite, überdeckte Verteilung einem Nebenprodukt zugeordnet werden, dass aus  $H^+$ -Abstraktion oder einer McLafferty Umlagerung entsteht (Abb. 39).

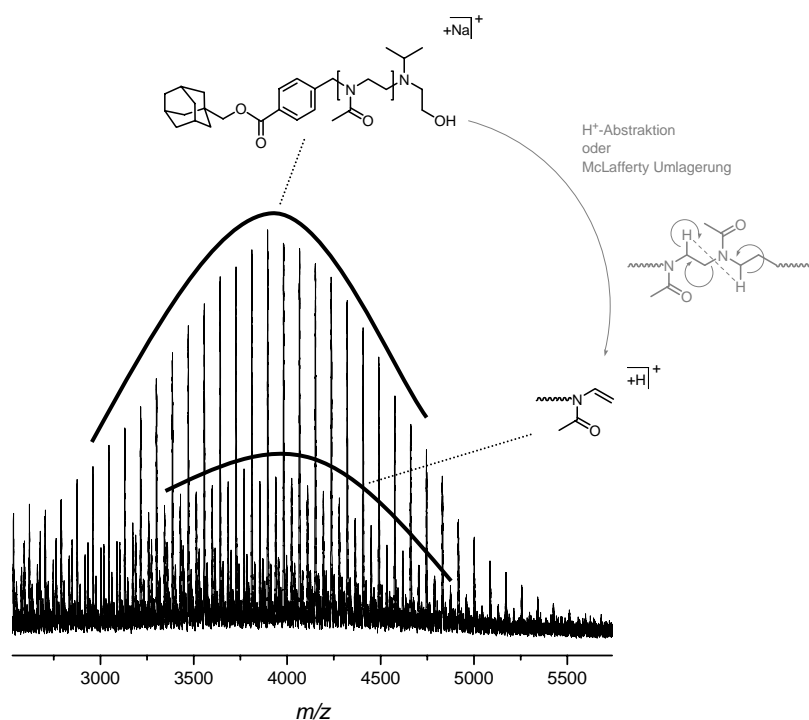


Abb. 39: MALDI-TOF Spektrum von Ada-PMeOxa und Umlagerung zu einem Nebenprodukt.

Tabelle 16 fasst die Analysenergebnisse von **Ada-PMeOxa** zusammen. Nach 2.5 h Polymerisation bei 100 °C wurde ein Monomerumsatz von 92% erreicht. Die theoretische Molmasse von 4 300 g/mol stimmt mit der aus NMR-Spektroskopie von 4 200 g/mol und mit der aus SEC von 4 600 g/mol sehr gut überein. Diese Übereinstimmung deutet auf eine sehr gute Initiatoreffizienz hin. Die Polydispersität ist mit 1.10 sehr niedrig, was darauf schließen lässt, dass die Polymerisation unter hoher Kontrolle stattgefunden hat. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **Ada-PMeOxa** ist in Abb. 40 dargestellt. Die Adamantyl-startgruppen sowie die Capper-endgruppen konnten zweifelsfrei zugeordnet werden.

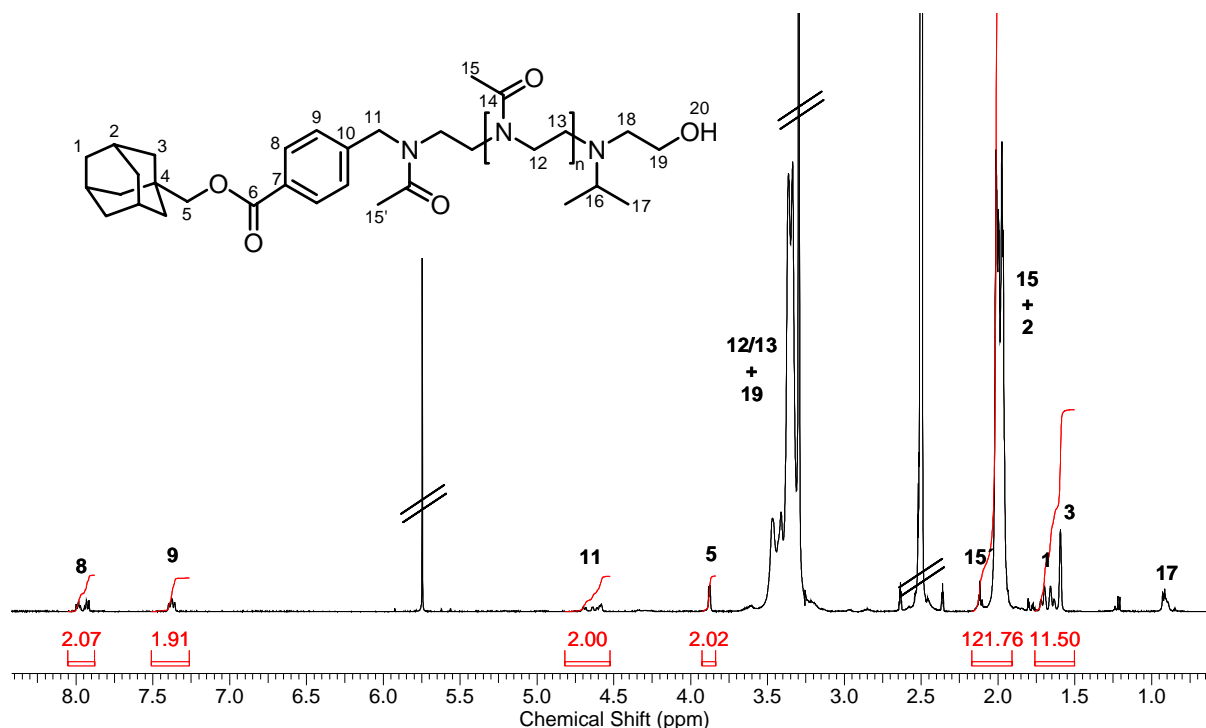
**Tabelle 16: Analysenergebnisse von Ada-PMeOxa.**

Polymer	[M]/[I]	Ausbeute [%]	Monomerumsatz <sup>1</sup> [%]	M <sub>n,th</sub> <sup>2</sup> [g/mol]	M <sub>n,NMR</sub> <sup>1</sup> [g/mol]	M <sub>n,SEC</sub> <sup>3</sup> [g/mol]	PDI <sup>3</sup>
<b>Ada-PMeOxa</b>	50	58	92	4 300	4 200	4 600	1.10

<sup>1</sup> Via <sup>1</sup>H-NMR bestimmt

<sup>2</sup>  $M_{n,th} = \text{Monomerumsatz}/100 \cdot [\text{Monomer}]/[\text{Initiator}] \cdot M_{\text{Monomer}} + M_{\text{Initiator}} + M_{\text{Capper}} - M_{\text{HBr}}$

<sup>3</sup> Mittels SEC nach linearem Fit bestimmt (LS-Detektor, in DMAc+LiCl)



**Abb. 40:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Ada-PMeOxa in DMSO-*d*<sub>6</sub>.

## 5.2. Hypersterne aus Polyester-Kern sowie Polyoxazolin-Armen: PE-*g*-POxa

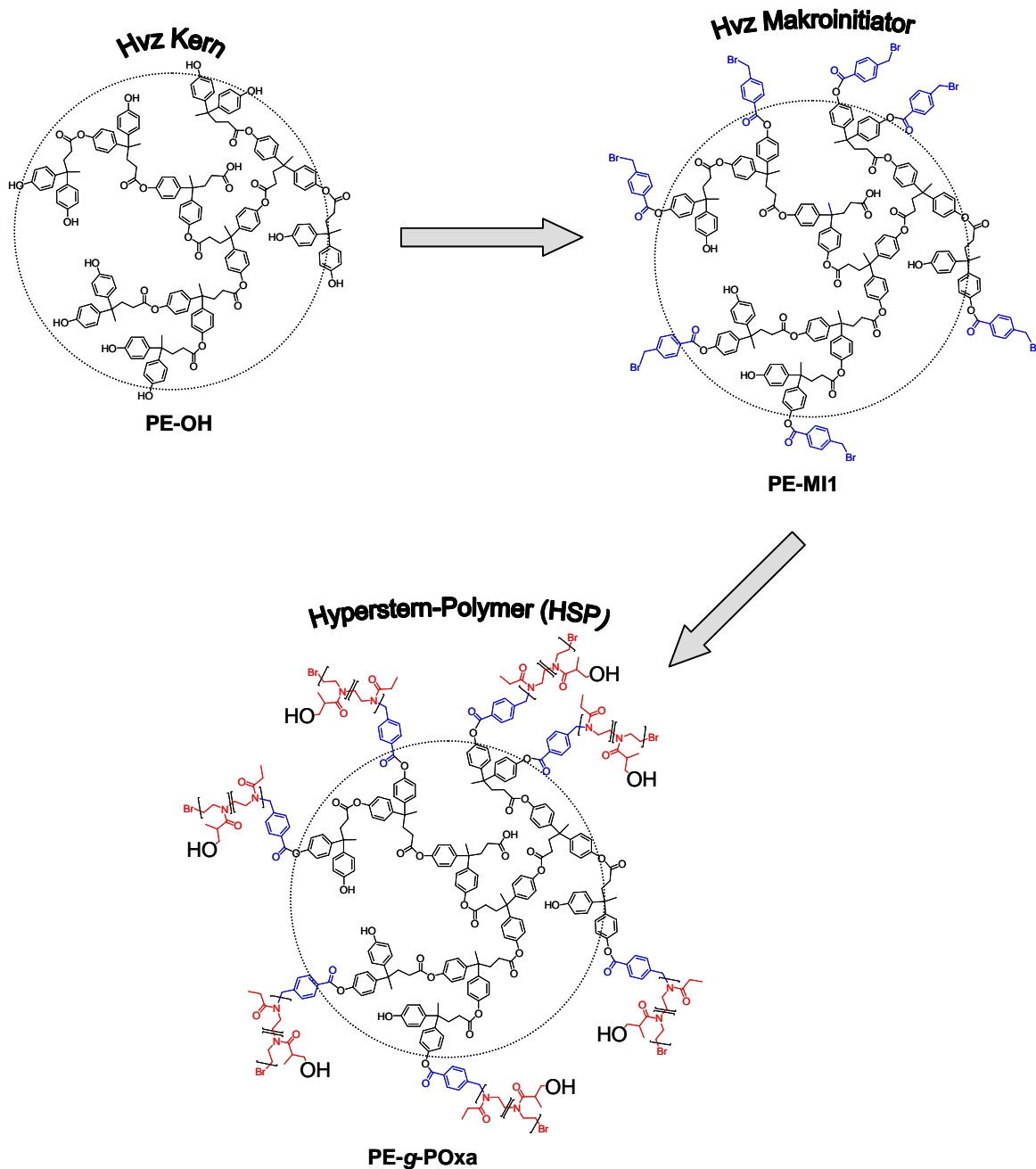
Nachdem die Polymerisations- und Terminierungsbedingungen modellhaft für niedermolekulare Initiatoren ausgetestet wurden, sollen die Ergebnisse nun auf hochverzweigte Makroinitiatoren übertragen werden. Dieses Kapitel befasst sich mit der Synthese von Hyperstern-Polymeren der Struktur PE-*g*-POxa nach dem *core first*-Ansatz ausgehend von dem hvz aromatisch/ aliphatischen Polyesterkern **PE-OH**, der modifiziert wurde (**PE-MI1**)



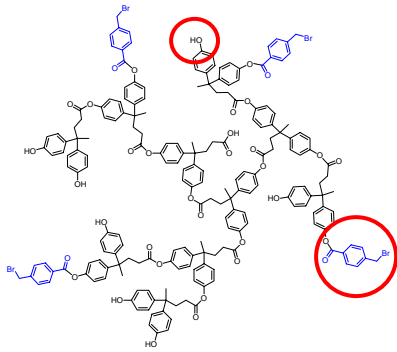
und dann als Makroinitiator für die kationische Polymerisation von Oxazolinen diene (Schema 54). Zuerst wurde versucht, OH-Gruppen über die Terminierung und danach über die Wiederholeinheit einzubringen.

### 5.2.1. Einführung von OH-Gruppen über die Terminierung

Im Folgenden wird unterschieden in die Pfropfung linearer Polyoxazoline-Arme (POxa) an unvollständig oder vollständig modifizierte hvz Makroinitiatoren. Entsprechend resultieren Hyperstern-Polymere mit Armdichten von < 100% oder von 100%. Für < 100% bedeutet das, dass nicht jede phenolische Endgruppe des hvz Kerns in eine initiiierende Benzylbromid-Funktion umgewandelt wurde (Abb. 41) und damit nach *Arm-grafting* die Armdichte kleiner wäre als theoretisch möglich.



Schema 54: *Core first*-Strategie zur Synthese von Hyperstern-Polymeren (OH-Gruppen über Comonomer eingeführt).



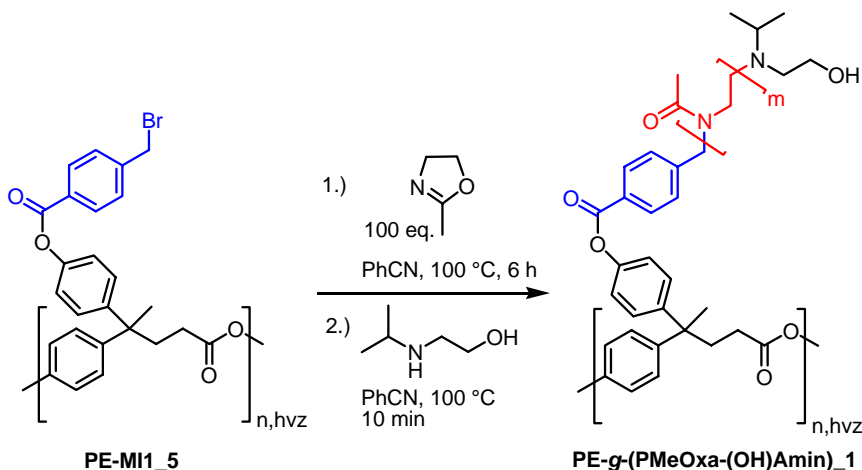
**Abb. 41: Unvollständig modifizierter Makroinitiator.**

### Armdichte < 100%

Wurden unvollständig modifizierte Makroinitiatoren wie **PE-MI1\_1 (27%)** mit restlichen OH-Endgruppen (Abb. 41) für die Oxazolinpolymerisation eingesetzt, kam es oft zur Vernetzung oder zu breiten Molmassenverteilungen. Ob mit dem Amin **(OH)Amin** oder mit KOH/MeOH terminiert wurde, war dabei egal. Ausgeprägte Ketten-transferreaktionen konnten anhand von Amid-Signalen in  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nachgewiesen werden. In den häufigsten Fällen konnte nach Erreichen einer Grenz-Monomerumsetzung auch mittels SEC kein Anstieg der Molmasse mehr beobachtet werden. Eine Verschiebung

der Elutionskurven zu kleineren Molmassen der Produkte deutet stark darauf hin, dass ein Abbau des Kerns stattgefunden hat. Es ist wahrscheinlich, dass die verbliebenen OH-Endgruppen während der Polymerisation bei 100 °C durch Umesterung beginnen, den Kern abzubauen. Auch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen schmale Signale, die auf niedermolekulare Spaltprodukte hindeuten. Im Folgenden sollten nur noch vollständig modifizierte Makroinitiatoren zur Anwendung kommen.

### Armdichte = 100%



**Schema 55: Hyperstern-Synthese ausgehend von PE-MI1\_5 durch *grafting from* von PMeOxa und Terminierung mit (OH)Amin.**

Für Kerne, deren Endgruppen zu 100% modifiziert wurden, funktionierte das *grafting from* von PMeOxa sehr gut (Schema 55). Die unterschiedlichen dargestellten Hyperstern-Polymere (HSP) sind mit den jeweiligen Vorstufen (Makroinitiator und hvz Kern) in Tabelle 17 zusammengefasst. Die theoretisch eingestellten Polymerisationsgrade der PMeOxa-Arme stimmten sehr gut mit denen aus NMR-Spektroskopie überein. Unter Berücksichtigung von sowohl Armen als auch dem Kern waren die Moleküle zu groß, um  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch eine Molmasse zu bestimmen. Die Molmassen aus SEC sind deutlich zu klein für HSPs mit so hohen theoretischen Polymerisationsgraden von 66-100 pro Arm, was ein starkes Indiz dafür ist, dass es zu Kettentransfer gekommen ist. Die Monomerumsätze sind so zwar hoch, die Ketten sind wegen starken Kettentransfers trotzdem relativ kurz geblieben. Die Polymerisationsgrade von 3.5-4.6 stützen diese Annahme.

**Tabelle 17: Analysenergebnisse der PE-*g*-(PMeOxa-(OH)Amin) Hypersterne und der zugehörigen Vorstufen (Makroinitiatoren und hvz Kerne).**

	Monomerumsatz <sup>1</sup> (m) [%]	P <sub>n,th</sub> <sup>2</sup> (m)	P <sub>n,NMR</sub> <sup>3</sup> (m)	M <sub>n,SEC</sub> <sup>4</sup> [g/mol]	PD <sup>4</sup>
hvz Kern: <b>PE-OH_1</b>				5 400	2.4
Makroinitiator: <b>PE-MI1_5</b>				6 500	1.8
Hyperstern (HSP): <b>PE-<i>g</i>-(PMeOxa-(OH)Amin)_1</b>	6681	66	65 (±10)	9 000	3.5
<b>PE-<i>g</i>-(PMeOxa-(OH)Amin)_2</b>		81	71 (±10)	4 500	3.7
hvz Kern: <b>PE-OH_3</b>				6 700	1.9
Makroinitiator: <b>PE-MI1_4</b>				15 000	1.9
Hyperstern (HSP): <b>PE-<i>g</i>-(PMeOxa-(OH)Amin)_3</b>	100	100	106 (±10)	18 000	4.6

<sup>1</sup> Monomerumsatz für MeOxa via <sup>1</sup>H-NMR bestimmt

<sup>2</sup> Für MeOxa, P<sub>n,th</sub> ≈ Monomerumsatz·[Monomer]/[Initiatorgruppen]

<sup>3</sup> Mittels <sup>1</sup>H-NMR bestimmt: Integration der CH<sub>3</sub>-Signale der Wiederholeinheiten vs. Signale der Aromaten

<sup>4</sup> Mittels SEC nach linearem Fit bestimmt (LS-Detektor, in DMAc+LiCl)

Das erfolgte *grafting* von PMeOxa konnte zweifelsfrei mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden, sowie in IR-Spektren anhand des Verschwindens der C-Br Bande und Sichtbarwerdens einer neuen C=O Amidbande bestätigt werden (Abb. 42). Betrachtet man die Entwicklung der T<sub>g</sub> in Abb. 43, sieht man eine deutliche Abnahme um ca. 50 °C und somit eine Flexibilisierung der hvz Polymere nach *grafting* der PMeOxa-Arme, was für einen Einsatz als reaktiver Schlagzähmodifizierer von Vorteil sein wird. Es ist zumindest nicht damit zu rechnen, dass ein Lack bezüglich seiner Sprödigkeit durch sie negativ beeinflusst wird. Ein Vergleich der differentiellen Molmassenverteilungen untereinander (Abb. 44) zeigt kaum einen Molmassenanstieg der Hauptfraktion des Hypersterns, vielmehr kommt es zur Ausbildung einer hochmolekularen Schulter. Zur Untersuchung dieser Schulter des RI-Signals wurde in Abb. 45 der RI-Detektor (schwarz) mit einem UV-Detektor (rot) gekoppelt. Man erkennt unterschiedliche UV-Absorption zwischen der Hauptverteilung des RI-Signals und dessen Schulter. Die höhere UV-Aktivität der hochmolekularen RI-Schulter kennzeichnet die hvz Fraktion der Probe. Die Hauptverteilung der RI-Kurve hat eine andere chemische Struktur und kann den losen PMeOxa-Armen zugeordnet werden, die durch Kettentransfer initiiert wurden und somit nicht mit dem hvz Kern verbunden sind. Diese Vermutung unterstützt die Annahme von Kettentransfer, die schon anhand der zu kleinen Molmassen aus SEC getroffen wurde. Ein Vergleich der SEC-Elutionskurven bei unterschiedlichen Polymerisationszeiten in Abb. 46. macht sichtbar, dass sowohl Hypersterne als auch lose Arme mit der Zeit wachsen.

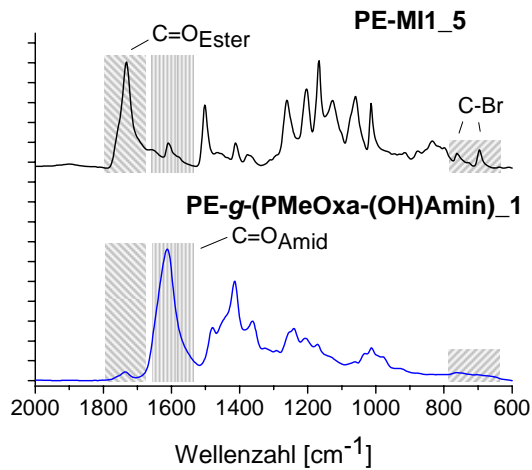


Abb. 42: IR-Spektrum von Makroinitiator PE-MI1\_5 und Hyperstern PE-g-(PMeOxa-(OH)Amin)\_1.

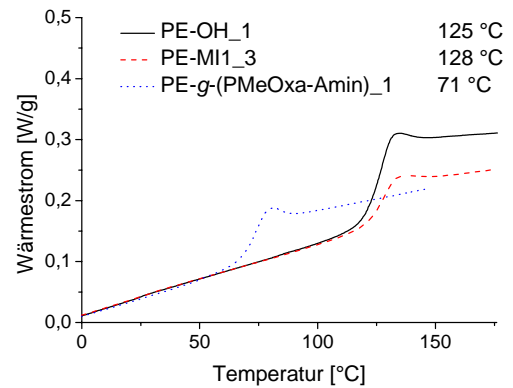


Abb. 43: DSC-Kurven eines hvz Kerns, eines Makroinitiators und eines Hypersterns.

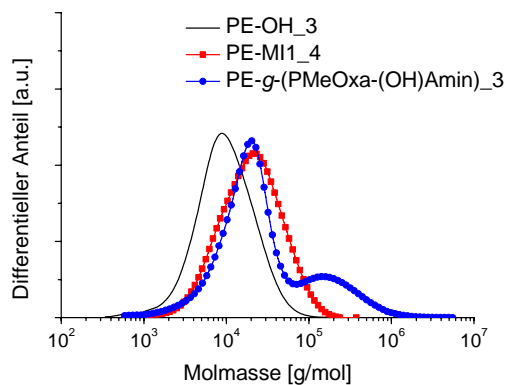


Abb. 44: Differentielle Molmassenverteilung von hvz Kern, Makroinitiator und Hyperstern. SEC mit RI-Detektion, in DMAc+LiCl.

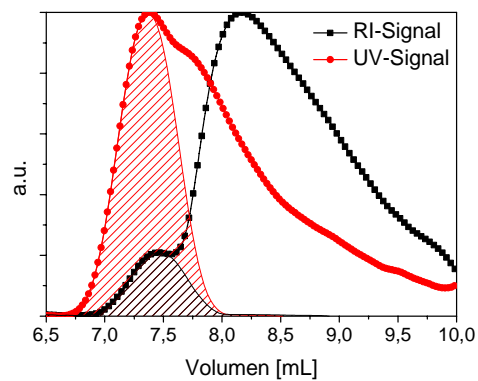


Abb. 45: RI- und UV-Kurven einer SEC von PE-g-(PMeOxa-(OH)Amin)\_2 in CDCl<sub>3</sub>. UV-Detektion bei 254 nm.

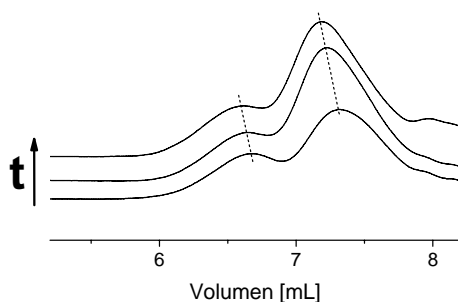
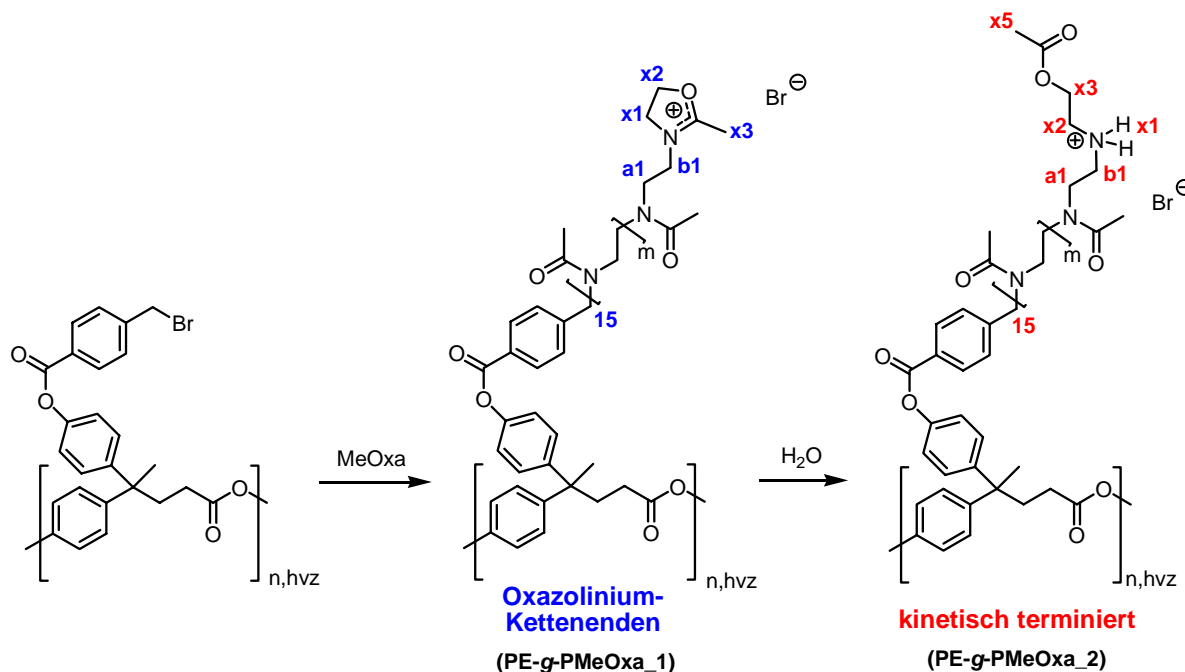


Abb. 46: SEC-Kurven während des PMeOxa-graftings mit der Zeit für PE-g-(PMeOxa-(OH)Amin)\_2. RI-Detektion, in DMAc+LiCl.

Schema 56 zeigt die Synthese von Hypersternen mit reaktiven Oxazolinium-Kettenenden (PE-g-PMeOxa\_1) und die gleichen Hypersterne nach kinetischer Terminierung mit Wasser (PE-g-PMeOxa\_2). Tabelle 18 zeigt die Ergebnisse der Charakterisierung beider Produkte.

Die theoretischen Polymerisationsgrade der PMeOxa-Arme stimmen sehr gut mit denen aus  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie überein. Die Molmassen aus SEC sind allerdings viel zu hoch, was entweder auf die kovalente Kupplung mehrerer HSPs über die reaktiven Oxazoliniumenden oder nur auf Agglomeratbildung hindeutet. Beide Strukturen konnten jedoch eindeutig mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie charakterisiert werden (Abb. 47).



Schema 56: Synthese von Hypersternen mit reaktiven Oxazolinium-Kettenenden (PE-*g*-PMeOxa<sub>1</sub>) und kinetisch terminierten Kettenenden (PE-*g*-PMeOxa<sub>2</sub>).

Tabelle 18: Analysenergebnisse des HSP mit reaktiven Oxazolinium-Endgruppen (PE-*g*-PMeOxa<sub>1</sub>) und des HSP mit kinetisch terminierten Kettenenden (PE-*g*-PMeOxa<sub>2</sub>) sowie zugehöriger Vorstufen.

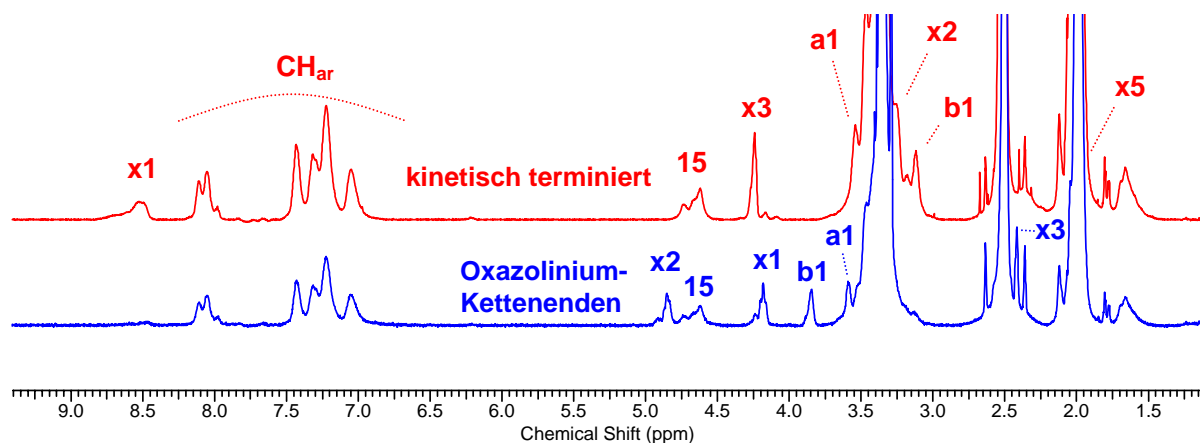
	Monomerumsatz <sup>1</sup> (m) [%]	$P_{n,th}$ <sup>2</sup> (m)	$P_{n,NMR}$ <sup>3</sup> (m)	$M_{n,SEC}$ <sup>4</sup> [g/mol]	PD <sup>4</sup>
hvz Kern: <b>PE-OH_3</b>				6 700	1.9
Makroinitiator: <b>PE-MI1_3</b>				13 000	2.1
Hyperstern (HSP): <b>PE-<i>g</i>-PMeOxa_1</b>	100	10	10 (±2)	80 000	2.3
<b>PE-<i>g</i>-PMeOxa_2</b>	100	10	12 (±2)	80 000	2.3

<sup>1</sup> Monomerumsatz für MeOxa via  $^1\text{H-NMR}$  bestimmt

<sup>2</sup> Für MeOxa,  $P_{n,th} \approx \text{Monomerumsatz} \cdot [\text{Monomer}] / [\text{Initiatorgruppen}]$

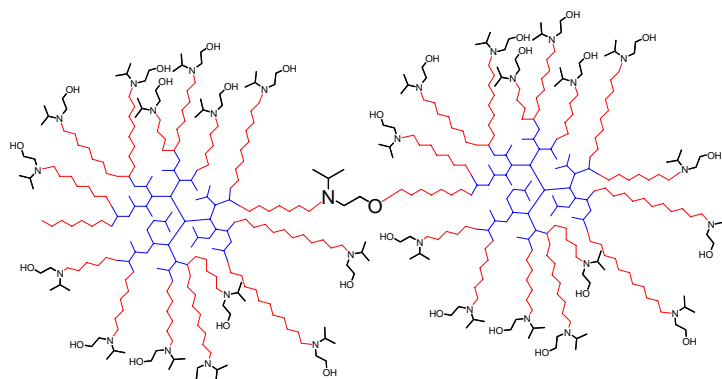
<sup>3</sup> Mittels  $^1\text{H-NMR}$  bestimmt: Integration der CH<sub>3</sub>-Signale der Wiederholeinheiten vs. Signale der Aromaten

<sup>4</sup> Mittels SEC nach linearem Fit bestimmt (LS-Detektor, in DMAc+LiCl)



**Abb. 47:**  $^1\text{H}$ -NMR-Signale für Hypersterne mit reaktiven Oxazolinium- (PE-*g*-PMeOxa\_1) und mit kinetisch terminierten Kettenenden (PE-*g*-PMeOxa\_2) in  $\text{DMSO-}d_6$ .

Ein Nachteil der Route, OH-Gruppen über das Capping einzubringen besteht darin, dass es über das Terminierungsreagens zur Kupplung zwischen einzelnen Hyperstern-Molekülen kommen kann (Abb. 48). Erwähnenswert ist ebenfalls, dass die Konzentration des Makroinitiators nicht zu hoch gewählt werden durfte, da es sonst während des PMeOxa-graftings zur Vernetzung kommt. Im Blindversuch ohne Monomer, mit Makroinitiator bei gleicher Konzentration kam es dagegen zu keiner Vernetzung. Der Kern allein ist also nicht Ursache dieser Vernetzung.



**Abb. 48:** Mögliche intermolekulare Kupplung der Hyperstern-Moleküle über den Capper.

### Nebenreaktionen der Polymerisation

Zur Bestätigung, dass es sich bei der niedermolekularen Verteilung um lose PMeOxa-Ketten handelt, wurden solche Proben einer Soxhlett-Extraktion mit THF als Extraktionsmittel unterzogen. Abb. 49 zeigt das SEC-Elugramm vor der Extraktion (schwarz) und das des Extrakts (rot).

Das Extrakt besitzt sehr geringe Molmassen und konnte über ESI-Massenspektrometrie eindeutig zu lösen, über Kettentransfer initiierte PMeOxa-Ketten zugeordnet werden (Abb. 50). In  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren kann man Amidsignale sehen, die durch  $\text{H}^+$ -Initiierung entstanden sind. Auch Pó *et al.* beobachteten solche  $\text{H}^+$ -initiierten Ketten in eigenen Arbeiten.<sup>[62]</sup>

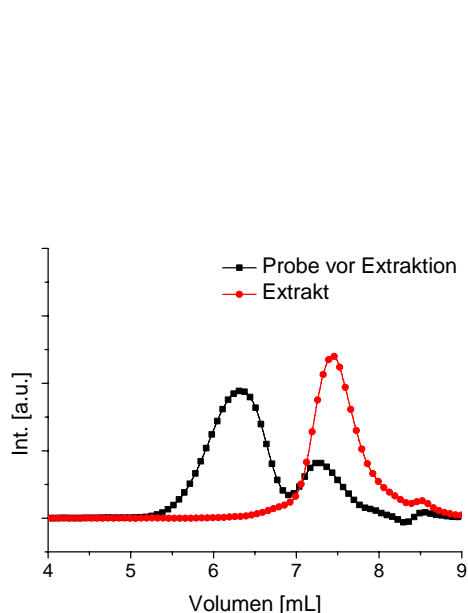


Abb. 49: Extraktion loser PMeOxa-Arme. SEC-Kurven mit RI-Detektion, in DMAc+LiCl.

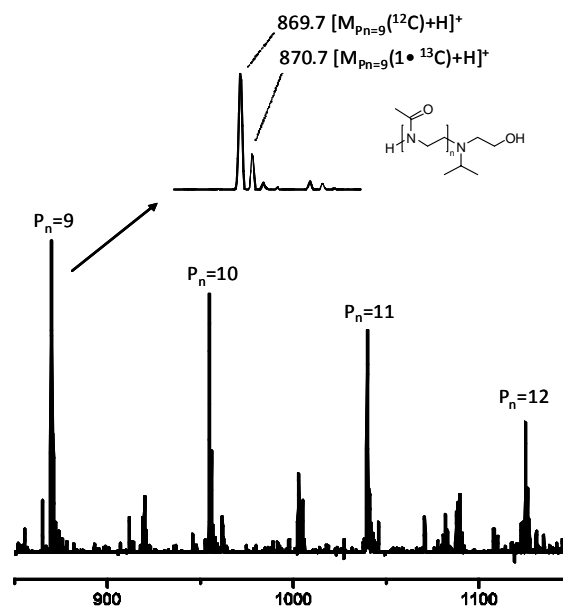


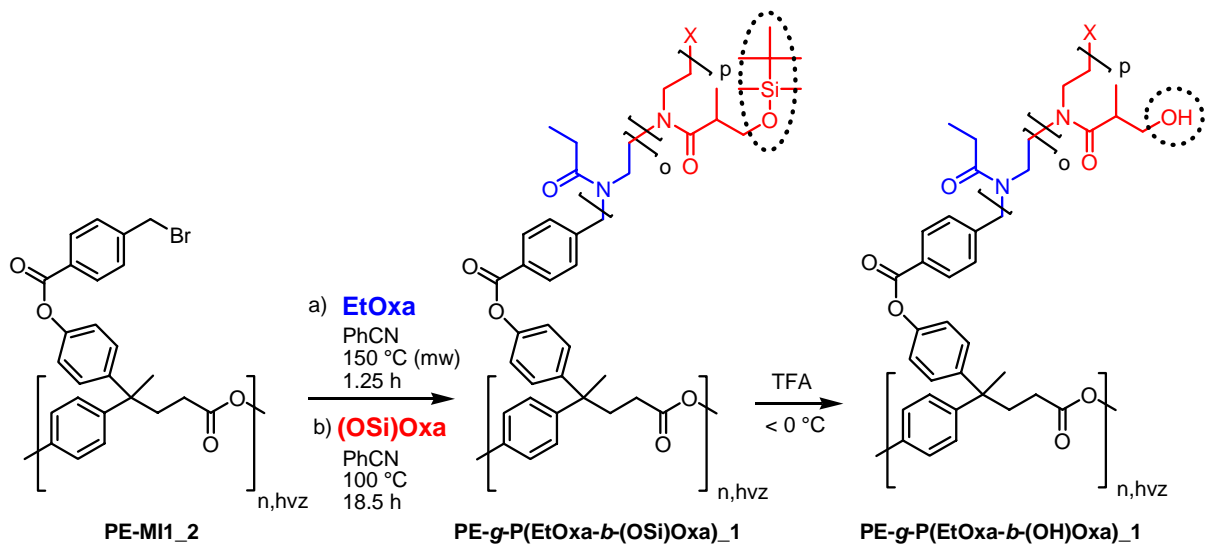
Abb. 50: ESI-MS Spektrum (+50 V) von extrahierten, losen PMeOxa-Armen.

Zusammenfassend ist es gelungen, Hyperstern-Polymere durch das *grafting* von PMeOxa an hochverzweigte Polyester-Makroinitiatoren darzustellen. An den wachsenden Hypersternen konnten die unterschiedlichen Kettenenden identifiziert werden. Unvollständig modifizierte Makroinitiatoren führten zur Vernetzung und wurden nicht weiter eingesetzt. Während des *graftings* von PMeOxa treten verstärkt Kettentransferreaktionen auf. Durch die hohen Temperaturen beim Capping kam es teilweise auch zur Kupplung von Sternen oder dem beginnenden Abbau des hvz Kerns.

### 5.2.2. Einführung von OH-Gruppen über die Wiederholeinheiten

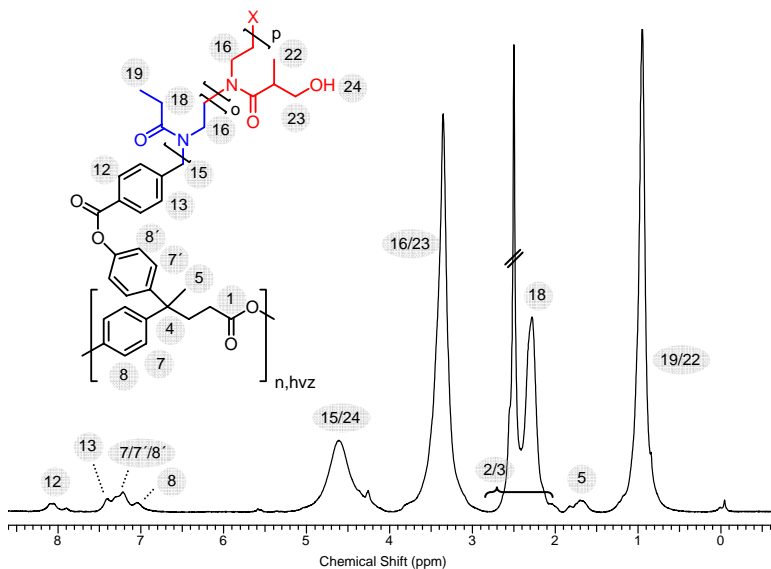
Um die Hyperstern-Polymere (HSP) kontrolliert mit OH-Gruppen auszustatten, wurden diese über die Wiederholeinheit durch Blockcopolymerisation von EtOxa und (OSi)Oxa und anschließender Entschützung mit TFA eingebracht (Schema 57). Die HSP tragen demnach jeweils OH-Gruppen als Block am Ende ihrer Arme. Die konkreten Endgruppen wurden bei den folgenden Versuchen außer Acht gelassen und die Kettenenden nicht bewusst terminiert.

Für den Makroinitiator ergibt sich aus der Br-Zahl und der Molmasse aus SEC eine Zahl von 30 ( $\pm 10$ ) Initiatorgruppen pro Molekül, was Hypersterne mit 20-40 Armen erlaubt. Tabelle 19 zeigt die Ergebnisse eines Hyperstern-Polymers vor und nach Schutzgruppenabspaltung, dessen Synthese nach ausgiebiger Optimierung gelungen ist. Zum Vergleich sind auch der zugehörige hvz Kern sowie der daraus gewonnene Makroinitiator aufgelistet. Das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum des HSP mit freien OH-Gruppen als Endblock der Arme in DMSO- $d_6$  ist in Abb. 51 mit der Zuordnung aller Signale dargestellt.



**Schema 57: Synthese von PE-g-P(EtOxa-b-(OH)Oxa) Hypersternen. Einbringen der OH-Gruppen über die Wiederholeinheit.**

Bei dem Wachstum der Arme stimmen die theoretischen Polymerisationsgrade  $P_{n,th}$  im Rahmen der Fehlergrenzen relativ gut mit denen aus  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie überein und bleiben auch nach Schutzgruppenabspaltung unverändert. Die zahlenmittlere Molmasse aus SEC steigt an und sinkt wie zu erwarten war bei Abspaltung der TBDMS-Schutzgruppen wieder leicht ab. Theoretische Molmassen wurden für alle Hyperstern-Polymere nicht ermittelt, da nach eigener Einschätzung die Fehler dabei zu groß sind um die erhaltenen theoretischen Molmassen sinnvoll diskutieren zu können. Die PD verändern sich nur geringfügig und liegen im Bereich von 2-4, was für hochverzweigte Polymere normal ist. Betrachtet man die differentiellen Molmassenverteilungen (Abb. 52), erkennt man sehr gut den Anstieg der Molmassen durch *grafting*. Ein kleiner Peak im niedermolekularen Bereich verdeutlicht, dass die bekannte Kettenübertragungsreaktion unter Bildung loser Polyoxazoline nicht zu vermeiden ist, ihr Anteil aber wesentlich geringer ist als bei Polymerisationen an niedermolekularen Modellinitiatoren.



**Abb. 51:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Hypersterns PE-g-P(EtOxa-b-(OH)Oxa)\_2 in DMSO- $d_6$ .**

Die  $T_g$  verringern sich erwartungsgemäß durch *grafting* der POxa-Arme, werden aber unerwartet durch die Schutzgruppenabspaltung nicht mehr beeinflusst (Abb. 53).



Theoretisch wäre danach mit einem Anstieg aufgrund der möglichen Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu rechnen gewesen. Durch die Abspaltung der sehr großen <sup>t</sup>Butyl-dimethyl-silyl-Schutzgruppen wird wahrscheinlich eine so große Beweglichkeit der Ketten ermöglicht, dass der vorige Effekt aufgehoben wird und keine Änderung der  $T_g$  resultiert.

TGA-Untersuchungen zeigen, dass die thermische Stabilität durch das *grafting* der POxa-Arme etwas herabgesetzt wird (Abb. 54). Besonders durch Freilegen der OH-Gruppen wird die Möglichkeit gegeben, durch z.B. Umesterung im Kern abzubauen. Es kann dabei angenommen werden, dass der frühere Abbau den freigewordenen Monomeren zu schulden ist.

Tabelle 19: Analysenergebnisse zur Synthese von Hypersternen und deren Vorstufen.

	Monomerumsatz <sup>1</sup> (o - p) [%]	$P_{n,th}$ <sup>2</sup> (o - p)	$P_{n,NMR}$ <sup>3</sup> (o - p)	$M_{n,SEC}$ <sup>4</sup> [g/mol]	PD <sup>4</sup>	$T_{g,DSC}$ [°C]
hvz Kern: <b>PE-OH_4</b>					3.0	114
Makroinitiator: <b>PE-MI1_2 (100%)</b>				14 000	2.2	128
O-Geschütztes HSP: <b>PE-g-P(EtOxa-b(OSi)Oxa)_1</b>	100 - 60	20 - 3	30 (±8) - 2 (±0.5)	450 000	2.9	60
Entschütztes HSP: <b>PE-g-P(EtOxa-b(OH)Oxa)_1</b>			31 (±7) <sup>5</sup>	360 000	3.8	58

<sup>1</sup> Monomerumsatz für EtOxa (o) und (OSi)Oxa (p) *via* <sup>1</sup>H-NMR bestimmt

<sup>2</sup>  $P_{n,th} \approx \text{Monomerumsatz} \cdot [\text{Monomer}] / [\text{Initiatorgruppen}]$ , für PEtOxa (o) und P(OSi)Oxa (p)

<sup>3</sup> Mittels <sup>1</sup>H-NMR bestimmt: Integration der Signale von e, h, m und k der POxa-Wiederholeinheiten vs. Signale der Aromaten (7/7'/8/8') (Nummerierung: siehe Experimenteller Teil)

<sup>4</sup> Mittels SEC nach linearem Fit bestimmt (LS-Detektor, in DMAc+LiCl)

<sup>5</sup> Aufgrund von Signalüberlagerung konnte nur o+p bestimmt werden

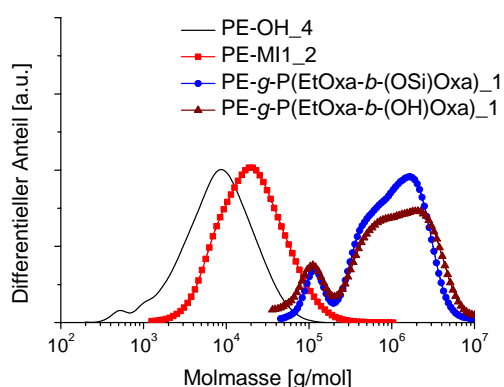


Abb. 52: Differentielle Molmassenverteilungen von hvz Kern, Makroinitiator und Hyperstern vor und nach Schutzgruppenabspaltung. SEC mit RI-Detektion, in DMAc+LiCl.

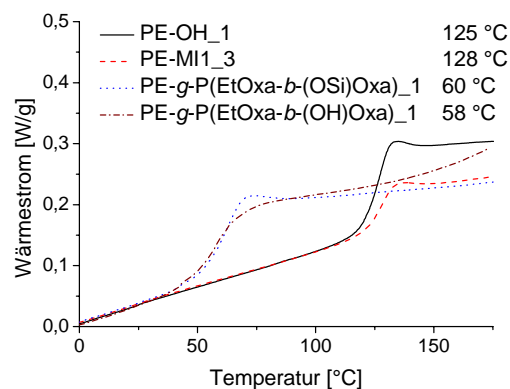
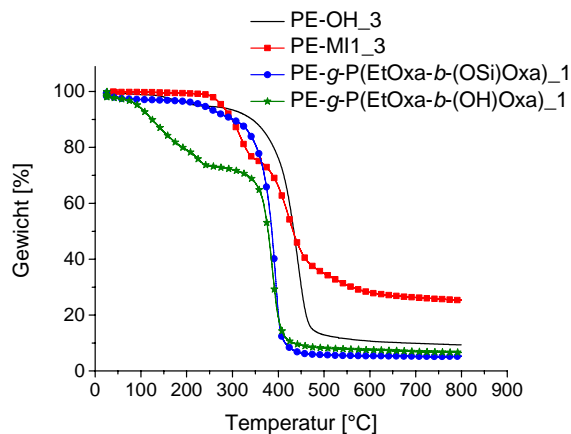


Abb. 53: DSC-Kurven eines hvz Kerns, Makroinitiators und des Hypersterns vor und nach Schutzgruppenabspaltung.

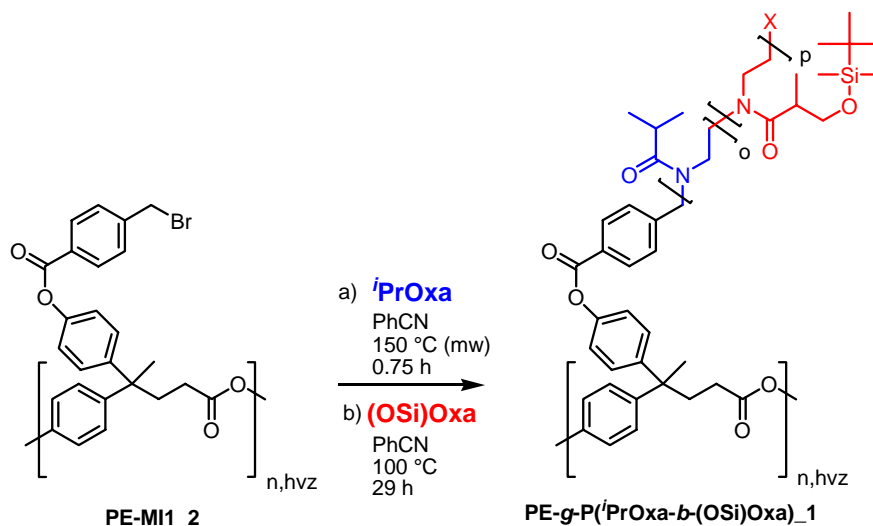


**Abb. 54:** TGA-Kurven eines hvz Kerns, Makroinitiators und des Hypersterns vor und nach Schutzgruppenabspaltung.

Trotz der zufriedenstellenden Ergebnisse ist zu sagen, dass der PE-OH-Kern wenig robust zu sein scheint, da es gelegentlich während der Schutzgruppenabspaltung zur Vernetzung kam. Für zukünftige Versuche wäre es lohnenswert, anstatt der TBDMS-geschützten Oxazoline besser TMS-geschützte zu verwenden, da diese Schutzgruppe unter mildereren Bedingungen entfernt werden kann und somit Vernetzungen unwahrscheinlicher würden.

#### PE-*g*-P(*i*PrOxa-*b*-(OSi)Oxa)-Hypersterne

Die folgenden Ergebnisse entstanden bei Synthesen ähnlicher Hypersterne, die jedoch mit *i*PrOxa- anstelle von PEtOxa-Blöcken ausgestattet wurden (Schema 58). Sie werden hier nur der Vollständigkeit halber angegeben, wurden aber nie weiter verwendet.



**Schema 58:** Synthese von Hyperstern PE-*g*-P(*i*PrOxa-*b*-(OSi)Oxa)<sub>1</sub>.

Auch hier wurden die Kettenenden nicht terminiert und die Endgruppen vernachlässigt. Abb. 55 zeigt den Anstieg der Molmassen während des *graftings* durch Verschiebung der Elutionskurven zu früheren Elutionszeiten. Die Analysenwerte aus Tabelle 20 unterscheiden sich kaum von denen des ähnlichen Hypersterns weiter oben. Die PD zeigt aber, dass die Hypersterne schmäler verteilt sind. Anhand der SEC-Elutionskurven ist zu erkennen, dass wenig Kettentransfer stattgefunden hat. Eine Erklärung dafür ist die kürzere Polymerisationszeit im Vergleich zu PE-*g*-P(EtOxa-*b*-(OSi)Oxa)<sub>1</sub>.

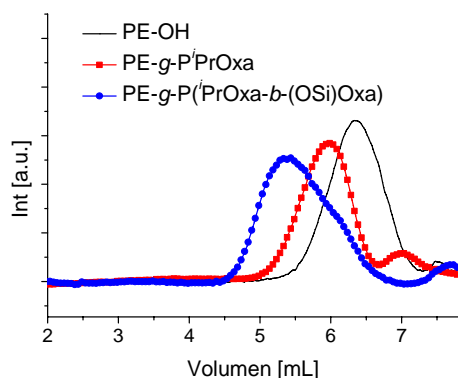


Abb. 55: SEC-Elutionskurven. RI-Detektion, in DMAc+LiCl.

Tabelle 20: Analyseergebnisse zur Synthese von HSP PE-*g*-P(EtOxa-*b*-(OSi)Oxa)<sub>1</sub> und dessen Vorstufen.

	Monomer- umsatz <sup>1</sup> (o - p) [%]	P <sub>n,th</sub> <sup>2</sup> (o - p)	P <sub>n,NMR</sub> <sup>3</sup> (o - p)	M <sub>n,SEC</sub> <sup>4</sup> [g/mol]	PD <sup>4</sup>	T <sub>g,DSC</sub> [°C]
hvz Kern: <b>PE-OH_4</b>				4 000	3.0	114
Makroinitiator: <b>PE-MI1_2 (100%)</b>				14 000	2.2	128
O-Geschütztes HSP: <b>PE-<i>g</i>- P'(PrOxa-<i>b</i>-(OSi)Oxa)<sub>1</sub></b>	100 - <sup>5</sup>	10 - 5	10 (±2) - 1.5 (±3)	390 000	1.7	66

<sup>1</sup> Monomerumsatz *via* <sup>1</sup>H-NMR bestimmt

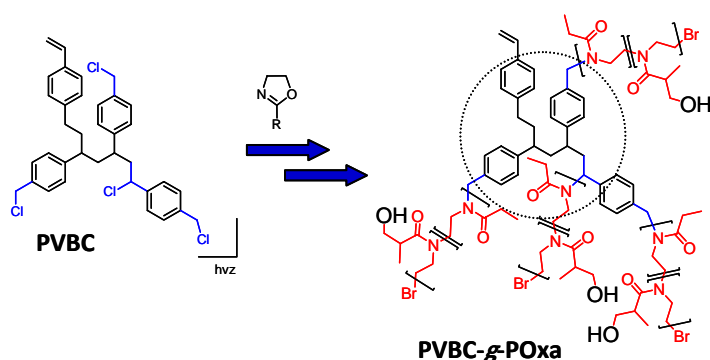
<sup>2</sup> P<sub>n,th</sub> ≈ Monomerumsatz · [Monomer]/[Initiatorgruppen]

<sup>3</sup> Mittels <sup>1</sup>H-NMR bestimmt: Integration der Signale der POxa-Wiederholeinheiten vs. Signale der Aromaten

<sup>4</sup> Mittels SEC nach linearem Fit bestimmt (LS-Detektor, in DMAc+LiCl)

<sup>5</sup> Aufgrund von Überlappung nicht *via* <sup>1</sup>H-NMR bestimmbar, 100% angenommen

### 5.3. Hypersterne aus Polyvinylbenzylchlorid-Kern sowie Polyoxazolin-Armen: PVBC-*g*-POxa

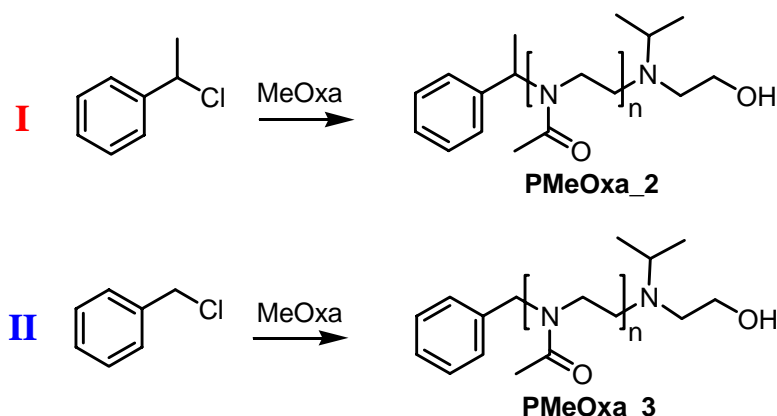


Schema 59: Synthese von Hyperstern-Polymeren mit POxa-Armen ausgehend von hvz PVBC als Kern.

Alternativ zu dem aromatisch/aliphatischen Polyesterkern wurden Oxazoline auch an den hvz PVBC-Kern linear über *grafting from* polymerisiert. Es sollte ausschließlich die *core first*-Methode zur Anwendung kommen. Die Chloromethyl-Gruppen des PVBC wurden direkt und in Kombination mit KI als Coinitiator für die Oxazolinpolymerisation eingesetzt. Ein zusätzlicher Modifizierungsschritt, wie bei PE-OH zu PE-MI1, war hier nicht nötig. Schema 59 zeigt die Synthese solcher amphiphiler Hyperstern-Polymere ausgehend von hvz PVBC als Kern.

Betrachtet man hvz PVBC so muss man bedenken, dass es zwei Arten von Initiatorgruppen in diesem Molekül gibt: zum einen Chloromethylen-Gruppe ( $R_2CH-Cl$ ) und zum anderen Chloromethyl-Gruppe ( $RCH_2-Cl$ ), die unterschiedliche Initiierungsgeschwindigkeiten haben. Diese werden im folgenden Kapitel beschrieben.

#### 5.3.1. Modellinitiatoren



Schema 60: Initiierung der Oxazolinpolymerisation mit  $\alpha$ -Methylbenzylchlorid (oben) und Benzylchlorid (unten).

Zur Untersuchung der Reaktivitätsunterschiede der zwei Arten initiierender Gruppen (Chloromethylen  $R_2CH-Cl$  und Chloromethyl  $RCH_2-Cl$ ) und für die genaue Signalzuordnung an späteren Hypersternen wurden zwei niedermolekulare, den Initiatorgruppen ähnliche Initiatoren I und II zur Polymerisation von MeOxa gewählt (Schema 60). Betrachtet man den Monomerumsatz mit der Zeit während der Polymerisation in Benzonitril bei 100 °C in Abb. 56, sieht man, dass die Chloromethylen-Gruppen in  $\alpha$ -Methylbenzylchlorid (I) weniger

effektiv initiieren als die Chloromethyl-Gruppen in Benzylchlorid (**II**). Es dauert länger, bis die wenigen initiierten Ketten das Monomer verbrauchen. Die nicht mehr gleichzeitige Initiierung der Ketten sorgt für breitverteiltere Polymere. So ist die PD für **I** mit 1.7 etwas höher als für **II** mit 1.3. Durch die geringere Initiatoreffektivität von **I** im Vergleich zu **II** werden die Polymerketten länger, was an der Verschiebung der Elutionskurve **I** in Abb. 57 zu sehen ist.

Tabelle 21 zeigt die Analysenergebnisse der Polymere **PMeOxa\_2** und **PMeOxa\_3**, die mit **I** oder **II** initiiert wurden. Die Molmasse aus  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie liegt für **PMeOxa\_2** höher als die theoretische und spiegelt damit eine schlechte Initiatoreffizienz wieder. Für **PMeOxa\_3** stimmen dagegen theoretische und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmte Molmasse sehr gut überein. SEC zeigt starke Wechselwirkungen der Polymere mit dem Säulenmaterial und somit keine Auftrennung nach Polymergröße. Die Molmassen aus SEC sind somit wenig verlässlich, spiegeln aber trotzdem den schon beobachteten Trend wieder.

**Tabelle 21: Analysenergebnisse für PMeOxa\_2 und PMeOxa\_3.**

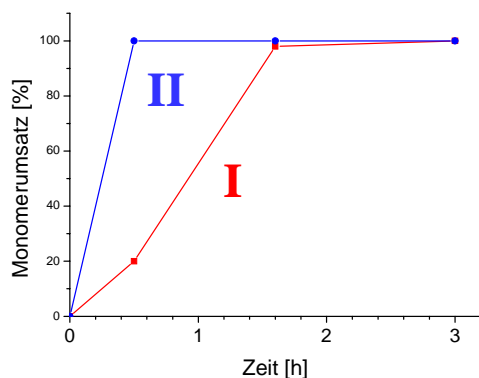
Polymer	Initiator	$\frac{[M]}{[I]}$	Ausbeute [%]	Monomerumsatz <sup>1</sup> [%]	$M_{n,th}$ <sup>2</sup> [g/mol]	$M_{n,NMR}$ <sup>1</sup> [g/mol]	$M_{n,SEC}$ <sup>4</sup> [g/mol]	PD <sup>5</sup>
<b>PMeOxa_2</b>	<b>I</b>	15	55	100	1 500	3 400	(8 200)	1.7
<b>PMeOxa_3</b>	<b>II</b>	15	60	100	1 500	1 500	(3 900)	1.3

<sup>1</sup> Via  $^1\text{H-NMR}$  bestimmt

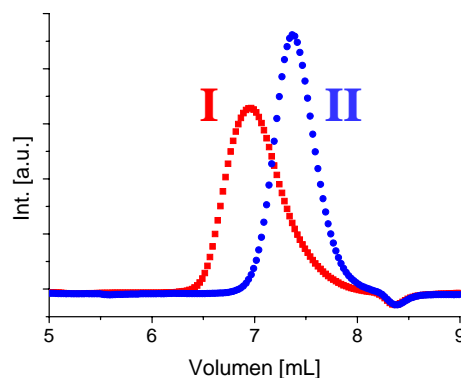
<sup>2</sup>  $M_{n,th} = \text{Monomerumsatz}/100 \cdot [\text{Monomer}]/[\text{Initiator}] \cdot M_{\text{Monomer}} + M_{\text{Initiator}} + M_{\text{Capper}} - M_{\text{HBr}}$

<sup>4</sup> Mittels SEC bestimmt (LS-Detektor, in DMAc+LiCl)

<sup>5</sup> Mittels SEC und PS-Kalibrierung bestimmt



**Abb. 56: Monomerumsatz über Zeit für I- und II-initiiertes PMeOxa.**



**Abb. 57: SEC-Kurven des I- und II-initiierten PMeOxa. RI-Detektor, in DMAc+LiCl.**

Zur Verdeutlichung wurden nach verschiedenen Polymerisationszeiten (0.5 h, 1.6 h und 3 h)  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aufgenommen (Abb. 58). Für **II** (rechts) liegt der Monomerumsatz schon nach 30 min bei 100% wogegen bei **I** (links) mehr als 1.6 h für vollständigen Monomerumsatz benötigt werden. In Abb. 58 (links) ist für **I** das Signal der Initiator-CH-Gruppe hervorgehoben (5 ppm), das mit der Zeit abnimmt. Es entstehen olefinische Signale zwischen 5 und 6 ppm, die zu Styrol gehören, welches durch HCl-Eliminierung entsteht. Auch in der Literatur ist bekannt, dass hvz **PVBC** bei Temperatureinwirkung HCl eliminiert und Doppelbindungen bildet.<sup>[177]</sup> Diese Eliminierung vermindert zwar die Initiatoranzahl, findet aber so langsam statt, dass sie für die folgende Oxazolinpolymerisation unerheblich sein sollte.

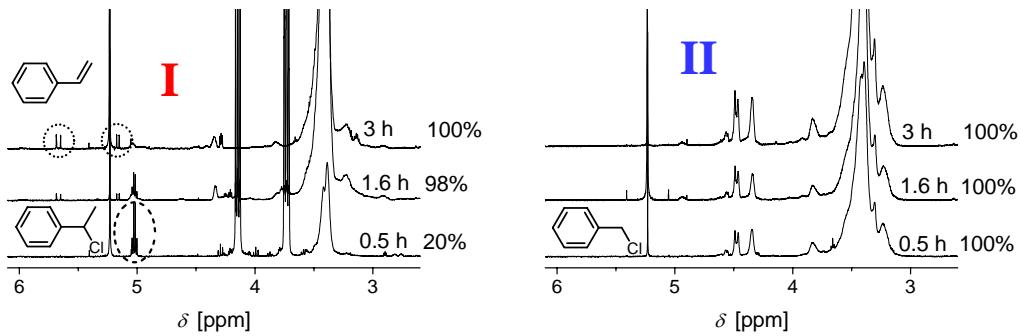
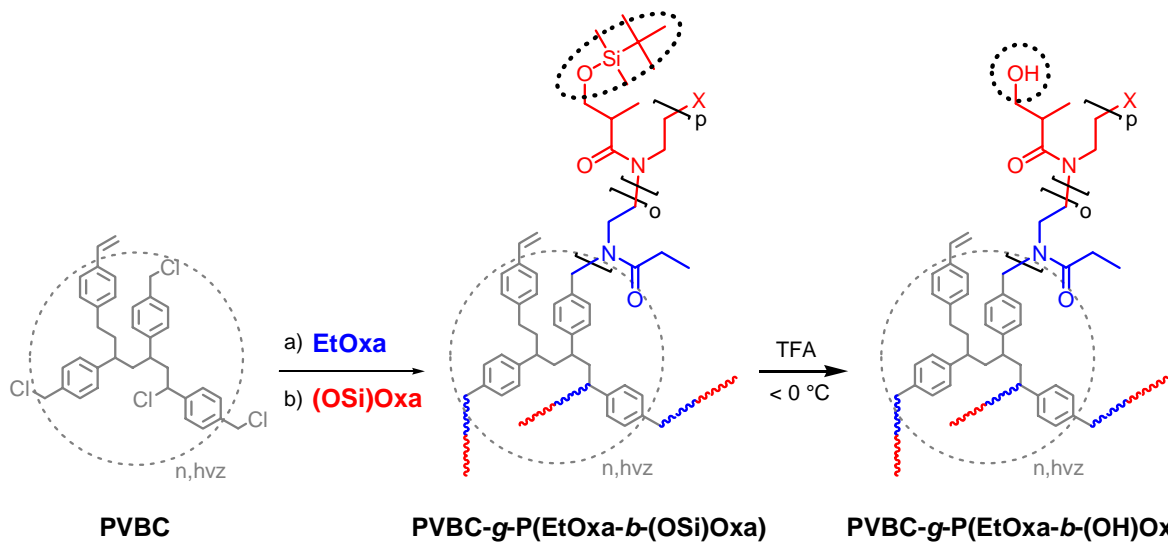


Abb. 58: <sup>1</sup>H NMR-Spektren zu unterschiedlichen Zeiten und Monomerumsätzen für I (l.) und II (r.).

### 5.3.2. Einführung von OH-Gruppen über die Wiederholeinheiten

Im Folgenden wurde analog wie mit dem PE-Kern auch mit dem PVBC-Kern versucht, OH-Gruppen über die Wiederholeinheit einzuführen. Die Polymerarme wurden daher nicht mehr kontrolliert terminiert und man kann kinetisch terminierte Kettenenden erwarten (vgl. Kapitel 5.1.3). Schema 61 verdeutlicht den Syntheseweg. **PVBC** wird als hvz Makroinitiator für die blockartige Polymerisation von EtOxa und (OSi)Oxa eingesetzt. Da es sich hier um Benzylchlorid-Initiatorgruppen handelt, wird mit KI als Coinitiator gearbeitet. Nach darauffolgender Abspaltung der Schutzgruppen mit Trifluoressigsäure (TFA) tragen die resultierenden Hypersterne freie OH-Gruppen als Block am Ende jeden Armes. Der verwendete hvz Kern **PVBC\_2** besitzt 26 ( $\pm 10$ ) Cl-Initiatorgruppen und erlaubt damit Hypersterne mit ca. 16-26 Armen.

Die Ergebnisse der Polymere vor und nach der Schutzgruppenabspaltung sowie der zugehörige hvz Kern **PVBC\_2** sind in Tabelle 22 zusammengefasst.



Schema 61: Synthese von **PVBC-g-P(EtOxa-b(OH)Oxa)** Hypersternen. Einbringen der OH-Gruppen über die Wiederholeinheit in einem zweiten Block.

Von den Hypersternen wurden drei Proben mit unterschiedlicher Zusammensetzung der POxa-Arme synthetisiert (in Tabelle 22 grau). Von zwei reaktiven Proben mit OH-Gruppen besitzt eine längere Arme, bei denen 13% der Wiederholeinheiten (OH)Oxa sind und ca. drei OH-Gruppe tragen (ca.  $o = 21$  und  $p = 3$ ). Die andere Probe hat extrem kurze Arme mit nur 4% (OH)Oxa (d.h. ca. 1 OH-Gruppe pro 5 Arme). Die dritte unreaktive Probe **PVBC-PEtOxa/0%(OH)Oxa** hat ebenso kurze Arme und trägt jedoch keinerlei OH-Gruppen. Die letzte Probe kann als Referenzprobe verwendet werden, um den Einfluss der OH-Gruppen

auf die Anwendbarkeit als multifunktionelle Quervernetzer besser erfassen zu können, da sie keine OH-Gruppen trägt und somit anderes Verhalten zeigen sollte. Alle Hyperstern-Proben sind komplett wasserlöslich und könnten damit direkt in wasserbasierte Lackformulierungen eingemischt werden.

In Abb. 59 sind die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und die Signalzuordnung von *O*-geschütztem HSP **PVBC-PEtOxa/13%(OSi)Oxa** und entschütztem HSP **PVBC-PEtOxa/13%(OH)Oxa** dargestellt. Neben den Signalen des entsprechenden Produkts sieht man bei 6.3 ppm ein breites Signal olefinischer Protonen, die durch Eliminierung von HCl am hvz **PVBC** gebildet wurden. Die Abspaltung der Schutzgruppe kann deutlich in  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren am Verschwinden der Signale m und k erkannt werden.

**Tabelle 22: Tabelle zur Synthese von PVBC-*g*-POxa Proben mit o und p als die jeweiligen POxa-Blocklängen.**

	Monomerumsatz <sup>1</sup> (o - p) [%]	$P_{n,th}$ <sup>2</sup> (o - p)	$P_{n,NMR}$ <sup>3</sup> (o - p)	$M_{n,SEC}$ <sup>4</sup> [g/mol]	PD <sup>4</sup>	$T_{g,DSC}$ [°C]
hvz Kern: <b>PVBC_2</b>				3 000	4.0	67
<i>O</i> -Geschütztes HSP: <b>PVBC-PEtOxa/13%(OSi)Oxa</b>	100 - 100	15 - 4	21 ( $\pm 4$ ) - 3 ( $\pm 1$ )	32 500	5.7	50
Entschütztes HSP: <b>PVBC-PEtOxa/13%(OH)Oxa</b>			18 ( $\pm 4$ ) <sup>5</sup>	31 000	5.2	69

hvz Kern <b>PVBC_2</b> :				3 000	4.0	67
<i>O</i> -Geschütztes HSP: <b>PVBC-PEtOxa/4%(OSi)Oxa</b>	100 - 100	4 - 1	5 ( $\pm 2$ ) - 0.2 ( $\pm 0.1$ )	6 000 <sup>6</sup>	9.7	56
Entschütztes HSP: <b>PVBC-PEtOxa/4%(OH)Oxa</b>			4 ( $\pm 1$ ) <sup>5</sup>	11 000 <sup>6</sup>	6.5	62

hvz Kern <b>PVBC_2</b> :				3 000	4.0	67
HSP ohne OH: <b>PVBC-PEtOxa/0%(OH)Oxa</b>	100 -	4 - 0	3.6 ( $\pm 1$ ) - 0	6 700	6.2	60

<sup>1</sup> Monomerumsatz für EtOxa (o) und (OSi)Oxa (p) *via*  $^1\text{H-NMR}$  bestimmt

<sup>2</sup> Für beide Oxazoline (o und p),  $P_{n,th} \approx \text{Monomerumsatz} \cdot [\text{Monomer}]/[\text{Initiatorgruppen}]$

<sup>3</sup> Mittels  $^1\text{H-NMR}$  bestimmt: Integration der Signale von e, h, m und k der POxa-Wiederholeinheiten vs. Signale der Aromaten (7/7'/8/8') (Nummerierung: siehe Experimenteller Teil)

<sup>4</sup> Mittels SEC nach linearem Fit bestimmt (LS-Detektor, in DMAc+LiCl)

<sup>5</sup> Aufgrund von Signalüberlagerung konnte nur o+p bestimmt werden

<sup>6</sup> Starker Kettentransfer führte hier zu multimodalen Verteilungen und unverlässlichen Molmassen

In allen Fällen stimmen die theoretischen Polymerisationsgrade der Arme gut mit den experimentellen, bestimmt durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, überein. Auch nach Abspaltung der Schutzgruppen sind sie im Rahmen der Fehlergrenzen unverändert. Die PD sind für alle drei Proben entsprechend hoch.

Die SEC-Elutionskurven der ersten beiden reaktiven Proben mit OH-Gruppen (Abb. 60, Abb. 61) zeigen neben der Hauptverteilung, die die Hypersterne darstellt, eine Schulter bei 7.0-7.5 mL, welche losen POxa-Ketten zugeordnet werden kann, die über Kettentransferreaktionen entstanden sind. Zu einem gewissen Teil lassen sich die losen POxa-Arme auch über Ultrafiltration abtrennen. Für die Probe **PVBC-PEtOxa/0%(OH)Oxa** (Abb. 62) ist keine

Schulter im Chromatogramm zu sehen. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass der Kettentransfer fast ausschließlich bei der CROP des (OSi)Oxa stattfindet.

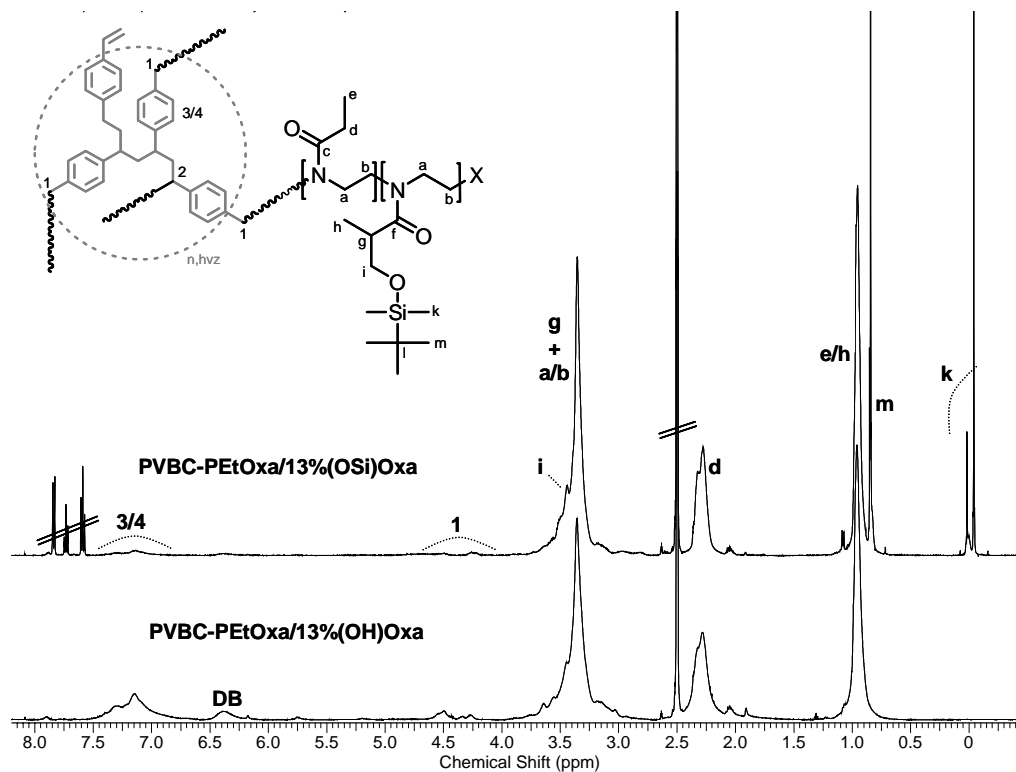


Abb. 59:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von einem *O*-geschützten und einem entschützten HSP in  $\text{DMSO}-d_6$ .

Betrachtet man die Entwicklung der  $T_g$  in Abb. 63, sieht man genauso wie bei PE-*g*-POxa Hypersternen auch, dass durch *grafting* von POxa-Armen die  $T_g$  herabgesetzt wird. Je höher der Anteil an OH-Gruppen aber ist, desto mehr steigt die  $T_g$  wieder an, was auf stärkere Wasserstoffbrückenbindungen zurückgeführt werden kann.

Die TGA-Analysen zeigen, dass das POxa-*grafting* zu einer Herabsetzung der thermischen Stabilität führt (Abb. 64). Das kann auf die zahlreichen Amidbindungen der Polyoxazolinketten zurückgeführt werden, die abgebaut werden. Der hvz Kern **PVBC\_2** zeigt neben der Hauptabbaustufe noch einen vorgelagerten Abbau, der den Verlust der Cl-Endgruppen unter HCl-Abgabe darstellt.

Für die geschützten Hypersterne konnte keine Charakterisierung über  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie vorgenommen werden, da die Schutzgruppen in gängigen deuterierten NMR-Lösungsmitteln sehr schnell abspalten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der **PVBC**-Kern wesentlich robuster ist als der **PE-OH**-Kern. Wenngleich auch hier nicht alle Reaktionen reproduzierbar waren und es vereinzelt zur Vernetzung kam, gelang nach aufwendiger Optimierung die Synthese und Charakterisierung neuer Hyperstern-Polymere, die einen hvz **PVBC**-Kern und lineare POxa-Blockcopolymer-Arme tragen. Für reaktive HSPs befinden sich die OH-Gruppen als Block am Ende eines jeden Arms.

Der Unterschied zur OH-Einführung über Terminierung aus dem vorigen Kapitel lag darin, dass hier die OH-Gruppen erst bei Raumtemperatur freigelegt werden und nicht schon bei hohen Temperaturen frei vorliegen. Des Weiteren muss nicht wie beim Capping im basischen Milieu gearbeitet werden, was die Reaktion mit verbliebenen Initiatorgruppen und damit die Vernetzung beschleunigen würde. Die Hypersterne sind komplett wasserlöslich.



Erstmalig können nun die erhaltenen Proben als hvz Binder in einem Epoxylack eingesetzt werden (siehe Kapitel 7.1).

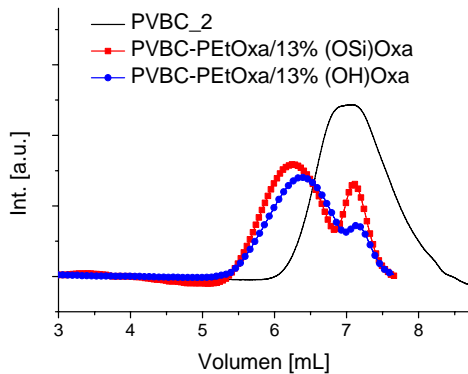


Abb. 60: SEC-Elutionskurven des hvz Kerns PVBC\_2 und einer Hypersternprobe mit OH-reichen Armen vor und nach Schutzgruppenabspaltung. RI-Detektor, in DMAc+LiCl.

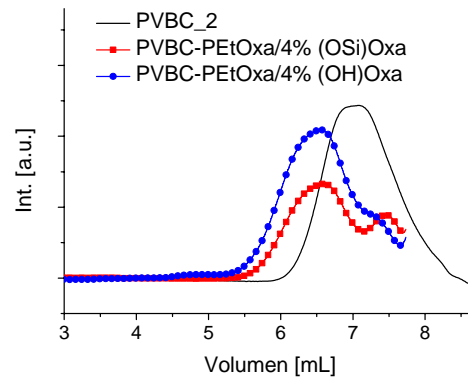


Abb. 61: SEC-Elutionskurven des hvz Kerns PVBC\_2 und einer Hypersternprobe mit OH-armen Armen vor und nach Schutzgruppenabspaltung. RI-Detektor, in DMAc+LiCl.

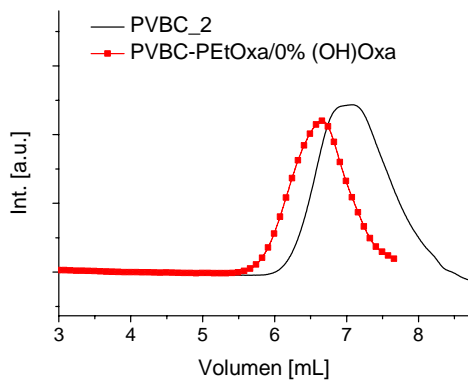


Abb. 62: SEC-Elutionskurven des hvz Kerns PVBC\_2 und einer Hypersternprobe mit Armen ohne OH-Gruppen. RI-Detektor, in DMAc+LiCl.

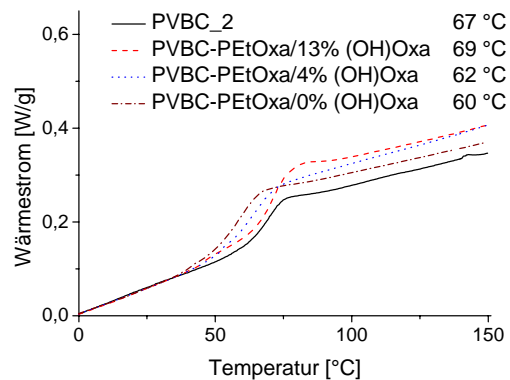


Abb. 63: DSC-Kurven von hvz Kern PVBC\_2 und drei Hypersternproben.

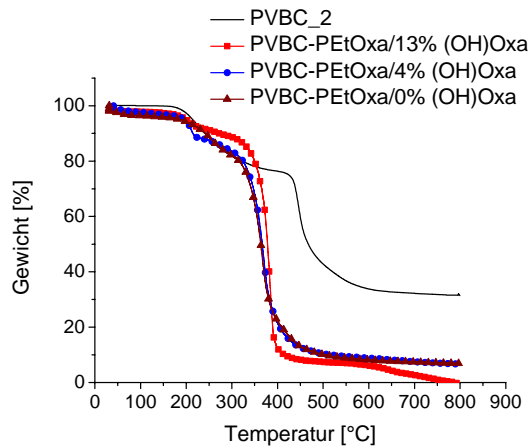
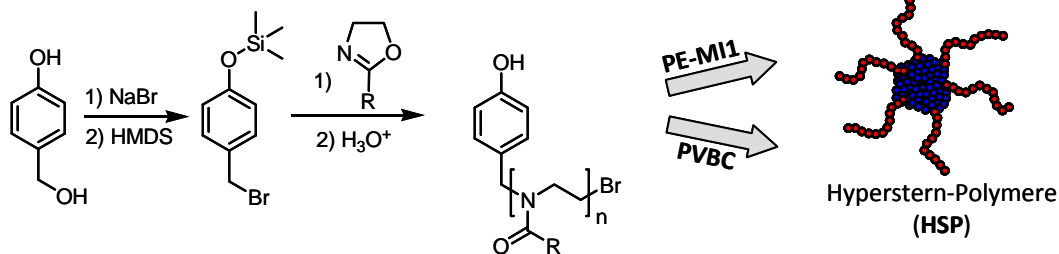


Abb. 64: TGA-Kurven von hvz Kern PVBC\_2 und drei Hypersternproben.

#### 5.4. Ausblick: *Arm first*-Strategie

Die *arm first*-Strategie als Alternative zur hier angewendeten *core first*-Strategie soll an dieser Stelle nur erwähnt werden (Schema 62). Nach Bromierung von *p*-Hydroxymethylphenol, entweder mit Cyanursäurechlorid und NaBr,<sup>[190, 191]</sup> mit PBr<sub>3</sub><sup>[192]</sup> oder beispielsweise mit NaBr und Montmorillonit in der Mikrowelle,<sup>[193]</sup> und darauffolgender Schützung der OH-Funktion des resultierenden Benzylbromid-Initiators könnte die Oxazolinpolymerisation stattfinden. Anschließend könnte man nach saurer Schutzgruppenabspaltung über *grafting onto* entweder an den hvz Polyester **PE-MI1** oder an das hvz **PVBC** Hyperstern-Polymere aufbauen. Ein großer Nachteil dieser Strategie ist jedoch, dass es schwierig sein wird, überschüssiges lineares POxa von den Hypersternen abzutrennen.

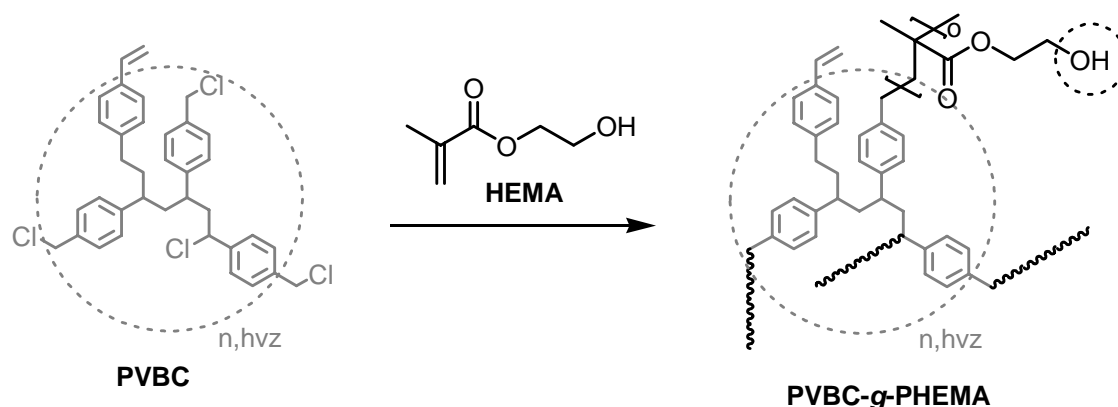


Schema 62: Alternative *arm first*-Route zum Aufbau von HSP mit hvz PE-MI1- oder PVBC-Kern.

## 6 Hypersterne mit Polymethacrylat-Armen

Im Folgenden wurden Hyperstern-Polymere mit Polymethacrylat-Armen hergestellt. Die Struktur der hvz Kerne wurde beibehalten und die Arme aus dem Copolymer P(MMA-*b*-HEMA) aufgebaut. Es blieb bei der *core-first* Strategie.

### 6.1. Hypersterne aus Polyvinylbenzylchlorid-Kern sowie Polymethacrylat-Armen: PVBC-*g*-PHEMA



Schema 63: ATRP-*grafting* von HEMA an hochverzweigten PVBC-Makroinitiator.

Ziel war es, lineares Hydroxyethyl-methacrylat (HEMA) entweder direkt oder nach Schützung an den hvz PVBC-Kern zu grafted (Schema 63). Für die direkte Polymerisation wurde nach einer Vorschrift von Matyjaszewski *et al.*<sup>[187]</sup> gearbeitet, in der mit einem gängigen Initiator und mit HEMA ohne Schutzgruppen gearbeitet wurde. Diese Variante polymerisiert HEMA in MEK/*i*PrOH bei 50 °C. Die ATRP-Initiierung mit Hilfe von Benzylchlorid-Gruppen beschrieb Kang *et al.*<sup>[194]</sup> Die erhaltenen Polymere wurden allerdings nur mittels XPS charakterisiert.

Versuche zum PHEMA-*grafting* an den PVBC-Kern **PVBC\_2** über die ATRP-Reaktion im Rahmen dieser Dissertation schlugen jedoch fehl. Tabelle 23 zeigt, dass entweder kein Monomer umgesetzt wurde oder dass es zur Gelierung gekommen ist. Bei allen Versuchen, auch bei einem Monomerumsatz nahe 0%, zeigten die SEC-Kurven einen Anstieg der Molmasse und deuteten damit auf Kupplungsreaktionen zwischen den einzelnen Molekülen hin; entweder durch radikalische Kombination mehrerer hvz Moleküle oder über die Reaktion zwischen den OH-Gruppe einer HEMA-Wiederholeinheit und den Doppelbindungen im PVBC-Kern, die durch HCl-Eliminierung entstanden sind.

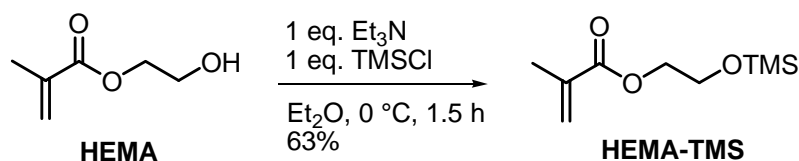
In einem Referenzversuch bei 10 °C ohne HEMA fand hingegen keine Gelierung statt. Es ist also nicht der Fall, dass der reine hvz Kern mit der Zeit vernetzt, was bei hvz Polymeren gelegentlich vorkommen kann.

Tabelle 23: Versuche zur ATRP von HEMA mit PVBC\_2 als Makroinitiator.

Temperatur	Zeit [h]	Ergebnis <sup>1</sup>
50 °C	0.5	Gel
RT	17	Gel
RT	4.5	0% Monomerumsatz
40 °C	1	Gel
10 °C	19	Gel

<sup>1</sup> Ansatz mit jeweils 20 eq. HEMA, 1 eq. CuCl, 2 eq. bpy, in MEK/*i*PrOH (7:3) nach mehrfacher Entgasung

Nachfolgend musste also die OH-Gruppe des HEMA geschützt werden. Um eine spätere Entschützung zu vereinfachen und somit die Gefahr der Vernetzung zu verringern, wurde mit der leicht abspaltbaren TMS-Schutzgruppe gearbeitet (Schema 64).<sup>[187]</sup>



Schema 64: Synthese von HEMA-TMS aus HEMA.<sup>[187]</sup>

Tabelle 24 fasst die Ergebnisse des *grafting from* von HEMA-TMS an den hvz Kern und der anschließenden Schutzgruppenabspaltung zusammen. Die Polymerisation funktioniert sehr gut und es resultieren erwartungsgemäß breite Molmassenverteilungen mit PD = 3.5 (PD von **PVBC\_2** lag bei 4.0). Abb. 65 zeigt die monomodalen Elutionskurven aus SEC während des *graftings*. Problematisch ist, dass die Proben nach Schutzgruppenabspaltung im Laufe der Aufarbeitung vernetzen. Möglicherweise kann das auch hier auf eine Reaktion der freien OH-Gruppen der Arme mit Doppelbindungen im Kern, welche aus der HCl-Eliminierung resultieren, zurückgeführt werden. Auch eine Reaktion mit verbliebenen Initiatorgruppen (-CH<sub>2</sub>Cl und -CHRCI) kann nicht ausgeschlossen werden, da wegen Signalüberlappungen mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie nicht verfolgt werden konnte, ob alle Initiatoren eine Kette initiiert hatten. Georgi beobachtete ebenfalls, dass bei Derivatisierung der Endgruppen an hvz **PVBC** vielfach Initiatorgruppen im Innern abgeschirmt verbleiben.<sup>[195]</sup> Je länger die Arme werden, desto unwahrscheinlicher ist aufgrund der Abschirmung, dass verbliebene Initiatorgruppen noch abreagieren.

Daraufhin wurde auch mit dem hvz **PE-OH**-Kern versucht, Hypersterne über ATRP von HEMA-TMS aufzubauen, was im folgenden Kapitel beschrieben wird.

Tabelle 24: Versuche zur ATRP von HEMA-TMS mit PVBC\_2, vor und nach Schutzgruppen-Abspaltung.

Polymerisations-temperatur	[M]/[I]	Zeit [h]	SG-Abspaltung <sup>1</sup>	Ergebnis <sup>2</sup>
50 °C	20	18.5		86% Monomerumsatz
			1 M HCl	Gel
90 °C	20	1.6		76% Monomerumsatz
			TFA	Gel
90 °C	20	1		55% Monomerumsatz
			0.1 M HCl	Gel

<sup>1</sup> 30 min bei RT

<sup>2</sup> Ansatz mit jeweils 20 eq. HEMA-TMS, 1 eq. CuCl, 2 eq. bpy, bezogen auf Zahl der Initiatorgruppen, in MEK/<sup>i</sup>PrOH (7:3) nach mehrfacher Entgasung

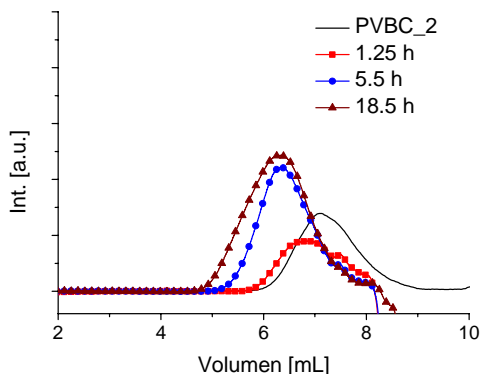
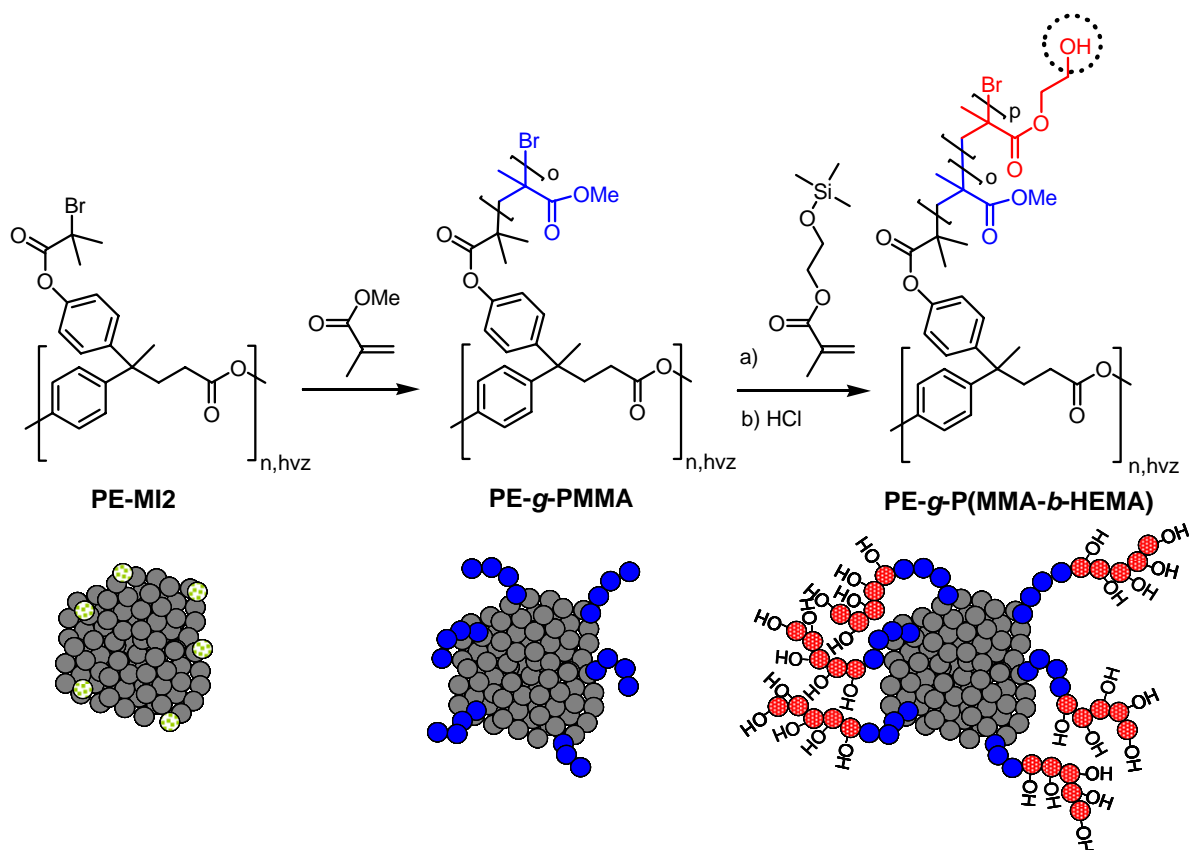


Abb. 65: SEC-Elutionskurven von hvz PVBC\_2 vor und während des *graftings* von P(HEMA-TMS)-Armen (Probenentnahme nach unterschiedlichen Reaktionszeiten).

## 6.2. Hypersterne aus Polyester-Kern sowie Polymethacrylat-Armen: PE-*g*-(PMMA-*b*-HEMA)



Schema 65: Synthese von PE-*g*-P(MMA-*b*-HEMA) Hypersternen (oben) und schematische Darstellung (unten). Einbringen der OH-Gruppen über die Wiederholeinheit.

Wie in Schema 65 dargestellt, wird in diesem Kapitel die Synthese von Hyperstern-Polymeren (HSPs) mit hvz **PE-OH** als Kern und Polymethacrylat-Armen beschrieben. Zunächst wurde hvz **PE-OH** mit ATRP-Initiatorgruppen modifiziert. Die Darstellung dieser Makroinitiatoren **PE-MI2** wurde in Kapitel 4.1.3 (S.60) beschrieben. An diese Makroinitiatoren wurden über Blockcopolymerisation nacheinander linear PMMA und PHEMA angepfropft.

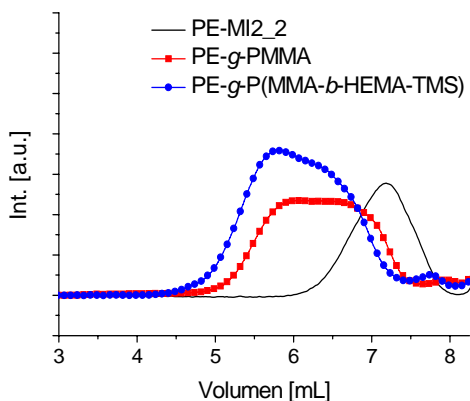


Abb. 66: RI-Chromatogramme aus SEC von Makroinitiator (schwarz) und nach blockartigem *grafting* von PMMA (rot) und P(HEMA-TMS) (blau). RI-Detektor, in DMAc+LiCl.

Es wurden ausschließlich zu 100% modifizierte Makroinitiatoren **PE-MI2** eingesetzt (Schema 65). Um trotzdem die Dichte der OH-Gruppen an den HSPs variieren zu können, wurden die Arme durch Blockcopolymerisation von MMA und HEMA-TMS aufgebaut. Die Schutzgruppen des P(HEMA-TMS) wurden anschließend mit verdünnter HCl-Lösung abgespalten, so dass HSPs mit Blockcopolymer-Armen aus PMMA und PHEMA resultierten. PHEMA und dessen OH-Gruppen bildeten einen Block am Ende eines jeden Armes.

Versuche, die Schutzgruppen dagegen mit TFA oder TBAF anstelle von verdünnter HCl-Lösung abzuspalten führten zur Esterspaltung und damit zur Abspaltung der Arme.

Zusammenfassend konnte mit den nun gefundenen optimalen Polymerisationsbedingungen und der milden Schutzgruppenabspaltung mit HCl erfolgreich definierte, neue Hyperstern-Polymere unterschiedlicher Armkonstitution dargestellt und ausführlich charakterisiert werden. Durch den blockartigen Aufbau der Arme sollte sich PHEMA mit den OH-Gruppen jeweils als Block an den Armenden befinden. Dieses blockartige *grafting* der Arme konnte gut mittels SEC verfolgt werden (Abb. 66).

Die verschiedenen Hyperstern-Proben sind in Tabelle 25 im Vergleich zum verwendeten hvz Kern **PE-OH\_4** und dem Makroinitiator **PE-MI2\_2** zusammengefasst. Dieser hvz Makroinitiator besitzt durchschnittlich 31 ( $\pm 10$ ) Initiatorgruppen für die ATRP von MMA und HEMA und erlaubt damit HSPs mit 21-41 Armen. Die Länge der PMMA-Ketten variierte zwischen 20 und 30 Wiederholeinheiten. Es wurden unterschiedlich zusammengesetzte HSPs synthetisiert. Zum einen ein unreaktives HSP **PE-PMMA/0%HEMA** mit Armen aus PMMA aber ohne HEMA und somit ohne OH-Gruppen. Zum anderen wurden drei reaktive HSPs mit Armen aus P(MMA-*b*-HEMA) mit 12%, 26%HEMA und 100%HEMA dargestellt. Sie wurden entsprechend **PE-PMMA/12%HEMA**, **PE-PMMA/26%HEMA** bzw. **PE-100%HEMA** genannt. Im zweiten Teil der Tabelle sieht man, dass neben den Proben mit Blockcopolymer-Armen auch ein HSP mit statistischen Copolymer-Armen hergestellt wurde (**PE-PMMA-co-14%HEMA**). Die statistische Copolymerisation von HEMA und MMA wurde für lineare Polymere u.a. von Yagci beschrieben.<sup>[196]</sup> Die Löslichkeit der HSP richtet sich nach dem HEMA-Gehalt. Der polarere HSP **PE-100%HEMA** löst sich in EtOH aber nicht in Wasser, der unpolare Hyperstern mit 0%HEMA in den Armen (**PE-PMMA/0%HEMA**) ist dagegen in EtOH unlöslich und löst sich in THF.

In Abb. 67 ist repräsentativ das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eines der erfolgreich hergestellten neuen HSPs **PE-PMMA/12%HEMA** und die Zuordnung aller Signale dargestellt.

Die theoretischen Polymerisationsgrade der Arme wurden für alle Proben ungefähr gleich eingestellt und stimmten sehr gut mit den Polymerisationsgraden aus <sup>1</sup>H-NMR-

Spektroskopie überein. Die Monomerumsätze waren dementsprechend hoch. Molmassen konnten mittels SEC und Lichtstredetektion sowie linearem Fit ermittelt werden. Über NMR-Spektroskopie war eine Bestimmung aufgrund der hohen Polymerisationsgrade jedoch nicht mehr möglich. Die Entwicklung der SEC-Molmassen vom hvz Kern über den Makroinitiator zu den HSP in Tabelle 25 erscheint schlüssig. Für **PE-100%HEMA** liegt die zahlenmittlere Molmasse aus SEC mit 120 000 g/mol etwas niedrig und die Proben sind engverteilter. Unter Beachtung der Armlänge dieser Probe von nur ca. 65% im Vergleich zu den anderen HSPs würde sich jedoch eine theoretisch Molmasse von 190 000 g/mol ergeben. Hinzu kommt möglicherweise eine kompaktere Struktur des Moleküls aufgrund starker Wasserstoffbrückenbindungen.

Die PD des hvz Kerns **PE-OH\_4** von 3.0 ändert sich nach *grafting* der Arme kaum und auch die differentiellen Molmassenverteilungen in Abb. 68 zeigen den Anstieg der Molmassen. Unter Beachtung der logarithmischen Skalierung deutet die Breite und unsymmetrische Form der Kurven allerdings auf Rekombinationen zwischen Hypersternen hin.

**Tabelle 25: Analysenergebnisse zur Synthese von PE-*g*-P(MMA-*b*-HEMA) Hypersternen.**

	Monomerumsatz <sup>1</sup> (o - p) [%]	P <sub>n,th</sub> <sup>2</sup> (o - p)	P <sub>n,NMR</sub> <sup>3</sup> (o - p)	M <sub>n,SEC</sub> <sup>4</sup> [g/mol]	PD <sup>4</sup>	T <sub>g,DSC</sub> [°C]
hvz Kern: <b>PE-OH_4</b>				4 000	3.0	125
Makroinitiator: <b>PE-MI2_2</b>				13 000	1.6	138
PE- <i>g</i> -P(MMA- <i>b</i> -HEMA) (HSP):						
<b>PE-PMMA/0%HEMA</b>	95 -	29 - 0	33 (±5) - 0	285 000	3.4	121
<b>PE-PMMA/12%HEMA</b>	83 - 71	25 - 4	30 (±5) - 4 (±2)	384 000	3.1	120
<b>PE-PMMA/26%HEMA</b>	89 - 69	21 - 7	26 (±4) - 9 (±2)	350 000	3.3	118
<b>PE-100%HEMA</b>	- 83	0 - 21	0 - 22 (±3)	120 000	2.4	107

hvz Kern: <b>PE-OH_5</b>				9 700	1.9	122
Makroinitiator: <b>PE-MI2_3</b>				18 000	1.7	132
HSP mit stat. Copolymer-Armen: PE- <i>g</i> -P(MMA- <i>co</i> -HEMA)						
<b>PE-PMMA-<i>co</i>-14%HEMA</b>	72 - 78	32 - 4	31 (±5) - 5 (±2)	466 000	3.0	119

<sup>1</sup> Monomerumsatz für MMA (o) und HEMA (p) *via* <sup>1</sup>H-NMR bestimmt

<sup>2</sup> Für beide Acrylate, P<sub>n,th</sub> ≈ Monomerumsatz·[Monomer]/[Initiatorgruppen]

<sup>3</sup> Mittels <sup>1</sup>H-NMR bestimmt: Integration der Signale von i und (e+g+h) der Wiederholeinheiten vs. Signale der Aromaten (7/7'/8/8') (Nummerierung: siehe Experimenteller Teil)

<sup>4</sup> Mittels SEC nach linearem Fit bestimmt (LS-Detektor, in DMAc+LiCl)

Für den Hyperstern mit statistischen Copolymer-Armen **PE-PMMA-*co*-14%HEMA** ist das laut der symmetrischeren Form der Hauptverteilung dagegen nicht der Fall (Abb. 69). Dafür sieht

man neben der Hauptverteilung einen kleinen Peak, der auf Kettentransfer hindeutet und somit lose, nicht an den Kern geknüpfte Polymethacrylate repräsentiert. Für das ATRP-System mit PMDETA (Pentamethyldiethylentriamin) ist diese Kettenübertragung in der Literatur sogar untersucht worden.<sup>[197]</sup> Nach einer homolytischen Spaltung der C-H-Bindung neben dem Stickstoff des PMDETA würde vom diesem Ligand ausgehend eine neue Kette initiiert. Hier allerdings wurde bpy als Ligand verwendet, der nicht für Kettentransfer verantwortlich sein sollte.

Es kann sich neben Kettentransfer auch um Folgen von Kettenabbruch wie Disproportionierung mehrerer Kettenenden oder um Folgen unvollständiger Initiierung handeln. Aufgrund der geringen Intensität des Peaks soll dieser für die Untersuchung von Effekten als hvz Quervernetzer in Lacken nicht stören und kann vernachlässigt werden.

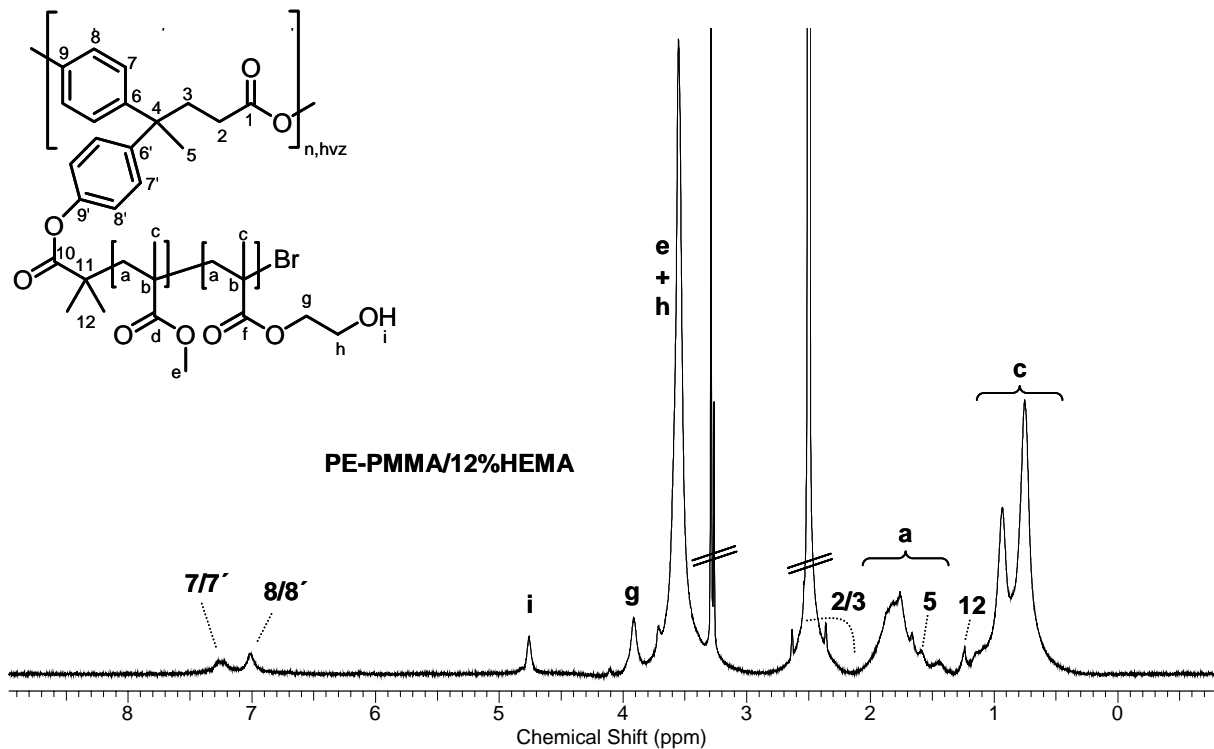


Abb. 67:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von einem HSP mit Blockcopolymer-Armen aus PMMA und PHEMA in  $\text{DMSO-}d_6$ .

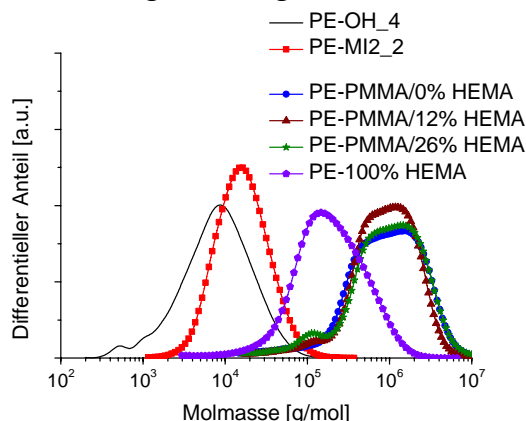
Alle HSPs besitzen nur eine  $T_g$  und zeigen damit keine Phasenseparation zwischen Kern und Armen. Die Entwicklung der  $T_g$  in Abb. 70 zeigt, dass durch *grafting* von Polymethacrylaten an den hvz Kern die  $T_g$  generell fällt. Je höher dabei der Anteil von HEMA- gegenüber MMA-Wiederholeinheiten ist, desto stärker ist der Abfall der  $T_g$  mit maximal 18 K. Das liegt darin begründet, dass mit jeder HEMA-Einheit auch zusätzlich eine flexible  $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2$ -Kette eingebracht wird und sich damit die Beweglichkeit im Vergleich zu MMA erhöht. Diese Beweglichkeit überragt den Effekt möglicher Wasserstoffbrückenbindungen. Der hvz Kern ohne flexible Polymethacrylat-Arme aber mit phenolischen OH-Funktionen hat erwartungsgemäß die höchste  $T_g$ .

Die thermische Stabilität der HSPs wurde mit Hilfe von TGA untersucht. Als Charakteristika sind sowohl die Hauptabbautemperaturen als Maximum der ersten Ableitung ( $T_{\text{DTG}}$ ) sowie die thermische Zersetzungstemperatur bei 10% Gewichtsverlust ( $T_{10\%}$ ) in Tabelle 26 gegeben. Die TGA-Kurven wurden in Abb. 71 zusammengestellt. Die  $T_{\text{DTG}}$  unterscheiden sich untereinander nicht wesentlich. Bei den Werten für  $T_{10\%}$  zeigen sich jedoch Unterschiede von bis zu 38 K. Der hvz Kern **PE-OH\_4** sowie der HSP **PE-100%HEMA**, die beide viele reaktive OH-Endgruppen tragen, haben mit 312 °C bzw. 311 °C die höchsten Werte für  $T_{10\%}$ ,

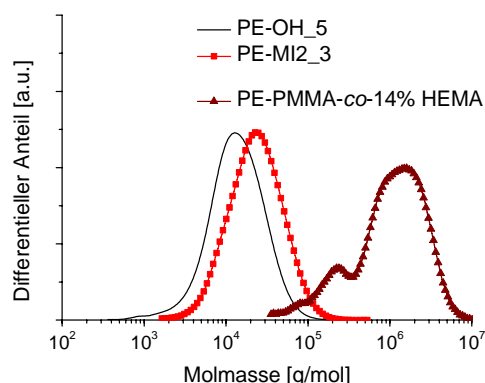


da sie über ein Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen die stabilsten Strukturen ausbilden können. Der Makroinitiator besitzt mit 283 °C den niedrigsten Wert für  $T_{10\%}$ . Das kann mit der großen Zahl an Br-Endgruppen erklärt werden. Schon für die **PE-MI1**, die ebenfalls Br-Endgruppen trugen, konnte mittels Pyrolyse-GC-MS die Spaltung der C-Br-Bindungen bei 258 °C nachgewiesen werden (4.1.2, S. 58). Für die drei übrigen Hyperstern-Proben kann kein Trend ermittelt werden.

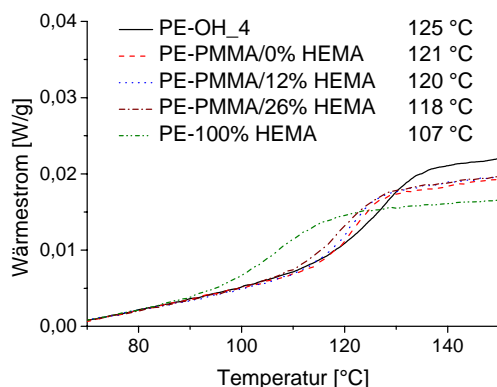
Um Aussagen über die Teilchengröße und das Agglomerationsverhalten machen zu können, wurden an den oben beschriebenen Hyperstern-Proben Viskositäts-, DLS-, TEM- und AFM-Untersuchungen durchgeführt.



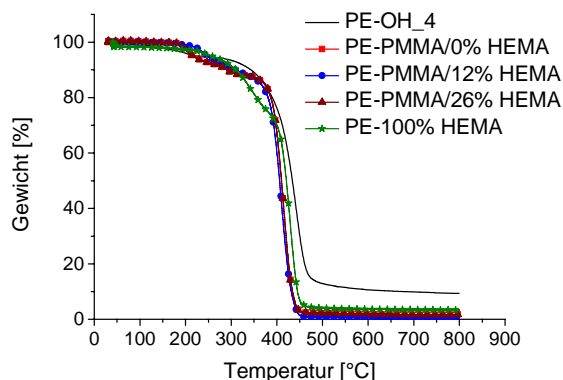
**Abb. 68:** Differentielle Molmassenverteilungen von hvz Kern, Makroinitiator und Hypersternen mit Blockpolymer-Armen. SEC mit RI-Detektion, in DMAc+LiCl.



**Abb. 69:** Differentielle Molmassenverteilungen von hvz Kern, Makroinitiator und Hyperstern mit stat. Copolymer-Armen. SEC mit RI-Detektion, in DMAc+LiCl.



**Abb. 70:** Kurven aus modulierter DSC und Entwicklung der  $T_g$  für hvz Kern PE-OH\_4 und Hypersterne.



**Abb. 71:** TGA-Kurven für hvz Kern PE-OH\_4 und Hypersterne.

### Partikelgestalt

Zur Bestimmung der Partikelgröße und -gestalt wurden die Polymere mittels SEC, gekoppelt an Lichtstreu- und Viskositätsdetektor, detektiert. Die Gyrationradien  $R_g$  von hvz Kern und Makroinitiator in DMAc+LiCl konnten aufgrund der geringen Partikelgröße nicht bestimmt werden und liegen höchstwahrscheinlich bei  $< 5$  nm (Tabelle 26). Liegen die Partikelgrößen unter  $1/20$  der Wellenlänge  $\lambda$  des Lichts, streuen die Teilchen nicht mehr winkelabhängig. Diese Winkelabhängigkeit ist jedoch nötig für die Berechnung von  $R_g$ . In Neutronenstreuexperimenten jedoch konnte für ein hvz **PE-OH** mit  $M_w$  von 21 000 ein

Gyrationsradius von 9 nm bestimmt werden.<sup>[199]</sup> Aufgrund der molaren Masse von **PE-OH\_4** von 12 000 g/mol wird ein nur etwa halb so großes Molekül (4-5 nm) angenommen. Die Gyrationsradien der drei Hyperstern-Proben **PE-PMMA/0%HEMA**, **PE-PMMA/12%HEMA**, **PE-PMMA/26%HEMA** in DMAc+LiCl waren dagegen groß genug, um mittels MALLS detektiert zu werden und liegen zwischen 34 und 41 nm. Für die Probe **PE-100%HEMA** mit einer kleineren Molmasse ergibt sich ein weitaus geringerer Gyrationsradius von 19 nm. Zum Vergleich wurde in Tabelle 26 die gewichtsmittleren Molmassen aus SEC mit Lichtstreuendetektor angegeben.

**Tabelle 26: Ergebnisse aus TGA, SEC, Viskosimetrie und Lichtstreuung.**

	$T_{DTG}$ [°C] <sup>1</sup>	$T_{10\%}$ <sup>2</sup> [°C]	$M_{w,SEC}$ <sup>3</sup> [g/mol]	$\alpha$ <sup>4</sup>	$R_g$ <sup>5</sup> [nm]	$R_h$ <sup>6</sup> [nm]	$\rho = R_g/R_h$
hvz Kern: <b>PE-OH_4</b>	405 (54%)	312	12 000	0.36 <sup>[198]</sup>	< 5 <sup>8</sup>	2	--
Makroinitiator: <b>PE-MI2_2</b>	431 (60%)	283	21 000	--	< 5 <sup>8</sup>	3	--
HSP:							
<b>PE-PMMA/0%HEMA</b>	416 (86%)	291	980 000	0.21	36	19	1.9
<b>PE-PMMA/12%HEMA</b>	410 (89%)	309	1 190 000	0.11	34	16	2.1
<b>PE-PMMA/26%HEMA</b>	408 (78%)	291	1 130 000	0.21	41	21	2.0
<b>PE-100%HEMA</b>	429 (72%)	311	280 000	-- <sup>7</sup>	19	6	3.2

<sup>1</sup> Hauptabbautemperatur und Masseverlust bei dieser Temperatur in Klammern, geschätzter Fehler: 3 K

<sup>2</sup> Thermische Zersetzungstemperatur bei 10% Gewichtsverlust, geschätzter Fehler: 3 K.

<sup>3</sup> Mittels SEC nach linearem Fit bestimmt (LS-Detektor, in DMAc+LiCl)

<sup>4</sup> Kuhn-Mark-Houwink-Exponent aus SEC-Viskositätsdetektor Kopplung in THF. rel. Fehler: 10%

<sup>5</sup> Gyrationsradius bestimmt mittels SEC-MALLS Kopplung in DMAc+LiCl

<sup>6</sup> Hydrodynamischer Radius in DMAc

<sup>7</sup> nicht löslich in THF

<sup>8</sup> Für Partikel unter 5 nm kann kein  $R_g$  mehr bestimmt werden

Die Bestimmung der Abhängigkeit der Grenzviskosität von der Molmasse erfolgte aus technischen Gründen in THF. Der Viskositätsdetektor wurde dafür mit einer SEC-Apparatur gekoppelt. Bis auf das HSP **PE-100%HEMA**, welches sich nicht in THF löste, konnten für die restlichen Proben über die Viskosität mittels der Kuhn-Mark-Houwink-Gleichung

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha$$

die Werte für den Kuhn-Mark-Houwink-Exponent  $\alpha$  bestimmt werden. Damit waren Aussagen über die Gestalt der Hypersterne in Lösung möglich. Tabelle 26 beinhaltet die erhaltenen Werte für  $\alpha$ . Für einen hvz Kern **PE-OH** konnte in früheren Arbeiten bei DB=0.5 ein  $\alpha$  von 0.36 ermittelt werden.<sup>[198]</sup> Dieser Wert ist typisch für hvz Polymere in einem thermodynamisch guten Lösungsmittel. Ein  $\alpha$  von 0 beschreibt eine harte Kugel, 0.5-1 ein gut durchspültes Knäuel. Anhand der  $\alpha$ -Werte  $\leq 0.2$  in Tabelle 26 sieht man, dass die Hyperstern-Moleküle deutlich kompakter als der hvz Kern sind und aufgrund der hohen Molmasse als echte Partikel angesehen werden können. Es ist wahrscheinlich, dass sich die kurzen Arme wie eine Schale um den Kern legen.

### Dynamische Lichtstreuung

Zur genaueren Beschreibung der Partikel wurden die hydrodynamischen Radien der unterschiedlichen Proben mit dynamischer Lichtstreuung bestimmt. Damit sich alle Proben lösen, wurde diesmal DMAc als Lösungsmittel verwendet. Zur Auswertung wurde die Intensitätsverteilung gewählt. Eine Verzehnfachung des Durchmessers erhöht die

Streuintensität um den Faktor  $10^6$  was dazu führt, dass schon kleine Mengen an Agglomeraten oder Staub die eigentlichen Peaks der Proben überdecken können.

Abb. 72 zeigt die ermittelten hydrodynamischen Radien des hvz Kern **PE-OH\_4**, des Makroinitiators **PE-MI2\_2** und die der vier dargestellten HSPs.

Abb. 73 zeigt die Intensitätsverteilungen der gleichen Polymere in Abhängigkeit von der Partikelgröße (Durchmesser!) aller Proben. Im Bereich von 10-90 nm erkennt man die einzelnen Partikel. Alle Signale über 100 nm wurden als Agglomerate und über 1000 nm als Staub zugeordnet. Wenngleich die Lösungen vor der Messung mit Spritzenfiltern filtriert worden sind, waren kleine Signale der Staubpartikel deutlich zu erkennen.

Hvz Kern **PE-OH\_4** und Makroinitiator **PE-MI2\_2** haben relativ ähnliche Partikelgrößen im unteren Bereich (2-3 nm). Durch *grafting* der Arme steigen die hydrodynamischen Radien deutlich an, was sich auch in einem starken Anstieg der Molmassen aus Tabelle 26 (S. 106) widerspiegelt. Bis auf die Probe **PE-100%HEMA** liegen alle Radien im Bereich von 16-21 nm. Für die Probe **PE-100%HEMA**, deren Arme kleinere Polymerisationsgrade aufweisen, liegt der hydrodynamische Radius mit 6 nm genauso wie auch die Molmasse tiefer. Die Entwicklung der Molmassen stimmt somit sehr gut mit der Entwicklung der hydrodynamischen Radien sowie der Gyrationradien überein.

Es ist auffällig, dass hydrodynamische Radien und Gyrationradien eine systematische Abweichung aufweisen. Unterschiede können darin begründet liegen, dass Gyrationradien nach Separation bestimmt wurden, hydrodynamische Radien aber an der gesamten Probe ermittelt wurden. Zur Verifizierung der Werte wurde das Verhältnis  $\rho = R_g/R_h$  bestimmt, welches universell ist und nicht mehr von der Molmasse abhängig ist (Tabelle 26). Für lange lineare Polymerketten in einem  $\Theta$ -Lösungsmittel liegt das Verhältnis bei 1.5, für klassische hvz Polymere bei 1.2.<sup>[200]</sup> Die erhaltenen Werte von ca. 2 deuten tendenziell eher auf ein gutes Lösungsmittel hin. Man kann vermuten, dass folglich in DMAc gut durchspülte Polymere vorliegen, und bei Betrachtung der Kuhn-Mark-Houwink-Exponenten in THF dagegen eher harte sphärische Partikel vorherrschen. Der Wert 3.2 für  $\rho$  der Probe **PE-100%HEMA** entspricht mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht der Wirklichkeit, da der Fehler bei der Größenbestimmung dieser kleinen Partikel (19 nm) größer ist als bei den anderen Proben, die fast doppelt so große Gyrationradien besitzen.

Da sowohl  $R_g$  als auch  $R_h$  mit DMAc als Lösungsmittel bestimmt wurden, muss diese systematische Abweichung aus den unterschiedlichen Molmassenabhängigkeiten der Radien hervorgehen. Die bei allen Proben in DMAc auftretende Menge an Agglomeraten ist vernachlässigbar gering.

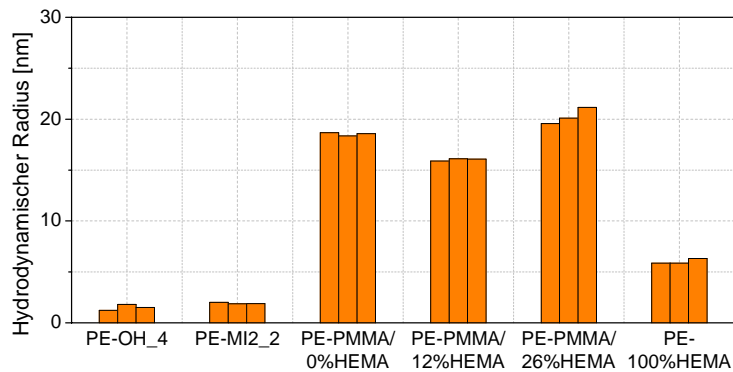


Abb. 72: Hydrodynamische Radien von hvz Kern, Makroinitiator und HSPs in DMAc.

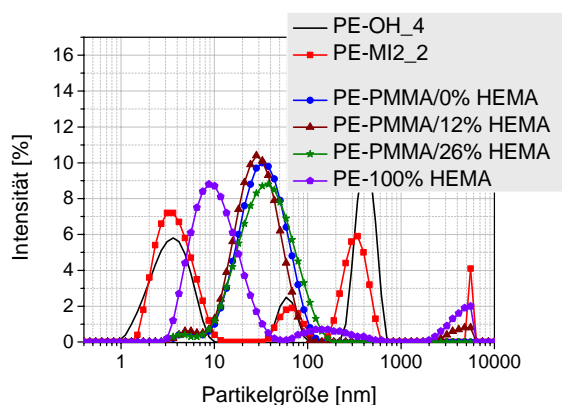


Abb. 73: Intensitätsverteilungen der Partikelgrößen aus dynamischer Lichtstreuung von hvz Kern, Makroinitiator und HSPs in DMAc.

### TEM

Mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) sollte untersucht werden, ob die Hyperstern-Polymere (HSP) groß genug sind und ob der Kontrast ausreicht, um sie sichtbar zu machen. Dafür wurden die beiden reaktiven HSPs **PE-PMMA/26%HEMA** und **PE-100%HEMA** ausgesucht. Sie wurden unter gleichen Bedingungen wie für AFM als 0.01 mg/mL konzentrierte Lösungen (wie im experimentellen Teil beschrieben) gelöst, aufgetragen und das Lösungsmittel langsam verdunstet, so dass später ein Vergleich mit den Ergebnissen aus AFM-Untersuchungen möglich sein sollte.

Nach Behandlung beider Proben mit  $\text{RuO}_4$  auf einem Si-Gitter um den Kontrast zu erhöhen wurden dunkle sphärische Partikel sichtbar (Abb. 74). Die Probe **PE-PMMA/26%HEMA** bildet 80-130 nm große Teilchen, wobei es sich nach den Erkenntnissen der Lichtstreuuntersuchungen hier höchstwahrscheinlich um Agglomerate handelt. Die Teilchen sind mehr als doppelt so groß wie die in Lösung, was darauf zurückgeführt werden kann, dass sich die Hypersterne bei Verdunstung des Lösungsmittels als breite, Spiegelei-ähnliche Agglomerate ablagern. Im Gegensatz dazu war bei der Probe **PE-100%HEMA** nichts zu erkennen. In Übereinstimmung mit den Molmassen und den Ergebnissen aus Lichtstreuung sind die Moleküle hier so klein, dass sie darum und wegen zu geringen Kontrastes nicht sichtbar gemacht werden konnten.

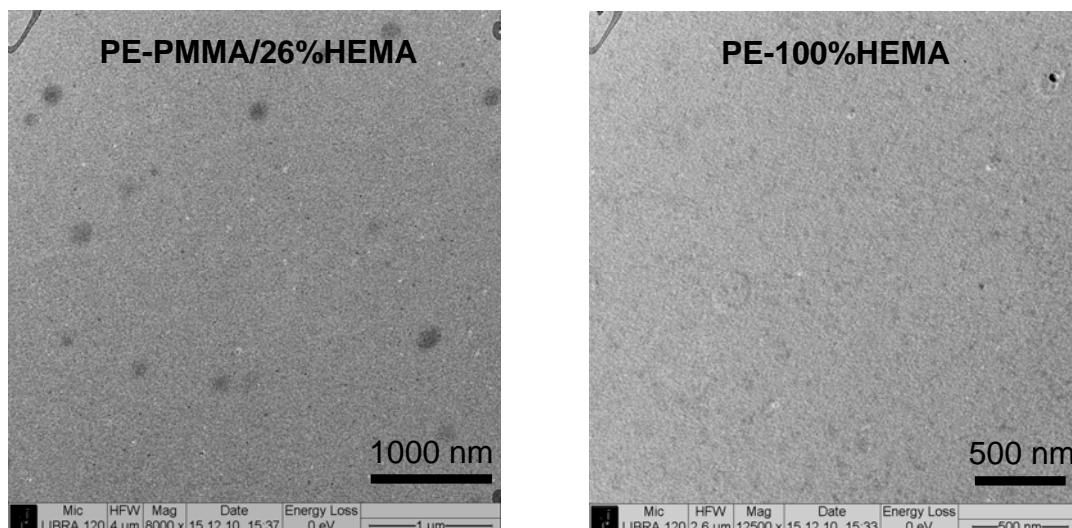


Abb. 74: TEM-Aufnahmen von PE-PMMA/26%HEMA (links) und PE-100%HEMA (rechts).

### AFM

Nachdem sich mittels TEM nach Behandlung mit  $\text{RuO}_4$  nur eine Probe sichtbar machen ließ, wurden von allen Proben AFM-Aufnahmen angefertigt. Die Konzentration der Lösungen und die Lösungsmittel wurden für die Vergleichbarkeit nicht verändert. Die Lösungen der Hypersterne wurden mittels *spin-coating* auf Silicium-Wafer aufgebracht und dann das Lösungsmittel entfernt.

In Tabelle 27 sind jeweils die Höhenbilder von Ausschnitten der Größe  $5.5 \mu\text{m}^2$  (links) und  $0.5 \cdot 0.5 \mu\text{m}^2$  (rechts) sowie das Höhenprofil dargestellt. Für das HSP **PE-PMMA/0%HEMA** sieht man viele relativ große Partikel mit ca. 100 nm Breite und 20 nm Höhe. Die Breite deutet auf große Agglomerate hin. Mit Hinblick auf die Höhe handelt es sich wahrscheinlich um eine oder maximal zwei Monolagen.

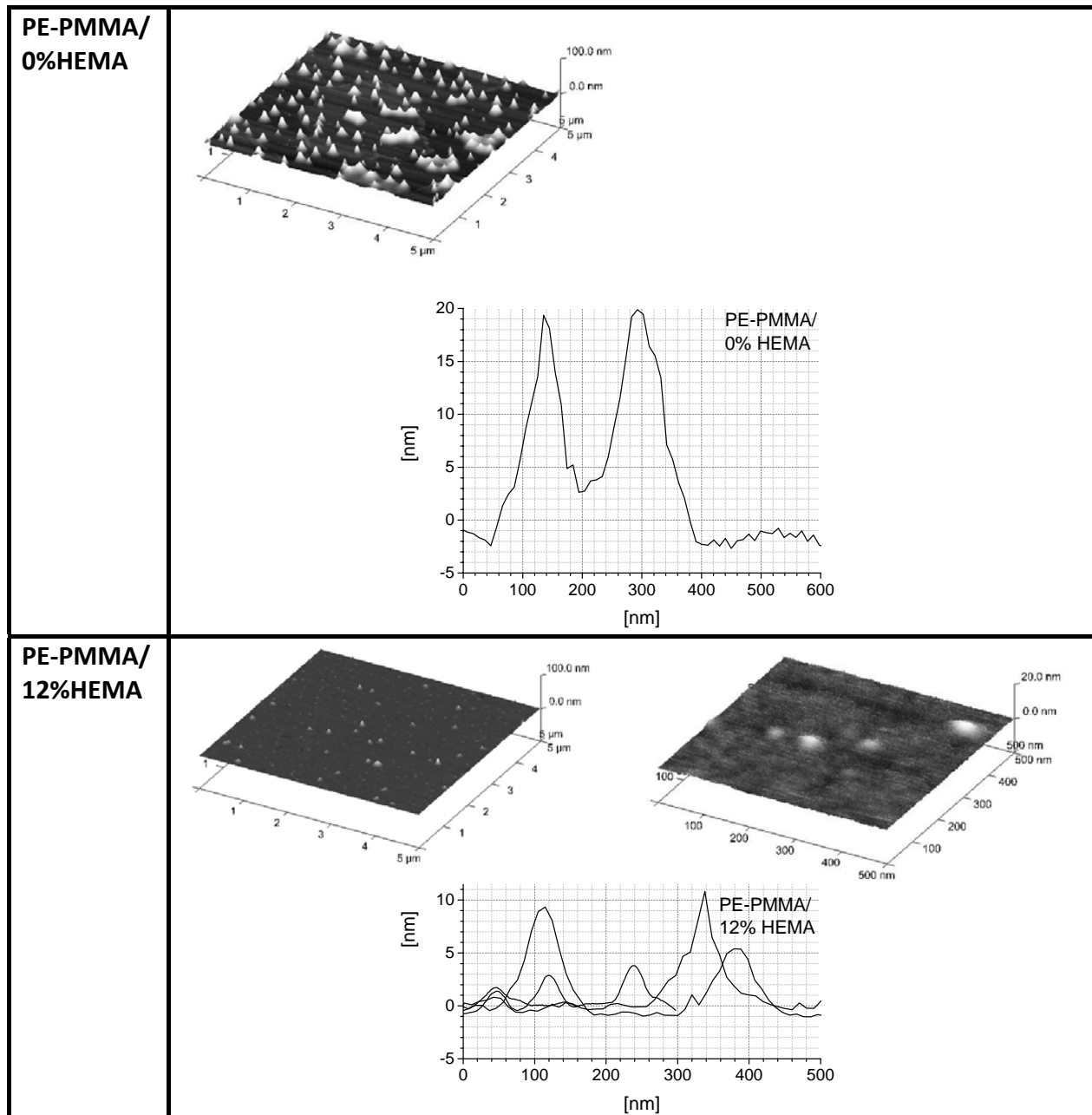
Alle andere, reaktiven Hypersterne bilden deutlich kleinere Partikel. Anhand der Höhenprofile lässt sich folgender Trend erkennen: Je höher der HEMA-Anteil der Arme und damit die Polarität ist, desto kleiner sind die gebildeten Partikel. Probe **PE-100%HEMA** hat nicht zuletzt wegen ihrer kleineren Molmasse im Vergleich zu den anderen HSPs auch die kleinste Größe von 10-30 nm, bis auf einige sehr große Agglomerate. Diese minimale Größe von 10-30 nm spricht sehr dafür, dass bezüglich der Radien in Lösung eher den hydrodynamischen Radien als den Gyrationradien Vertrauen zu schenken ist, da sonst die Partikelbreite im AFM kleiner wäre als in Lösung, was sehr unwahrscheinlich ist.

Es handelt sich bei allen drei reaktiven HSPs mit hoher Wahrscheinlichkeit um Monolagen. Im Falle guter Wechselwirkung der HSPs mit dem Substrat können sie sich, genau wie bei TEM, als platte, breite und Spiegelei-ähnliche Partikel ablagern. Die Höhenprofile von z.B. den Proben **PE-PMMA/26%HEMA** und **PE-100%HEMA** zeigen eine geringere Höhe der Partikel als der Partikeldurchmesser in Lösung, was dem gleichen Effekt zu schulden ist und etwa einer Monolage entspricht.

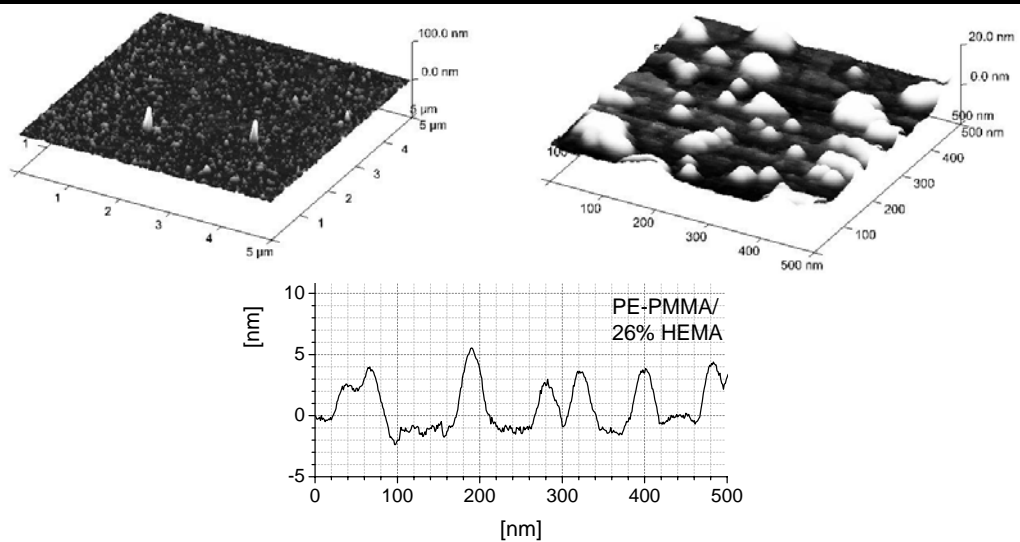
Für **PE-PMMA/12%HEMA** erkennt man deutlich weniger Partikel als für die unreaktive Probe mit 0%HEMA, bei Probe **PE-PMMA/26%HEMA** viele und bei **PE-100%HEMA** nur eine mittlere Anzahl. Sieht man sehr wenige Partikel, ist damit zu rechnen, dass nicht alle Moleküle genügend Kontrast aufweisen, um sie zu erkennen, da die Konzentration der Proben gleich war. Die Unterschiede sind natürlich auch von der Auswahl des untersuchten Bereiches abhängig.

Vermutlich bilden die Proben mit zahlreichen OH-Gruppen eine kompaktere Schale aus PHEMA-Armen, die durch starke Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten wird. Die Unterschiede können allerdings auch auf den verschiedenen Lösungsmittelgemischen beruhen, die nötig waren um die Proben zu lösen. Unterschiedliche Anordnungen könnten beim Verdampfen des Lösungsmittels ausgebildet werden.

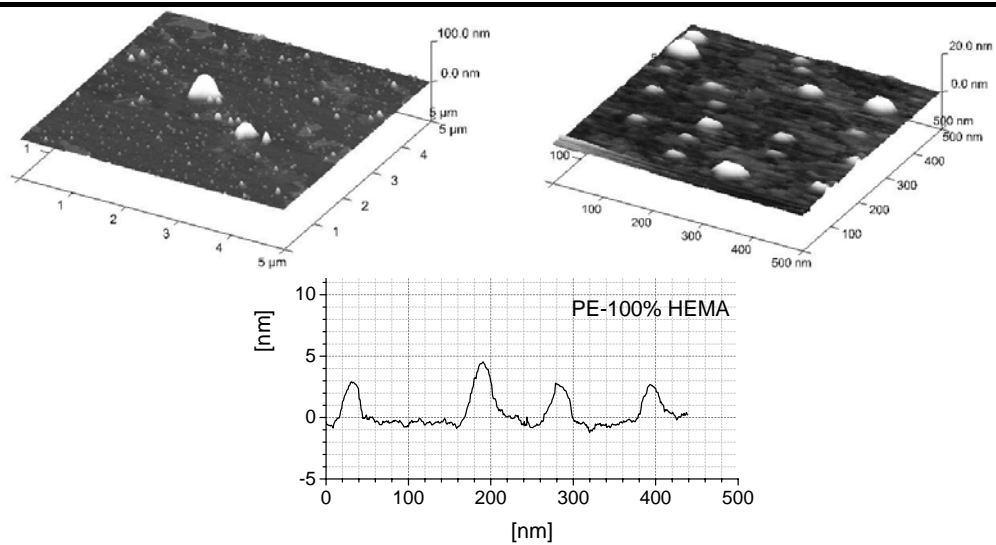
Tabelle 27: AFM-Höhenbilder in  $5\ \mu\text{m}\cdot 5\ \mu\text{m}$  (links) und  $0.5\ \mu\text{m}\cdot 0.5\ \mu\text{m}$  (rechts) sowie Höhenprofil (mittig).



**PE-PMMA/  
26%HEMA**

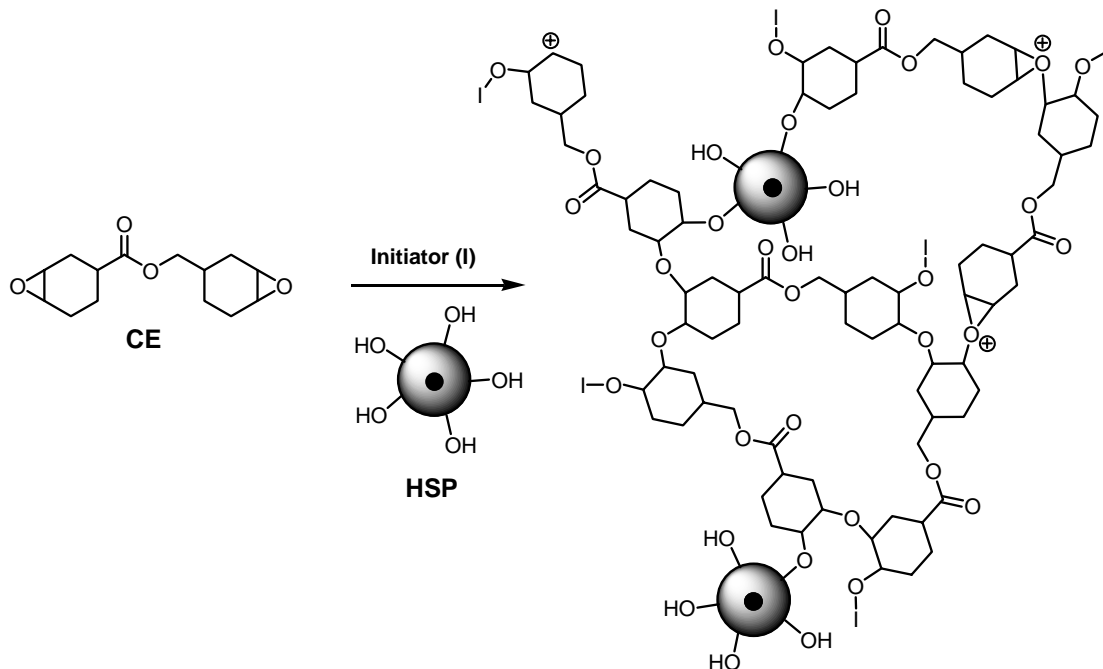


**PE-  
100%HEMA**



## 7 Hypersterne als Quervernetzer-Additive in Lacken

Hvz Polymere werden in der Literatur vielfach als neue Schlagzähmodifizierer gehandelt,<sup>[2-6]</sup> da sie besondere und eigenständige Eigenschaften besitzen.<sup>[104]</sup> Als Additive in Lackformulierungen führt ihre hvz Struktur zu besseren Fließeigenschaften und vereinfacht damit die Verarbeitbarkeit vor allem für Niedrigtemperatur-Härtungen wie der photochemischen Härtung. Bei Schmaljohann *et al.*<sup>[90]</sup> wurde durch bewegliche Alkylketten an einem hvz Polymer Flexibilität induziert und so die  $T_g$  erniedrigt. Die in dieser Arbeit dargestellten neuen Hyperstern-Polymere (HSP) tragen nicht nur kurze Alkylketten, sondern lineare Polymere an einem hvz Kern und können als nanoskalige, unimolekulare Softpartikelartige Core-Shell Polymere angesehen werden. Als Quervernetzeradditive sollten solche neuen reaktiven HSP über die OH-Funktion kovalent in das Netzwerk einbinden und die Vernetzungsdichte erhöhen. Schema 66 zeigt einen Ausschnitt eines solchen Epoxynetzwerkes.



Schema 66: Kationische Netzwerkbildung aus CE-Harz mit OH-funktionalisierten HSPs als Quervernetzer-Additive.

Durch die hochverzweigte Struktur der HSPs im Kern und lineare, bewegliche Polymere als Armsegmente sollte die Sprödigkeit verringert und damit die Schlagfestigkeit erhöht werden. Durch ihre niedrigere Viskosität im Vergleich zu linearen Polymeren gleicher Molmasse sind sie als Binder sehr interessant ohne eine Verschlechterung der Verarbeitbarkeit zu bewirken.

Es ist bekannt, dass aliphatische Epoxylacke relativ spröde und brüchige Beschichtungen bilden. Serra beobachtete diesbezüglich eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften (Elastizitätsmodul, Schlagzähigkeit) durch Verwendung eines hvz Polyesteramides mit aliphatischen OH-Gruppen (Hybrane) als Reaktivzusatz in aliphatischen Epoxylack-thermolacken.<sup>[163]</sup>

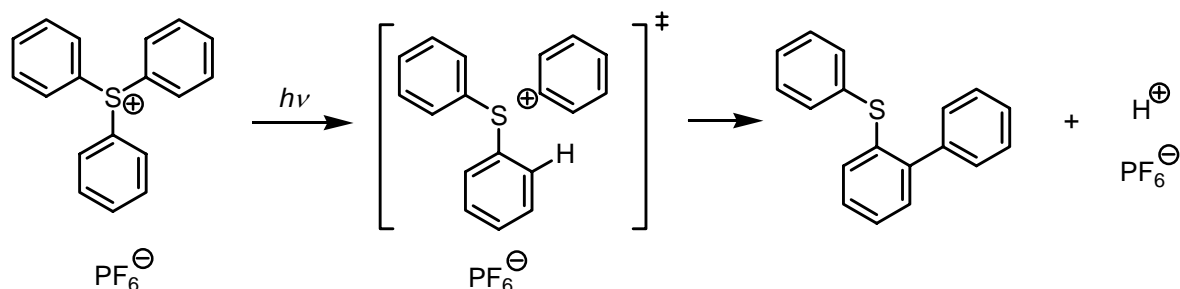
Generell wird die Einstellung von Epoxylack-Eigenschaften immer mit einem Kompromiss aus Schlagzähigkeit und Härte einhergehen. Der Gebrauch aromatischer Einheiten führt zu hohen Werten für  $T_g$  und damit der nötigen Härte, aber gleichzeitig zu spröden, wenig zähen



Materialien. Aliphatische Einheiten dagegen flexibilisieren das Netzwerk und erhöhen die Zähigkeit der Beschichtung. Hvz aliphatisch/aromatischen Polymeren bzw. Hyperstern-Polymeren (HSP) als Hybrid-Analoga mit linearen Polymeren sind daher vielversprechende Reaktivzusätze für Epoxybeschichtungen. Serra nutzte beispielsweise verschiedene Hyperstern-Strukturen zur Modifizierung anionisch härtender Epoxyharze.<sup>[13, 14]</sup> Die HSPs wurden aus hvz Polyglycidol oder hvz Polystyrol (PS) mit linearen Polycaprolacton- (PCL), PS- oder PMMA-Armen aufgebaut. In Bezug auf käufliche hvz Polymere wie BoltornH30 versuchte Serra den Schrumpf kationisch härtender Epoxyharze zu kontrollieren.<sup>[161]</sup> Konzepte zur Erhöhung der Vernetzungsdichte mit dem Ziel der Erhöhung der Kratzfestigkeit führen normalerweise zu Einschlüssen von Lösungsmittelresten. Eine aufwändige Feineinstellung der Härtingsbedingungen wäre nötig und die Reproduzierbarkeit wäre durch Lösungsmittelreste erschwert, weil diese meist in unterschiedlich hohem Maße verbleiben. In dieser Arbeit wurde daher bis auf ein 2K-PUR-System auf Lösungsmittel verzichtet.

Im Folgenden wurden unterschiedliche Proben der beiden erfolgreich hergestellten Hyperstern-Systeme **PVBC-g-POxa** (mit hvz PVBC und gepfropften Polyoxazolinen) und **PE-g-PAIkMA** (mit hvz Polyester-Kern und gepfropften Polyalkylmethacrylaten) als Reaktivkomponente einem bis-cycloaliphatischen Epoxidharz (**CE**) zugesetzt. Die Formulierungen wurden in Anlehnung an die Literatur mit Hilfe eines Photoinitiators photochemisch<sup>[2, 7]</sup> bzw. mit Hilfe eines kationischen Initiators thermisch<sup>[6, 161]</sup> gehärtet. Für die photochemische Härtung wurde Triphenylsulfonium hexafluorophosphat verwendet. Also Photosäure fragmentiert es nach photochemischer Anregung (Schema 67). In einer elektrophilen aromatischen Substitution im angeregten Zustand kommt es zur Abspaltung eines Protons, welches die kationisch initiierende Spezies darstellt. Oft beobachtete Nebenprodukte sind Diphenylsulfid (starker Geruch) und Benzol (Giftigkeit).

Im Falle der thermischen Härtung wurde die Lewis-Säure  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  verwendet. Diese kann direkt durch Bindung an den Sauerstoff des Epoxids (**CE**) die kationische Vernetzung initiieren (Abb. 75, a). Eine untergeordnete Rolle spielt die Reaktion mit Luftfeuchtigkeit, die ebenfalls Protonen liefert (Abb. 75, b).



Schema 67: Wirkungsweise des Photoinitiators  $\text{Ph}_3\text{S}^+ \text{PF}_6^-$  als Photosäure unter UV-Bestrahlung.

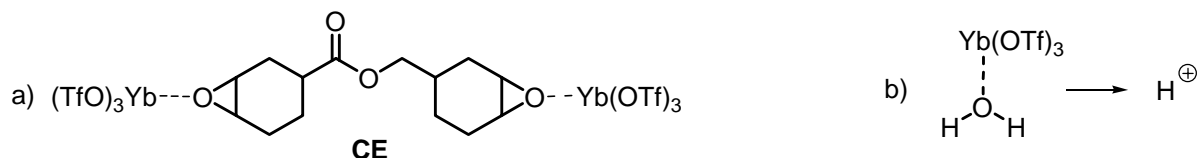
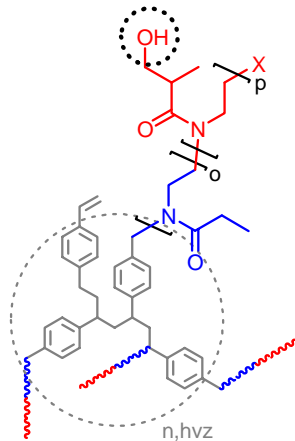


Abb. 75: Wirkungsweise des kationischen Initiators  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ ; a) direkte Epoxidöffnung, b) Generierung von Protonen aus Luftfeuchtigkeit.

Alle Untersuchungen an UV-härtenden Formulierungen wurden von Dr. Sangermano an der Politecnico in Torino/Italien durchgeführt. Thermisch härtende Formulierungen untersuchte ich selbst am IPF in Dresden. Für **PE-g-PAIkMA** wurden die aus beiden Härtungsmethoden

resultierenden Ergebnisse bereits zur Publikation eingereicht.<sup>[130]</sup> Desweiteren wurden Proben des gleichen Hyperstern-Polymers testweise auch einem 2K-PUR-Lack zugesetzt. Nach Herstellung standardisierter Lackproben wurde daran die Kratzfestigkeit untersucht.

## 7.1. PVBC-*g*-POxa in Epoxyharz



**Abb. 76: Chemische Struktur der verwendeten PVBC-*g*-POxa Proben.**

Wie in Kapitel 3.4 auf Seite 48 erläutert, können Hypersterne mit OH-Gruppen über einen Kettentransfermechanismus kovalent in ein Epoxidharz einbinden. Die Härtung des verwendeten Epoxids **CE** erfolgt über eine kationische Ringöffnungs-Polymerisation, die durch UV-Strahlung oder thermische Energie bei Anwesenheit entsprechender Initiatoren ausgelöst wird. Der ausführliche Mechanismus ist in Schema 36 (S. 49) dargestellt.

Die synthetisierten Hyperstern-Polymere aus einem PVBC-Kern, an den über CROP von Oxazolin Blöcke aus PEtOxa und P(OH)Oxa gegrattet wurden (Abb. 76), konnten jetzt als Reaktivzusätze in Formulierungen aus Epoxid **CE** in Anwesenheit eines entsprechenden Initiators angewendet werden. Die Formulierungen wurde photochemisch bzw. thermisch gehärtet. Auf die Ergebnisse der jeweils resultierenden Netzwerke wird im Folgenden eingegangen. Die

Charakteristika der verwendeten Hypersterne sind noch einmal in Tabelle 28 aufgeführt.

**Tabelle 28: Analysedaten zu den verwendeten HSP-Proben PVBC-*g*-P(EtOxa-*b*-(OH)Oxa).**

	$P_{n,th}^1$ (o - p)	$P_{n,NMR}^2$ (o - p)	$M_{n,SEC}^3$ [g/mol]	PD <sup>3</sup>	$T_{g,DSC}$ [°C]
<b>PVBC-PEtOxa/13%(OH)Oxa</b>	15 - 4	18 (±4)	31 000	5.2	69
<b>PVBC-PEtOxa/4%(OH)Oxa</b>	4 - 1	4 (±1)	11 000	6.5	62
<b>PVBC-PEtOxa/0%(OH)Oxa</b>	4 - 0	3.6 (±1) - 0	6 700	6.2	60

<sup>1</sup> Für beide Oxazoline,  $P_{n,th} \approx \text{Monomerumsatz} \cdot [\text{Monomer}] / [\text{Initiatorgruppen}]$ , ermittelt nach vorhergehender Synthesestufe und vor Abspaltung der Schutzgruppen, für vollständige Daten siehe Tabelle 22

<sup>2</sup> Mittels <sup>1</sup>H-NMR bestimmt für o+p

<sup>3</sup> Mittels SEC nach linearem Fit bestimmt (LS-Detektor, in DMAc+LiCl)

### 7.1.1. Thermische Härtung

Serra untersuchte schon vielfach den Einfluss von hvz Polymeren wie Hybrane und Boltorn auf die thermische Vernetzung ähnlicher Epoxide.<sup>[6]</sup> Als kationischen Initiator nutze sie u.a. Yb(OTf)<sub>3</sub>. Mit Schwerpunkt auf Nacharbeitbarkeit (*reworkability*) konnte durch Boltorn beispielsweise der Schrumpf reduziert und bei unveränderter thermischer Stabilität eine Flexibilisierung erreicht werden.<sup>[161]</sup> Hybrane führte zur Verbesserung mechanischer Eigenschaften wie E-Modul und Schlagzähigkeit.<sup>[163]</sup> Die Arbeiten von Serra dienten als Grundlage für das hier verwendete Epoxid **CE**.<sup>[6]</sup>

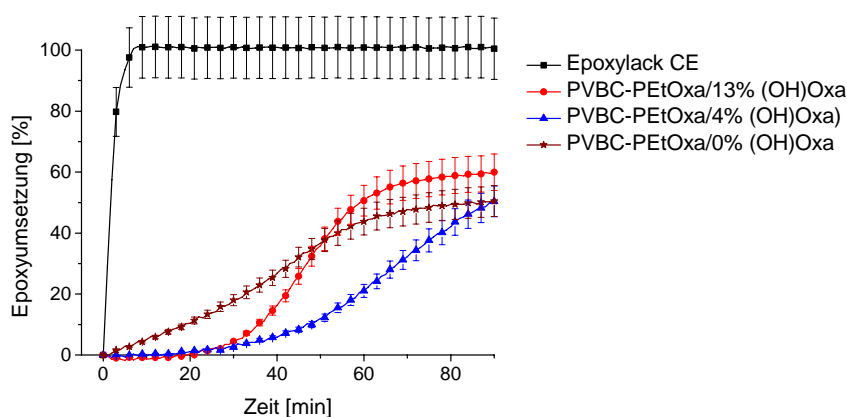
#### Vortests

Zuerst wurden einige Vortests durchgeführt, um sich mit der Härtung und deren Bedingungen vertraut zu machen. Entgegen der Literatur<sup>[6, 161]</sup> wurde begonnen, reines

Epoxyharz **CE** mit nur 0.1 phr  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  Initiator zu härten (phr...per hundred resin, 1 phr = 1 g zu 100 g Harz). Im Vergleich zu einer Initiatorkonzentration von 1 phr ließen DSC-Analysen erkennen, dass bei reinem Epoxidharz **CE** die  $T_g$  mit 0.1 phr  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  höher und somit das Netzwerk dichter ist als mit 1 phr. Da sich später herausstellte, dass die Härtung durch Zusatz Polyoxazolin-enthaltender Proben behindert wird, wurde wie in der Literatur<sup>[6, 161]</sup> mit 1 phr  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  gearbeitet.

### IR-Spektroskopie/Gelanteil

Über IR-Spektroskopie wurde die Härtungsreaktion *in-situ* anhand der Abnahme der Epoxybande bei  $788\text{ cm}^{-1}$  verfolgt. Abb. 77 zeigt die Epoxygruppenumsetzung während der Härtung bei  $150\text{ °C}$ . Dargestellt sind die Kurven für das reine Epoxyharz **CE** ohne Zusätze (außer Initiator) und mit Zusatz von jeweils 10 phr der Hypersternproben (HSP). Da in diesem Fall keine einzige IR-Bande als Referenzbande in Frage kam, konnten nur die absoluten Intensitätswerte verwendet werden. Es lässt sich trotzdem deutlich erkennen, dass die Härtung, die bei reinem Epoxylack vollständig verläuft, durch Zusatz der HSPs merklich inhibiert wird. Dieses Ergebnis wird auch durch Bestimmung des Gelanteils der gehärteten Formulierungen unterstützt (Tabelle 29). Für den reinen thermisch gehärteten Epoxylack ohne Zusätze (bis auf den Initiator) wurde ein Gelanteil von 100% bestimmt. Für Formulierungen mit Zusatz von HSPs wurden nur noch Gelanteile von fast ausschließlich  $< 50\%$  erreicht. Eine Formulierung mit Zusatz von reinem, linearem Polyoxazolin wies nur noch 5% Gelanteil auf. Damit wurde nachgewiesen, dass dieser negative Effekt auf die Polyoxazoline zurückgeführt werden kann. In der Literatur wurde so etwas bisher noch nicht beschrieben.



**Abb. 77:** Epoxyumsetzung mit der Zeit bei  $150\text{ °C}$ . Reiner Epoxylack (CE) bzw. mit Zusatz von 10 phr der jeweiligen HSPs.

### DSC/TGA

Die Inhibierung der Härtung der Matrix wird durch niedrige Gelanteile bei Zugabe von PVBC-*g*-POxa Hypersternen widerspiegelt (Tabelle 29). Da die  $T_g$ -Bestimmung nicht nur am nicht-extrahierbaren Gel sondern an den kompletten Proben durchgeführt wurde (Sol+Gel), ist resultierend aus den geringen Gelanteilen mit niedrigen Werten für  $T_g$  zu rechnen. Je mehr HSP zugesetzt wird, desto stärker steigt die  $T_g$  wieder an, da bei Zugabe der reaktiven HSPs **PVBC-PEtOxa/13%(OH)Oxa** bzw. **PVBC-PEtOxa/4%(OH)Oxa** neue Vernetzungspunkte geschaffen wurden. Dieser Effekt ist am stärksten ausgeprägt bei der Probe mit den längsten Armen, die mehr OH-Gruppen besitzt (**PVBC-PEtOxa/13%(OH)Oxa**), was die Funktionsweise als hvz Quervernetzer verdeutlicht. Die Probe **PVBC-PEtOxa/0%(OH)Oxa**, die keine OH-Gruppen trägt und somit nicht als Quervernetzer in die Epoxymatrix einbinden kann, zeigt erwartungsgemäß keinen bzw. nur einen sehr geringen  $T_g$ -Anstieg mit steigender Menge.

Tabelle 29: Glasübergangstemperatur und Gelanteil thermisch gehärteter Formulierungen.

Menge	Zusatz	T <sub>g,DSC</sub> [°C]	Gelanteil <sup>1</sup>
	<b>Reiner Epoxylack CE</b>	141	100%
10 phr 20 phr	<b>PVBC-PEtOxa/13%(OH)Oxa</b>	26 40	42% 64%
10 phr 20 phr	<b>PVBC-PEtOxa/4%(OH)Oxa</b>	19 28	36% 47%
10 phr 20 phr	<b>PVBC-PEtOxa/0%(OH)Oxa</b>	17 21	35% 49%
10 phr	<b>lin. Polyoxazolin</b>	58	<b>5%</b>

<sup>1</sup> Durch Extraktion mit CHCl<sub>3</sub> bestimmt. Nach Härtung bei 150 °C/22 h + 180 °C/3 h.

### TGA

Für TGA-Untersuchungen wurden die Proben direkt nach der thermischen Härtung verwendet (Sol+Gel). In Tabelle 30 sind die Maxima der ersten Ableitung der TGA-Kurven als T<sub>DTG</sub> (Hauptabbautemperaturen) als Kennzeichen einer Langzeitstabilität sowie die thermischen Zersetzungstemperaturen bei 10% Gewichtsverlust (T<sub>10%</sub>) angegeben. T<sub>10%</sub> charakterisiert den beginnenden Abbau oder das Entweichen von flüchtigen Verbindungen wie Lösungsmitteln etc. Wie in Abb. 78 zu erkennen ist, erhöht sich die Hauptabbautemperatur durch Zusatz der HSP um ca. 80 K im Vergleich zu reinem Epoxylack (schwarze Kurve). Zum Vergleich wurde auch hier ein lineares Polyoxazolin zugesetzt, was zu einer niedrigeren Hauptabbautemperatur führt (braune Kurve). Dieser Wert spiegelt aufgrund des Gelanteils von nur 5% eine fast unvernetzte Formulierung wieder und sollte ignoriert werden.

Für Formulierungen mit HSPs ist die Erhöhung der Hauptabbautemperatur T<sub>DTG</sub> (Tabelle 30) also zum großen Teil der hochverzweigten Struktureinheit zuzuordnen. Dies wird auch durch die unreaktive Probe **PVBC-PEtOxa/0%(OH)Oxa**, die keine OH-Gruppen trägt, bestätigt. Sie sollte nicht in der Lage sein, durch Erhöhung der Netzwerkdicke Einfluss auf das thermische Abbauverhalten zu nehmen, führt aber dennoch zu einer Erhöhung der Hauptabbautemperatur. Betrachtet man die thermische Zersetzungstemperatur bei 10% Gewichtsverlust (T<sub>10%</sub>), erkennt man, dass sich die Werte im Vergleich zum gehärteten reinen Epoxylack nur wenig unterscheiden. Sie nehmen für HSP-enthaltende Formulierungen um bis zu 22 K ab. Das kann vermutlich auf den Abbau des ungehärteten Epoxids zurückgeführt werden. Die reinen Hyperstern-Polymere sind mit bis zu 400 °C weitaus stabiler. Diese Vermutung wird durch T<sub>10%</sub> der Formulierung mit linearem Polyoxazolin bestätigt, da T<sub>10%</sub> aufgrund des Gelanteils von nur 5% um 58 K niedriger liegt als die des reinen Epoxylacks.

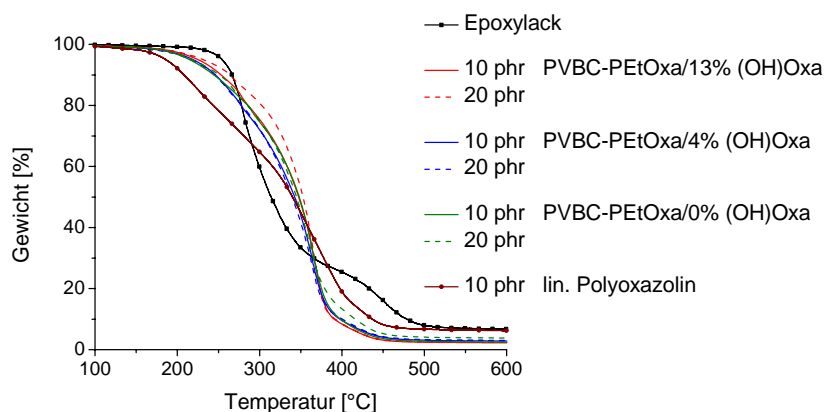


Abb. 78: TGA-Kurven unterschiedlicher Formulierungen.

Tabelle 30: Thermisches Abbauverhalten unterschiedlicher thermisch gehärteter Formulierungen laut TGA.

Lackprobe	$T_{DTG}$ [°C] <sup>1</sup>	$T_{10\%}$ [°C] <sup>2</sup>
<b>Epoxylack</b>	275 (74%)	266
<b>PVBC-PEtOxa/13%(OH)Oxa</b> (10 phr)	367 (70%)	253
(20 phr)	366 (77%)	264
<b>PVBC-PEtOxa/4%(OH)Oxa</b> (10 phr)	363 (67%)	246
(20 phr)	363 (71%)	245
<b>PVBC-PEtOxa/0%(OH)Oxa</b> (10 phr)	365 (64%)	244
(20 phr)	359 (67%)	251
<b>lineares Polyoxazolin</b> (10 phr)	225-430 (92%)	208

<sup>1</sup> Hauptabbauteperatur und Masseverlust bei dieser Temperatur in Klammern, geschätzter Fehler: 3 K, Heizrate: 10 K/min.

<sup>2</sup> Thermische Zersetzungstemperatur bei 10% Gewichtsverlust, geschätzter Fehler: 3 K.

## DMTA

Da die gehärteten Proben extrem spröde waren und sich nicht in gebräuchliche DMTA-Apparaturen einspannen ließen, konnten an diesen Formulierungen keine DMTA-Untersuchungen vorgenommen werden.

## 7.2. PE-*g*-P(MMA-*b*-HEMA) in Epoxyharz

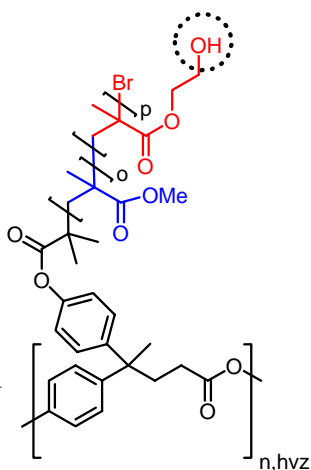


Abb. 79: Chemische Struktur der PE-*g*-P(MMA-*b*-HEMA) Proben

Für die zweite Klasse der erfolgreich dargestellten, neuen Hypersterne (Abb. 79) wurde ebenfalls deren Einfluss auf Eigenschaften einer gehärteten Matrix aus bis-cycloaliphatischem Epoxid **CE** untersucht. Die HSPs, deren Synthese in Kapitel 6.2 beschrieben wurde, besitzen einen hvz Polyesterkern ( $M_n = 4\,000$  g/mol, PD = 3.0) und Polymethacrylat-Arme, die sich aus Blöcken von PMMA und PHEMA zusammensetzen.

Der hvz Makroinitiator **PE-MI2\_2**, der aus dem hvz Kern **PE-OH\_4** hergestellt wurde, besitzt durchschnittlich 31 ( $\pm 10$ ) Initiatorgruppen in seiner Außenhülle für die ATRP von MMA und HEMA und erlaubt damit HSPs mit 21-41 Armen. Die Länge der PMMA-Ketten variiert zwischen 20 und 30 Wiederholeinheiten wobei zwei unterschiedliche Typen der Hypersterne resultieren: unreaktive (nur

PMMA-Arme) und reaktive mit (durchschnittlich 4 bis 7) OH-Gruppen (eine in jeder HEMA-Einheit). Die PE-*g*-P(MMA-*b*-HEMA) Hypersterne werden je nach HEMA-Gehalt der Blockcopolymer-Arme als **PE-PMMA/0%HEMA**, **PE-PMMA/12%HEMA** und **PE-PMMA/26%HEMA** bezeichnet. Der hvz Kern **PE-OH\_4** wurde ebenfalls eingesetzt, um den Einfluss der Hyperstern-Strukturen genauer identifizieren zu können. Abb. 80 zeigt schematisch den hvz Kern **PE-OH\_4** und zwei unterschiedliche HSP. Die Probe **PE-100%HEMA**, deren Arme aus reinem PHEMA bestehen, konnte wegen mangelnder Löslichkeit in der **CE**-Matrix nicht verwendet werden. Die charakteristischen Daten der verwendeten hvz Polymere wurden in Tabelle 31 zusammengefasst.

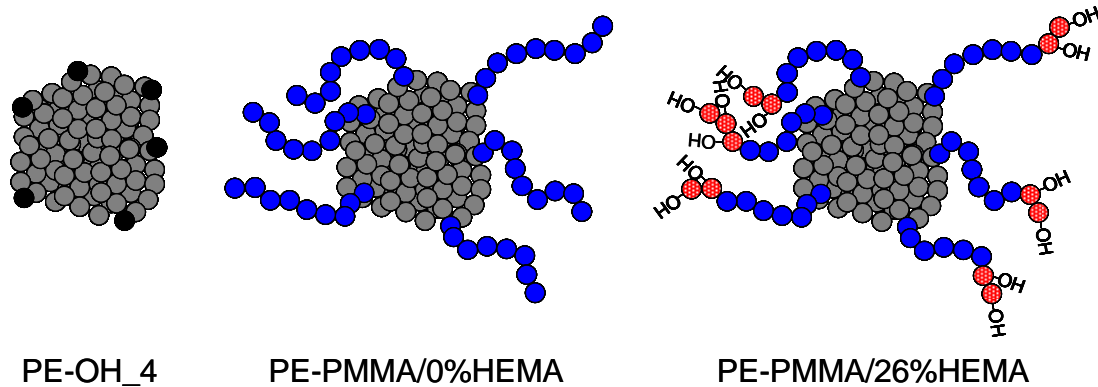


Abb. 80: Schematische Darstellung des hvz Kerns PE-OH\_4 und zweier HSPs, die eingesetzt wurden.

Tabelle 31: Daten zu den verwendeten hvz Polymeren: hvz Kern PE-OH\_4 und HSPs unterschiedlicher Armzusammensetzung.

	$P_{n,th}^1$ (o - p)	$P_{n,NMR}^2$ (o - p)	$M_{n,SEC}^3$ [g/mol]	PD <sup>3</sup>	$T_{g,DSC}$ [°C]
hvz Kern: <b>PE-OH_4</b>			4 000	3.0	125
HSP: PE- <i>g</i> -P(MMA- <i>b</i> -HEMA)					
<b>PE-PMMA/0%HEMA</b>	29 - 0	33 (±5) - 0	285 000	3.4	121
<b>PE-PMMA/12%HEMA</b>	25 - 4	30 (±5) - 4 (±2)	384 000	3.1	120
<b>PE-PMMA/26%HEMA</b>	21 - 7	26 (±4) - 9 (±2)	350 000	3.3	118
HSP mit stat. Copolymer-Armen: PE- <i>g</i> -P(MMA- <i>co</i> -HEMA)					
<b>PE-PMMA-<i>co</i>-14%HEMA</b>	32 - 4	31 (±5) - 5 (±2)	466 000	3.0	119

<sup>1</sup> Für beide Acrylate,  $P_{n,th} \approx \text{Monomerumsatz} \cdot [\text{Monomer}] / [\text{Initiatorgruppen}]$

<sup>2</sup> Mittels <sup>1</sup>H-NMR bestimmt: Integration der Signale von i und (e+g+h) der Wiederholeinheiten vs. Signale der Aromaten (7/7'/8/8') (Nummerierung: siehe Experimenteller Teil)

<sup>3</sup> Mittels SEC nach linearem Fit bestimmt (LS-Detektor, in DMAc+LiCl)

### 7.2.1. UV-Härtung

Die synthetisierten **PE-*g*-P(MMA-*b*-HEMA)** Hypersterne wurden als hvz Reaktivbinder in dem photovernetzbaaren Epoxyharz **CE** untersucht. Dazu wurden 5, 10 und 20 phr des Hypersterns

zusammen mit 2wt% des Photoinitiators Triphenylsulfonium-hexafluoroantimonat in **CE** gelöst.

### IR-Spektroskopie

Für Untersuchungen der UV-Härtung wurden die Formulierungen auf einen Si-Wafer aufgetragen und simultan mit UV-Strahlung (induziert Polymerisation) und IR-Strahlung bestrahlt. Über die IR-Strahlung wurde die Epoxyumsetzung *in-situ* über die Abnahme der Intensität der Bande zwischen  $750\text{-}780\text{ cm}^{-1}$  verfolgt. Für die UV-Quelle wurde eine Quecksilberdampfampe verwendet.

Nach vollständiger Härtung wurden die Proben einer dynamisch mechanischen Analyse unterzogen und die Bruchflächen mittels FE-SEM (Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie) untersucht.

Abb. 81 zeigt den Epoxygruppen-umsatz mit der Zeit für die Formulierungen mit 5 phr, 10 phr und 20 phr und ohne Zusatz der HSP. Wie zu erwarten war, sinkt die erreichbare Epoxidumsetzung. Vollständige Epoxidumsetzung ist jedoch in Photohärtungs-Experimenten nicht zu erwarten, da die Proben „verglasen“, weil die  $T_g$  des vernetzenden Films weit über der Härtungstemperatur (Raumtemperatur) liegt. Durch Zugabe der unterschiedlichen HSPs wird eine Verringerung der Härtungsrate sowie der Epoxyumsetzung offensichtlich, wohingegen der HEMA-Anteil einen kleinen beschleunigenden Anteil hat. Die Abnahme des erreichten Umsatzes bei Zugabe der HSP kann auf eine Erhöhung der Viskosität und eine schnellere Glasbildung (*vitrification*) zurückgeführt werden. Vergleicht man die Diagramme in Abb. 81 untereinander, sieht man, dass dieser Effekt umso stärker ist, je mehr HSP zugegeben wird.

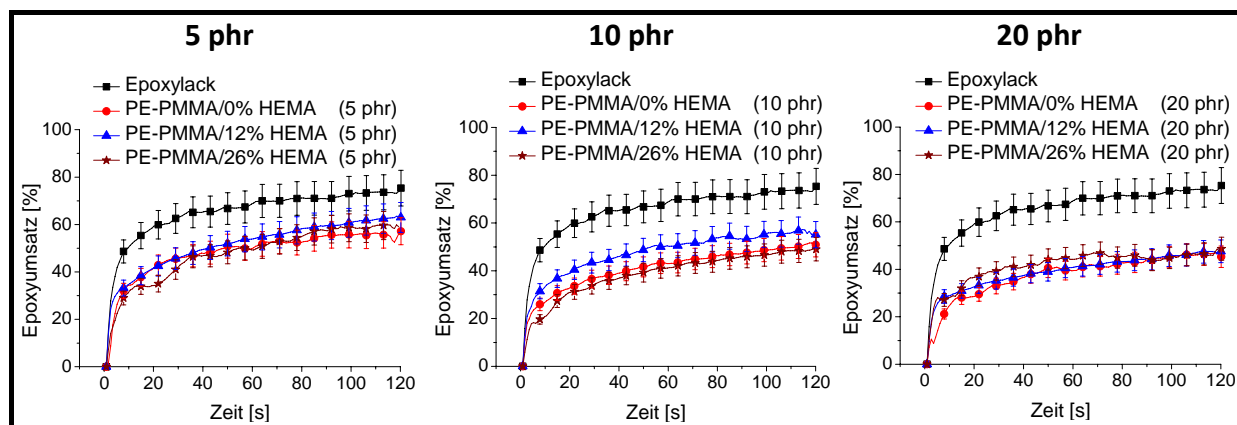


Abb. 81: Epoxyumsatz mit der Zeit bei photochemischer Härtung. Reiner Epoxylack (je schwarz) bzw. mit Zusatz von 5 phr (links), 10 phr (mitte) und 20 phr (rechts) HSP.

Der Gelanteil war für alle reaktiven Hypersterne fast 100% (Tabelle 32), was verdeutlicht, dass keine extrahierbaren Oligomere mehr vorliegen. Das ist ein klarer Indikator dafür, dass diese reaktiven HSPs durch die OH-Gruppen über Kettentransfer kovalent in die Epoxymatrix eingebunden worden sind. Gleiches Verhalten konnte in der Vergangenheit für ähnliche, Hydroxyl-terminierte hvz Binder gezeigt werden<sup>[9]</sup> und wird mit Hilfe deren kovalenter Einbindung über den CROP-Mechanismus von Kubisa erklärt (Schema 36).<sup>[157]</sup> Bei Zusatz des unreaktiven HSP **PE-PMMA/0%HEMA** sank im Gegensatz dazu der Gelanteil bis auf 90% was ein Zeichen dafür ist, dass sie aufgrund des Fehlens der OH-Gruppen nicht kovalent in die Gelstruktur eingebaut wurden und folglich durch Lösungsmittel extrahiert werden konnten.

Tabelle 32: Filmeigenschaften der UV-gehärteten Filme.

	Epoxyumsatz [%] <sup>1</sup>	Gelanteil [%] <sup>2</sup>	T <sub>g</sub> [°C] <sup>3</sup>
<b>Epoxylack</b>	75	100	216
<b>PE-PMMA/0%HEMA</b> (5 phr)	60	95	214
<b>PE-PMMA/0%HEMA</b> (10 phr)	55	90	213
<b>PE-PMMA/0%HEMA</b> (20 phr)	50	92	-
<b>PE-PMMA/12%HEMA</b> (5 phr)	63	99	201
<b>PE-PMMA/12%HEMA</b> (10 phr)	55	99	186
<b>PE-PMMA/12%HEMA</b> (20 phr)	50	98	180
<b>PE-PMMA/26%HEMA</b> (5 phr)	60	99	190
<b>PE-PMMA/26%HEMA</b> (10 phr)	50	100	194
<b>PE-PMMA/26%HEMA</b> (20 phr)	50	100	182

<sup>1</sup> Bestimmt mittels RT-FT-IR nach 2 Minuten Bestrahlung

<sup>2</sup> Gelanteil, bestimmt durch Extraktion mit Chloroform nach ASTM D2765-84

<sup>3</sup> Bestimmt mittels DMTA als das Maximum der Kurve für  $\tan \delta$ , geschätzter Fehler:  $\pm 4$  K

### DMTA

Mittels DMTA wurde der Einfluss der Hyperstern-Polymere auf die dynamisch mechanischen Eigenschaften des UV-gehärteten Netzwerkes untersucht. Die resultierenden Kurven für den reinen Epoxylack, sowie nach Zugabe des HSP **PE-PMMA/0%HEMA** sind in Abb. 82 dargestellt. Abb. 83 und Abb. 84 zeigen die Systeme, die **PE-PMMA/12%HEMA** bzw. **PE-PMMA/26%HEMA** enthalten. Das Maximum des  $\tan \delta$  kann hier als T<sub>g</sub> aufgefasst werden (Tabelle 32). Man erkennt deutlich, dass für Formulierungen mit dem unreaktiven HSP **PE-PMMA/0%HEMA** die T<sub>g</sub> nur marginal beeinflusst wird. Mit den Hyperstern-Proben **PE-PMMA/12%HEMA** bzw. **PE-PMMA/26%HEMA** dagegen kommt es zu einer deutlichen Flexibilisierung des Epoxynetzwerkes und einer Verringerung der T<sub>g</sub> um bis zu 36 K auf 180 °C. Der Effekt ist umso ausgeprägter, je mehr HSPs zugegeben werden oder je mehr OH-Gruppen diese besitzen und kann zurückgeführt werden auf die Abnahme der Epoxyumsetzung einerseits und auf das Einbinden flexiblerer HSP in das Epoxynetzwerk andererseits. Die HSPs ihrerseits besitzen T<sub>g</sub> im Bereich von 120 °C. Betrachtet man die  $\tan \delta$ -Kurven genau, erkennt man für Materialien mit dem unreaktiven HSP **PE-PMMA/0%HEMA** Anzeichen eines zweiten Glasübergangs. Das deutet auf eine phasenseparierte *blend*-Struktur hin und spiegelt die beobachtete Extrahierbarkeit der HSP-Phase wieder. Proben mit reaktiven HSPs dagegen zeigen keine Anzeichen für eine zweite T<sub>g</sub>. Vielmehr bestärkt eine deutliche Verschiebung des  $\tan \delta$ -Maximums die Annahme, dass die flexiblen HSPs mit HEMA-Einheiten kovalent in die Matrix einbinden, was mit einer Reduzierung der Tendenz zur Phasenseparation und einer Absenkung der T<sub>g</sub> einhergeht.



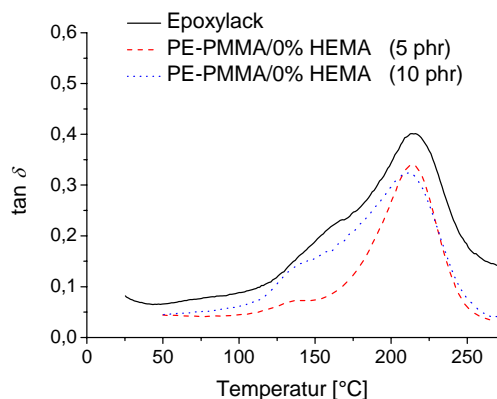


Abb. 82: DMTA:  $\tan \delta$  der UV-gehärteten Lackproben mit PE-PMMA/0%HEMA.

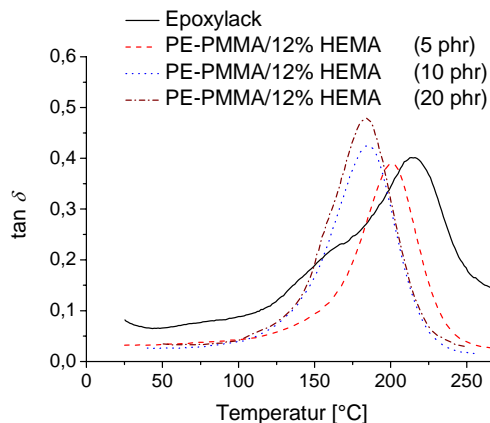


Abb. 83: DMTA:  $\tan \delta$  der UV-gehärteten Lackproben mit PE-PMMA/12%HEMA.

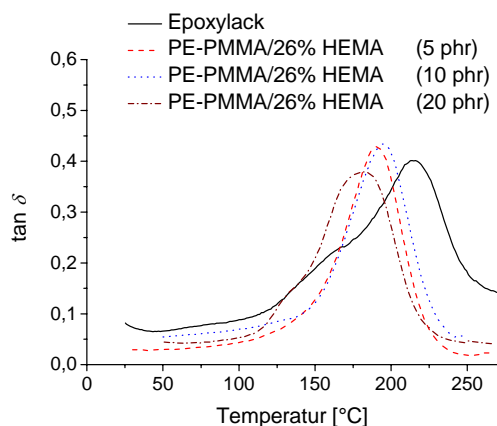


Abb. 84: DMTA:  $\tan \delta$  der UV-gehärteten Lackproben mit PE-PMMA/26%HEMA.

### FE-SEM

Anschließend wurde die Morphologie der gehärteten Proben mit Hilfe von FE-SEM (*field emission scanning electron microscopy*) an den Bruchflächen untersucht. Um sicherzugehen, dass ein Unterschied ausgeprägt genug und sichtbar ist, wurden die Proben mit der höchsten Menge der Hyperstern-Binder von 20 phr gewählt. Vergleicht man das FE-SEM-Bild der UV-gehärteten Probe mit **PE-PMMA/0%HEMA** (Abb. 85) mit dem bei Zusatz von **PE-PMMA/12%HEMA** (Abb. 86) und **PE-PMMA/26%HEMA** (Abb. 87), erkennt man deutliche Unterschiede in der Heterogenität der Bruchfläche. Während die erste Probe, die nicht-reaktives HSP enthält, sehr heterogen ähnlich einer phasenseparierten Mischung erscheint, erhält man mit dem reaktiven HSP **PE-PMMA/26%HEMA** eine nahezu homogene Bruchfläche. Allgemein kann man beobachten, dass die Bruchfläche mit steigendem Gehalt an OH-Gruppen in den Armen immer homogener wird. Diese Unterschiede in der Morphologie bestätigen sehr gut die oben diskutierten DMTA-Ergebnisse und können damit erklärt werden, dass durch die OH-Gruppen die hvz Binder in der Lage sind, in das Polymernetzwerk einzubinden, was wiederum eine Phasenseparation während der Härtung verhindert. Die reaktiven HSPs können demnach als hvz Quervernetzer angesehen werden.

PE-PMMA/0%HEMA (20 phr)

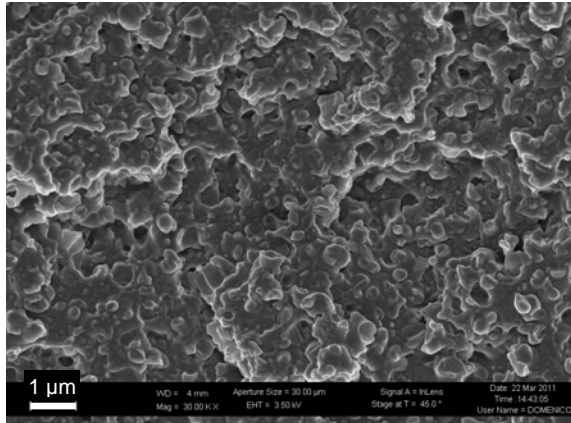


Abb. 85: FE-SEM-Bild der Bruchfläche der UV-gehärteten Probe mit 20 phr PE-PMMA/0%HEMA.

PE-PMMA/12%HEMA (20 phr)

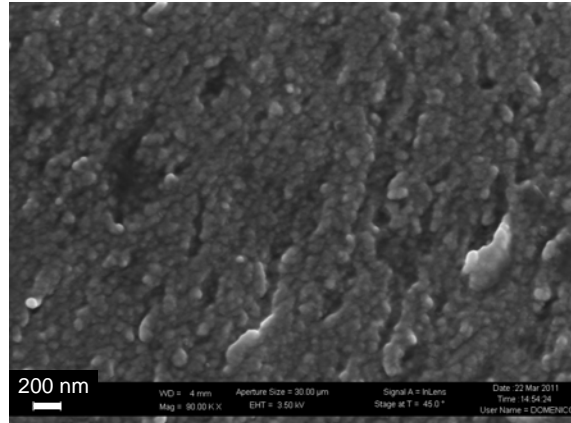


Abb. 86: FE-SEM-Bild der Bruchfläche der UV-gehärteten Probe mit 20 phr PE-PMMA/12%HEMA.

PE-PMMA/26%HEMA (20 phr)

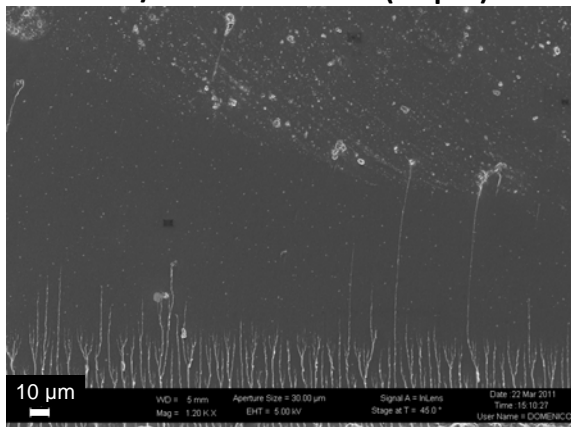


Abb. 87: FE-SEM-Bild der Bruchfläche der UV-gehärteten Probe mit 20 phr PE-PMMA/26%HEMA.

### 7.2.2. Thermische Härtung

Im Folgenden wurde der Einfluss der gleichen hvz Binder der Struktur PE-*g*-P(MMA-*b*-HEMA) in der thermischen Vernetzung von **CE** eingesetzt. Zum Vergleich kam auch der reine hvz Kern **PE-OH\_4** mit phenolischen OH-Endgruppen zur Anwendung. In Anlehnung an frühere positive Ergebnisse bei Zusatz eines hvz Polyesters in Epoxysystemen wurde hier Yb(OTf)<sub>3</sub> als Initiator eingesetzt.<sup>[161]</sup> Das Ytterbiumsalz als starke Lewis-Säure lagert an den Sauerstoff der Epoxidfunktion des **CE** und öffnet so kationisch den Epoxidring. Schema 66 (S. 112) veranschaulicht das resultierende Netzwerk (I...Initiator...Yb(OTf)<sub>3</sub>). Bei den thermisch härtenden Formulierungen kam es bei Zugabe der HSP zu Problemen bezüglich der Löslichkeit von Yb(OTf)<sub>3</sub>, weswegen nur Formulierungen mit 5 phr der HSP hergestellt werden konnten. Auch hier wurde die Härtung *in-situ* mittels IR-Spektroskopie verfolgt. Nach vollständiger Härtung wurden an den Probekörpern Untersuchungen zum thermischen und thermomechanischen Verhalten mittels DSC, DMTA, TGA und Zug-Dehnungs-Messung unternommen. Zur detaillierten Aufklärung der Morphologie wurden nach Ultramikrotomie am Probekörper TEM-Aufnahmen der dünnen Schnitte angefertigt.

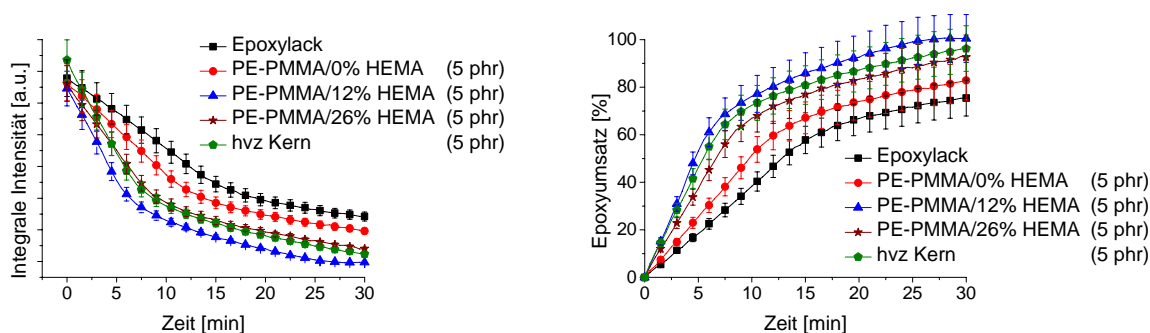
#### IR-Spektroskopie

Für die *in-situ* Verfolgung der Härtung wurde die Abnahme der Epoxybande bei 788 cm<sup>-1</sup> mittels IR-Spektroskopie verfolgt. Die zwei Diagramme aus Abb. 88 zeigen die Abnahme der

relativen Intensität der Epoxybande (l.) und den Epoxyumsatz (r.) während der thermischen Härtung für den reinen Epoxylack (schwarz) und bei Addition von 5 phr der HSPs.

Im Gegensatz zur Photohärtung ist hier der Epoxyumsatz signifikant höher. Die Zugabe der Hyperstern-Polymere sorgt für einen starken Anstieg des erreichten Umsatzes an Epoxygruppen (Tabelle 27) und für eine höhere Härtungsgeschwindigkeit im Vergleich zum reinen Epoxylack. Auch der unreaktive Hyperstern **PE-PMMA/0%HEMA** ohne OH-Gruppen beschleunigt die Härtung, jedoch nur in geringem Maße. Das wiederum bestätigt, dass nur durch OH-Gruppen an den HSPs die Härtung durch Quervernetzung verbessert werden kann. Der stärkste Effekt wird sichtbar für das HSP **PE-PMMA/12%HEMA**, das durchschnittlich 7 OH-Gruppen an jedem Arm trägt.

Es ist aus der Literatur bekannt, dass Transferreaktionen die Härtung beschleunigen können, was allerdings bei der Photohärtung aufgrund schneller Glasbildung nicht ersichtlich war. Während der thermischen Härtung dagegen ist die Temperatur hoch genug, um auch bei vollständiger Gelbildung hohen Epoxyumsatz zu gewährleisten.



**Abb. 88:** Abnahme der Intensität der Epoxybande (l.) und Epoxyumsatz mit der Zeit (r.) bei thermischer Härtung bei 130 °C. Reiner Epoxylack (je schwarz) bzw. mit Zusatz von 5 phr HSPs bzw. 5 phr des hvz Kerns PE-OH\_4 (grün).

### DMTA

Für die Untersuchung der thermisch-mechanischen Eigenschaften der gehärteten Mischungen wurden Lackprobekörper in selbst hergestellten Gießformen gehärtet und mittels DMTA untersucht. Die  $\tan \delta$ -Kurven sind in Abb. 89 und die Verlustmodul-Kurven in Abb. 90 dargestellt. Die Maxima der  $\tan \delta$ -Kurven, die auch die Glasübergangstemperaturen verkörpern, sind in Tabelle 33 zusammengefasst.

Es konnte beobachtet werden, dass bei Zugabe der Hypersterne in solch geringen Mengen von 5 phr nach thermischer Härtung nur eine sehr geringe Flexibilisierung des Netzwerkes erreicht werden konnte. Bei UV-gehärteten Proben war diese Flexibilisierung weitaus stärker ausgeprägt, was auf die dort niedrigeren Epoxyumsätze bei hohen Gelanteilen zurückgeführt wurde. Schon in früheren Arbeiten führte die Addition des hvz aromatisch/aliphatischen Polyesterkerne **PE-OH\_4**, der auch hier verwendet wurde, zu einer Flexibilisierung des Epoxynetzwerks.<sup>[7]</sup>

Im Gegensatz zu den photogehärteten Proben sorgt in der thermischen Härtung der OH-Gruppen-Anteil wegen der höheren Vernetzungsdichte sogar für einen leichten Anstieg der  $T_g$ . Eine Ausnahme stellt Probe **PE-PMMA/12%HEMA** dar, bei der die  $T_g$  von 178 °C für den reinen Epoxylack auf 174 °C verringert wurde. Die gleiche Probe zeigte auch die stärkste Steigerung der Härtungsgeschwindigkeit. Die HSPs mit einer höheren Anzahl OH-Gruppen sind in der thermischen Härtung die effektiveren multifunktionellen Quervernetzer, bedingt durch die Aktivierung einer größeren Zahl von Kettentransfer-Reaktionen und einer

verzögerten Glasbildung im Vergleich zur Photohärtung bei Raumtemperatur. Der hvz Kern, der in diesen Untersuchungen einbezogen wurde, zeigte nahezu das gleiche Verhalten wie die reaktiven HSPs und kann aufgrund seiner OH-Endgruppen auch als multifunktionaler Quervernetzer angesehen werden.

Verglichen mit den photogehärteten Proben wurde bei thermisch gehärteten eine um ungefähr 30 °C geringere  $T_g$  beobachtet. Diese systematische Abweichung für alle Proben sowie den reinen Epoxylack könnte darauf zurückgeführt werden, dass für DMTA unterschiedliche Messmodi genutzt wurden. Vielmehr ist es aber wahrscheinlich, dass die unterschiedlichen Initiatoren und Härtungsmethoden für diese Abweichung verantwortlich sind.

Betrachtet man die Verlustmodulkurve der Formulierung mit unreaktivem HSP (**PE-PMMA/0%HEMA**) in Abb. 90, wird anhand der Schulter bei 95 °C deutlich, dass Phasenseparation auftritt, wenngleich die  $\tan \delta$ -Kurve keine Schulter aufweist. Für Formulierungen mit den reaktiven HSPs ist analog der photogehärteten Proben auch hier kein Indiz für Phasenseparation erkennbar, was auf die homogene, kovalente Einbindung der HSPs in das Epoxy Netzwerk deutet.

**Tabelle 33: Eigenschaften der thermisch gehärteten Formulierungen laut IR-, DMTA- und TGA-Untersuchungen.**

	Epoxyumsatz [%] <sup>1</sup>	Gelanteil [%] <sup>2</sup>	$T_{\tan \delta}$ [°C] <sup>3</sup>	$T_{DTG}$ [°C] <sup>4</sup>	$T_{10\%}$ [°C] <sup>4</sup>
<b>Epoxylack</b>	75	99	178	275 (74%)	261
<b>PE-PMMA/0%HEMA</b> (5 phr)	83	92	182	284 (76%)	267
<b>PE-PMMA/12%HEMA</b> (5 phr)	100	89	174	277 (75%)	261
<b>PE-PMMA/26%HEMA</b> (5 phr)	93	100	181	278 (76%)	258
<b>hvz Kern PE-OH_4</b> (5 phr)	96	95	180	293 (73%)	267

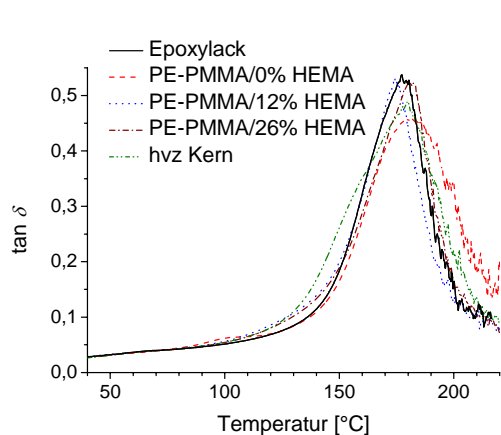
<sup>1</sup> *In-situ* mittels RT-FT-IR nach 30 min bei 130 °C bestimmt.

<sup>2</sup> Durch 24 h Extraktion mit Chloroform bestimmt, ATSM D2765-84.

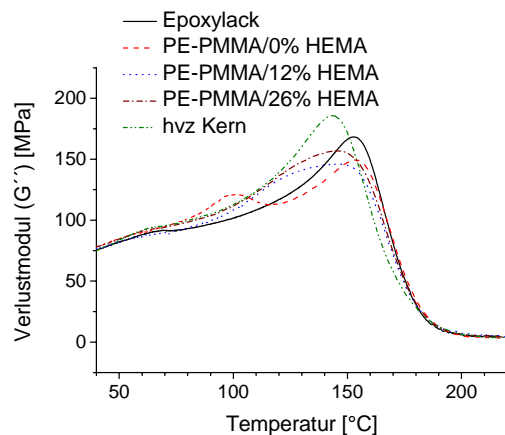
<sup>3</sup> T des Maximums von  $\tan \delta$  (DMTA), geschätzter Fehler:  $\pm 3$  K.

<sup>4</sup> Maximum der 1. Ableitung der TGA-Kurve (*derivative thermogravimetry*) und Masseverlust in Klammern, geschätzter Fehler:  $\pm 3$  K.

<sup>5</sup> Temperatur laut TGA bei 10% Gewichtsverlust, geschätzter Fehler:  $\pm 3$  K.



**Abb. 89: DMTA:  $\tan \delta$ -Kurven der thermisch gehärteten Lackproben mit 5 phr HSPs bzw. hvz Kern PE-OH\_4.**



**Abb. 90: DMTA: Verlustmodul-Kurven der thermisch gehärteten Lackproben mit 5 phr HSP bzw. hvz Kern PE-OH\_4.**

## TEM

Um die Homogenität der gehärteten Proben weiter zu prüfen, wurde die Morphologie von drei der thermisch gehärteten Proben mittels TEM untersucht. Da nur 5 phr HSP eingebaut worden sind, wurden für eine höchste Auflösung dünne Schnitte der gehärteten Probekörper angefertigt und dann mit Hilfe von TEM auf Homogenität geprüft (Abb. 91). Die fadenförmigen Strukturen, die auf allen Aufnahmen sichtbar sind, resultieren aus der Probenpräparation und befinden sich lediglich auf der Schnittfläche, was mittels REM überprüft wurde.

Für Formulierungen mit unreaktivem HSP **PE-PMMA/0%HEMA** wird Phasenseparation anhand agglomerierter Domänen einiger Mikrometer Größe deutlich erkennbar, was vorausgehende Beobachtungen bestätigt. Addiert man dagegen reaktive Hypersterne mit P(MMA-*b*-HEMA)-Armen oder den hvz Kern **PE-OH\_4**, resultieren sehr homogene Probekörper ohne Anzeichen einer Phasenseparation.

Auch diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit den Morphologien, die sich durch Photohärtung ergeben haben und ist zurückzuführen auf eine direkte chemische Verknüpfung der reaktiven hvz Binder mit der Matrix, was eine Phasenseparation während der Härtung verhindert.

## TGA

Zur Überprüfung der thermischen Stabilität wurden alle Proben mittels TGA untersucht. Als ein Charakteristikum sind das Maximum der ersten Ableitung  $T_{DTG}$  (*derivative thermogravimetry*) und zum Vergleich die Temperaturen bei beginnender thermischer Zersetzung nach 10% Gewichtsverlust  $T_{10\%}$  angegeben (Tabelle 33). Nach Addition von 5 phr hvz Binders zeigte  $T_{10\%}$  keine klare Tendenz, wogegen der  $T_{DTG}$  geringfügig angestiegen ist (bis zu 3 K). Tatsächlich kann der größte Effekt (bis zu 18 K) im Falle der Zugabe von unmodifiziertem, hvz Kern **PE-OH\_4** beobachtet werden und unterstützt die Annahme, dass für den hvz Kern die höchste Netzwerkdichte erreicht wurde.

## Zug-Dehnungs-Messungen

Abschließend wurden an den thermisch gehärteten Probekörpern Zug-Dehnungs-Messungen durchgeführt (Abb. 92). Die aus 3 Messungen gemittelten E-Module, Bruchspannungen und Bruchdehnungen sind in Tabelle 34 zusammengefasst.

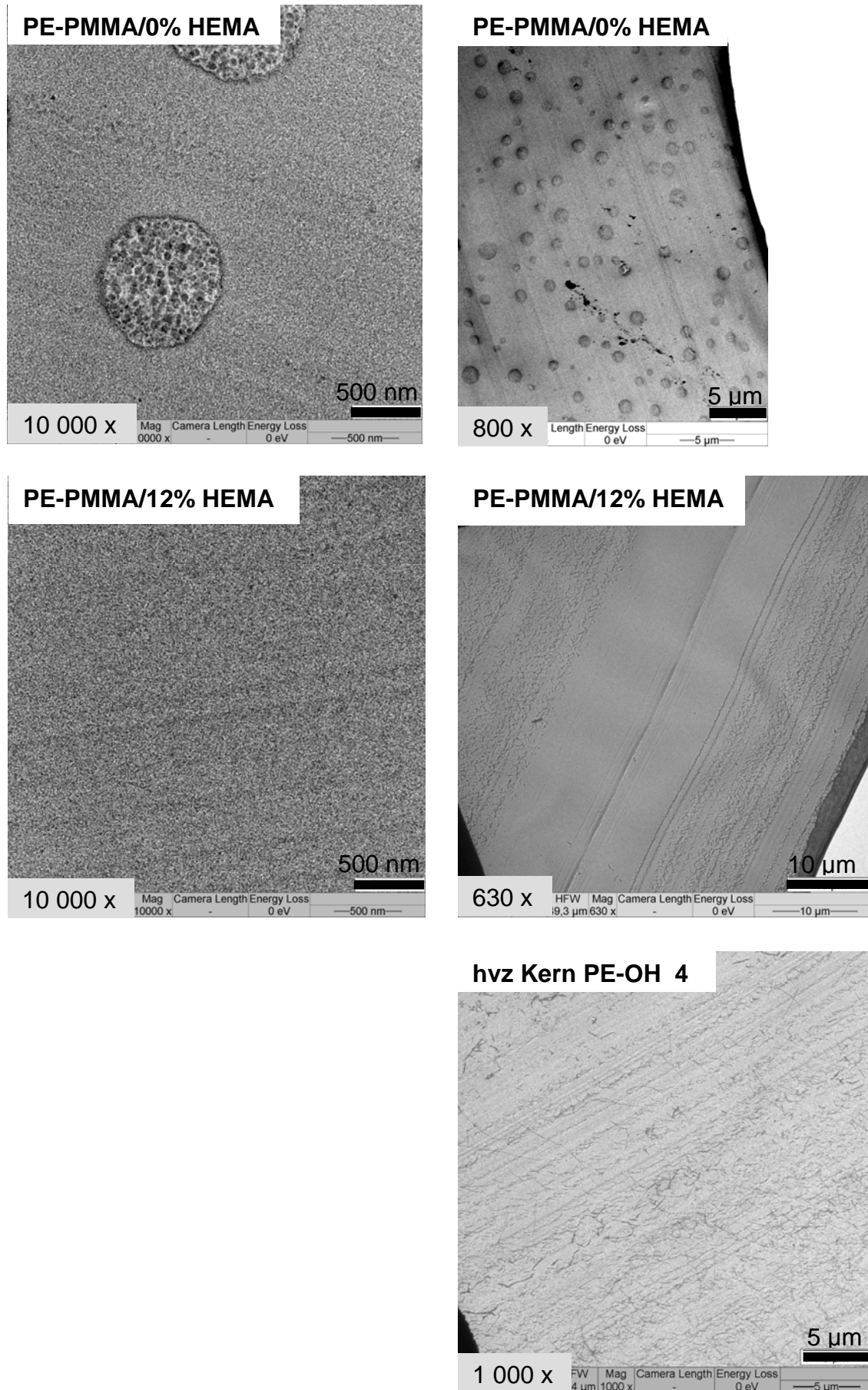


Abb. 91: TEM-Aufnahmen ultradünner Schichten thermisch gehärteter Probekörper nach Ultramikrotomie und  $\text{RuO}_4$ -Behandlung mit 10 000-facher (l.) und niedrigerer (r.) Vergrößerung.

Innerhalb der Fehlergrenzen sind die E-Module relativ identisch mit einem geringfügigen Anstieg bei Verwendung des hvz Kerns **PE-OH\_4**. Im Gegensatz dazu zeigen sich bei Addition der HSPs Veränderungen bezüglich der Bruchspannung und -dehnung. Der unmodifizierte hvz Kern **PE-OH\_4**, der keine Polymer-Arme für eine Flexibilisierung besitzt und zur höchsten Vernetzungsdichte führt, reduziert die Bruchdehnung und -spannung am meisten. Folglich werden die mechanischen Eigenschaften des ursprünglichen **CE**-Harzes durch Addition des hvz **PE-OH\_4** herabgesetzt, was mit der Annahme einer höheren Netzwerkdicke übereinstimmt. Bei Verwendung der Hyperstern-Architekturen wird dieser negative Effekt dagegen etwas herabgesetzt. Das **CE**-Harz wird dennoch brüchig und es kommt zu keiner Verbesserung der Schlagzähigkeit, was mit einem Anstieg der Bruchspannung und Bruchdehnung einhergehen würde. Der beste Effekt wurde erzielt durch Addition des reaktiven HSP **PE-PMMA/26%HEMA**. Dabei kam es neben einem leichten Anstieg des E-Moduls nur zu einer geringen negativen Beeinflussung der Brüchigkeit.

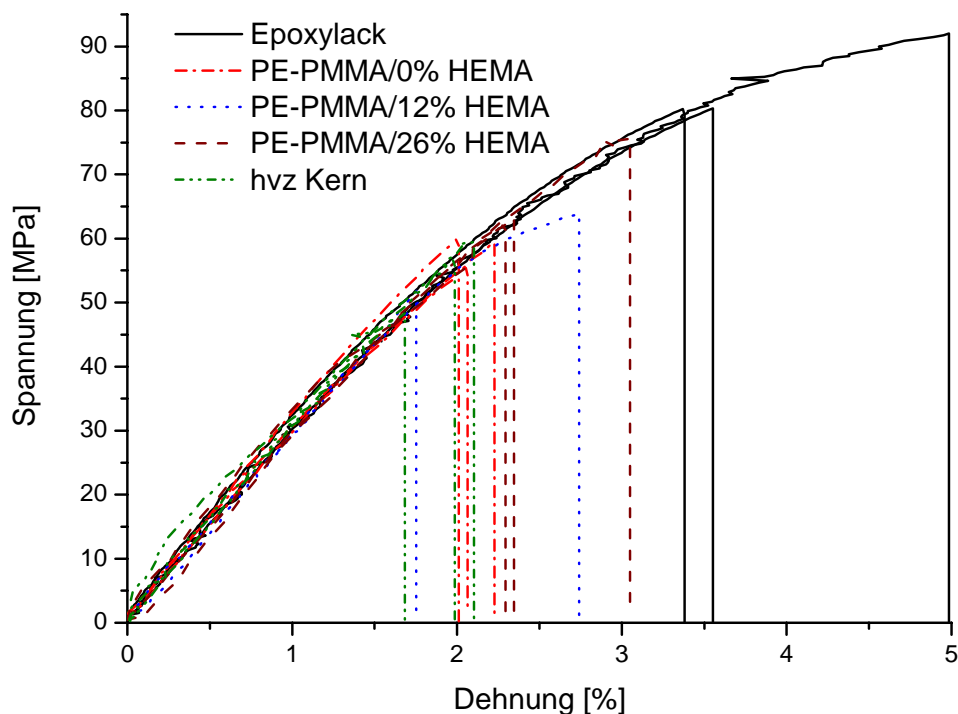


Abb. 92: Zug-Dehnungs-Diagramm der thermisch gehärteten Formulierungen mit 5 phr der HSPs bzw. des hvz Kerns PE-OH\_4.

Tabelle 34: Ergebnisse der Zug-Dehnungs-Versuche mit jeweils 5 phr der HSPs bzw. des hvz Kerns PE-OH\_4.

	E-Modul [MPa]	Bruchspannung [MPa]	Bruchdehnung [%]
<b>Epoxylack</b>	3038 ±25	84 ±4	3.9 ±0.5
<b>PE-PMMA/0%HEMA</b> (5 phr)	3040 ±105	58 ±2	2.1 ±0.1
<b>PE-PMMA/12%HEMA</b> (5 phr)	3014 ±6	59 ±5	2.2 ±0.6
<b>PE-PMMA/26%HEMA</b> (5 phr)	3072 ±92	67 ±4	2.6 ±0.3
<b>hvz Kern PE-OH_4</b> (5 phr)	3155 ±109	55 ±3	1.9 ±0.2

### 7.3. PE-*g*-P(MMA-*b*-HEMA) in 2K-PUR-Harz

Abschließend sollte auch der Einfluss eines der dargestellten Hyperstern-Polymere auf die Kratzbeständigkeit eines 2K-PUR Richtlackes untersucht werden. Dieser Richtlack (RR4202, der Firma Bayer) setzt sich zu 51% aus einem OH-haltigen Polyacrylatpolyol-Bindemittel (Desmophen A 870 BA, genaue Struktur unbekannt) und zu 19% aus dem Trimer aus Hexyldiisocyanat als Härter (Desmodur N 3390 BA/SN, Abb. 93) in BuOAc als Lösungsmittel zusammen. Über nukleophile Addition der OH-Gruppen des Polyacrylatpolyol-Binders mit den Isocyanat-Funktionen des Hexyldiisocyanats bildet sich ein Polyurethan-Netzwerk. Weitere Zusätze sind 11% eines flüssigen UV-Absorbers (Tinuvin 1130) sowie 5% eines sterisch gehindertenamins als Lichtstabilisator (HALS...*hindered amine light stabilizer*, Tinuvin 292). Ein UV-Absorber wird zugegeben, um lichtempfindliche Substrate wie Holz oder Kunststoffe vor UV-Strahlung zu schützen. Die Energie wird absorbiert und in der Lackmatrix dissipiert. HALS-Lichtstabilisatoren sind Radikalfänger und verhindern UV-initiierten Abbau der Beschichtung. Sie absorbieren keine UV-Strahlung. Die Härtung erfolgte in 30 min bei 130 °C. Vernetzte Filme des Richtlacks sind hart, zähelastisch, hochglänzend, ausgezeichnet licht- und witterungsbeständig sowie chemikalienbeständig.

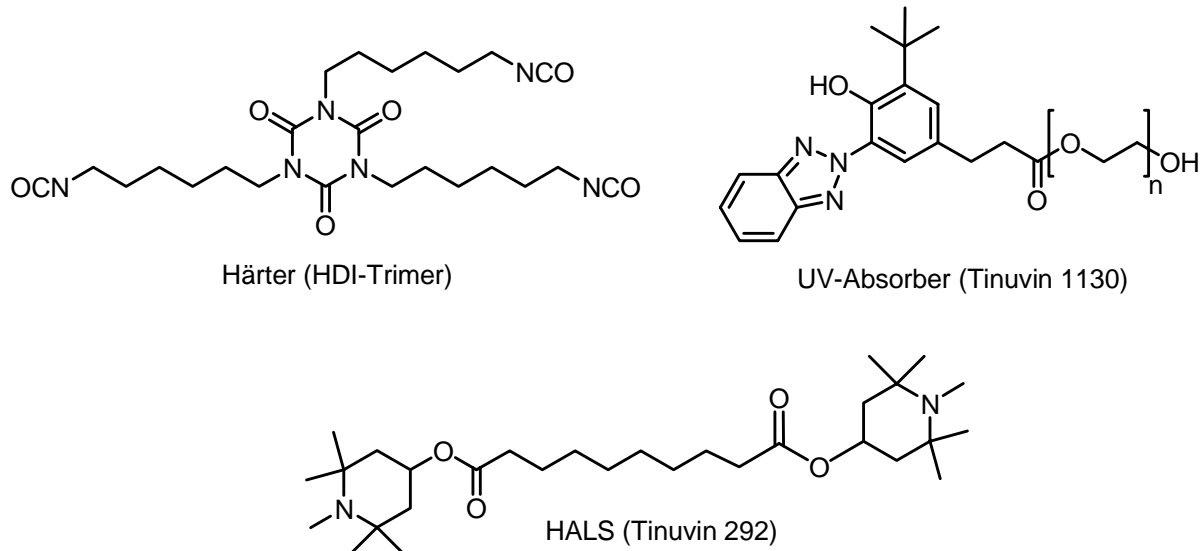


Abb. 93: Härter (links), UV-Absorber (rechts) und sterisch gehindertes Amin (unten).

Die Struktur der PHEMA-Einheiten der HSPs ähnelt stark der Struktur des Polyacrylatpolyol-Bindemittels. Nach Zusatz der reaktiven Hypersterne sollten die Lackproben auf ihre Kratzfestigkeit hin untersucht werden. Dafür kam ein Crockmeter CM-5 der Firma Atlas Electric Devices Company nach der Prüfanweisung PBODC390<sup>[201]</sup> von DaimlerChrysler zur Anwendung. Abb. 94 zeigt den schematischen Aufbau dieses Crockmeters. Schleifpapier, befestigt an einem Reibfinger, bewegt sich mit definierter Kraft auf einem Prüfblech, das mit dem zu untersuchenden Lack beschichtet wurde. Nach Bestimmung des Restglanzes können Rückschlüsse auf die Kratzfestigkeit der Beschichtung gezogen werden. Als Forderung kann ein Restglanz von >70% nach Behandlung mit dem Crockmeter formuliert werden.

Für die Untersuchung sollte ein Hyperstern-Polymer **PE-*g*-P(MMA-*b*-HEMA)** aus hvz Polyesterkern **PE-OH\_5** und blockartig aufgebauten Armen aus PMMA-*b*-PHEMA mit 16% HEMA verwendet werden (Tabelle 35). Da sich dieses in BuOAc, dem Lösungsmittel der Formulierung, jedoch nicht löste, wurde der gleiche Hyperstern, allerdings mit statistischen Copolymer-Armen anstelle von Blockcopolymer-Armen verwendet. Durch den statistischen Aufbau resultierten weniger polare Hyperstern-Moleküle. Diese HSPs waren in BuOAc löslich



und zeigten eine gute Verträglichkeit mit dem Lack (Abb. 95). Charakteristische Daten der Polymere sind in Tabelle 35 dargestellt.

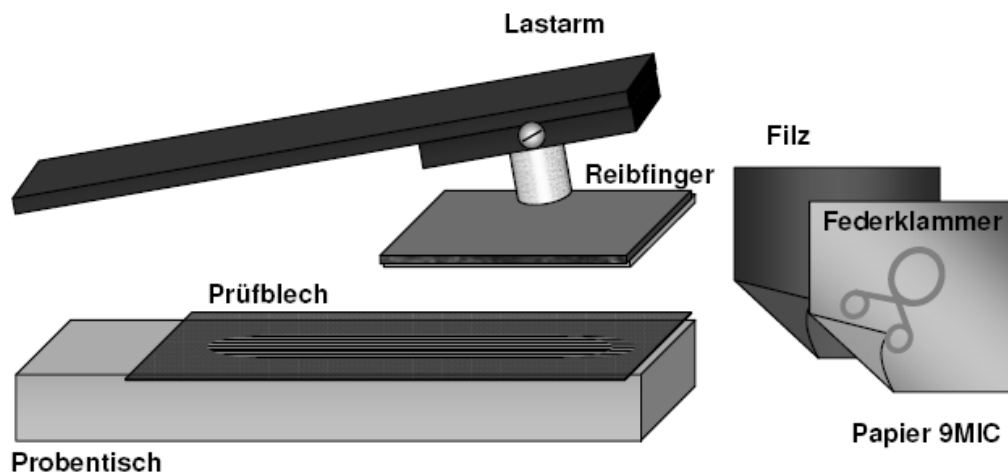


Abb. 94: Schematischer Aufbau eines Crockmeters zur Prüfung der Kratzfestigkeit von Beschichtungen. Mit freundlicher Genehmigung der Daimler AG.

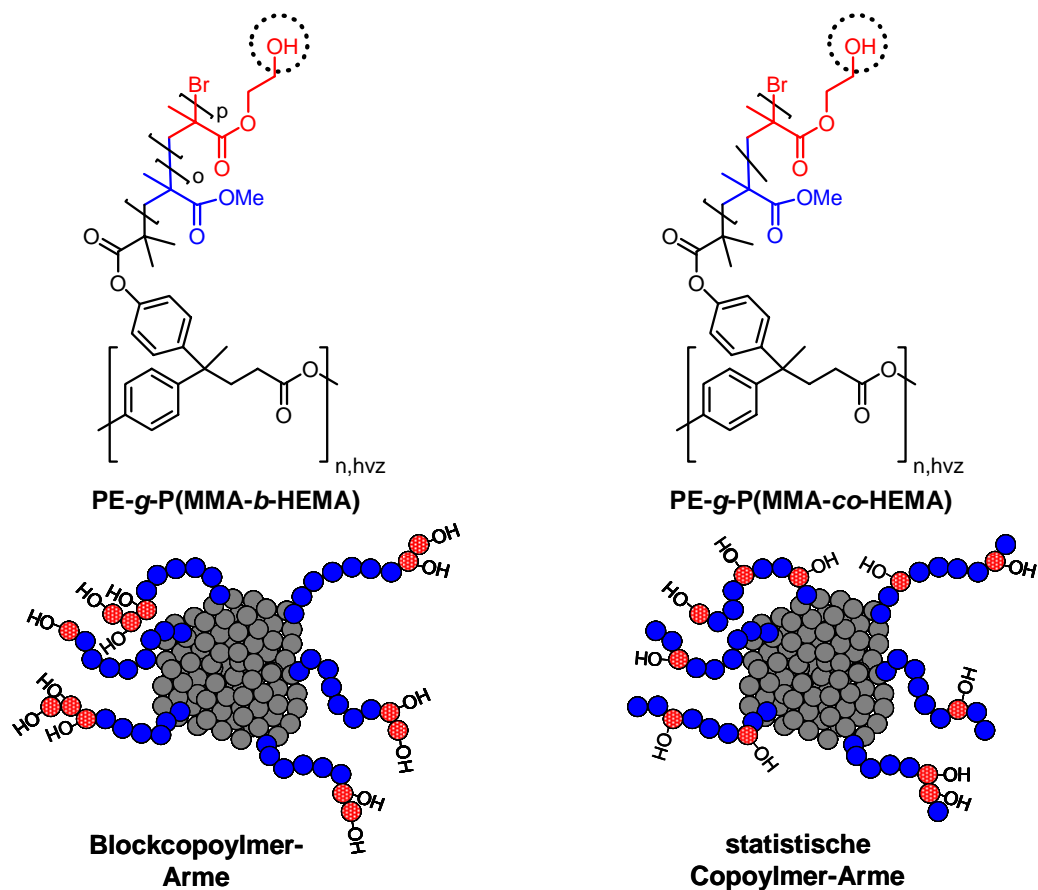


Abb. 95: Chemische Struktur und Schema der HSP mit Blockcopolymer-Armen (l.) bzw. mit statistischen Copolymerarmen (r.).

Tabelle 35: Daten der verwendeten HSPs.

	Monomerumsatz <sup>1</sup> (p) [%]	$P_{n,th}$ <sup>2</sup> (o - p)	$P_{n,NMR}$ <sup>3</sup> (o - p)	$M_{n,SEC}$ <sup>4</sup> [g/mol]	PD <sup>4</sup>	$T_{g,DSC}$ [°C]
Blockcopolymer-Arme: PE- <i>g</i> -P(MMA- <i>b</i> -HEMA) <b>PE-PMMA/16%HEMA</b>	81 - 68	28 - 6	42 (±7) - 8 (±3)	350 000	2.8	117
Stat. Copolymer-Arme: PE- <i>g</i> -P(MMA- <i>co</i> -HEMA) <b>PE-PMMA-<i>co</i>-14%HEMA</b>	72 - 78	32 - 4	31 (±5) - 5 (±2)	466 000	3.0	119

<sup>1</sup> Monomerumsatz für MMA und HEMA-TMS *via* <sup>1</sup>H-NMR bestimmt

<sup>2</sup>  $P_{n,th} \approx \text{Monomerumsatz} \cdot [\text{Monomer}] / [\text{Initiatorgruppen}]$ , für MMA (o) und HEMA (p)

<sup>3</sup> Mittels <sup>1</sup>H-NMR bestimmt

<sup>4</sup> Mittels SEC nach linearem Fit bestimmt (LS-Detektor, in DMAc+LiCl)

Die Untersuchung der Kratzfestigkeit unter Addition von 5 wt% des HSP mit statistischen Copolymer-Armen ergab nur eine vernachlässigbar kleine Steigerung des Restglanzes im Vergleich zum reinen 2K-PUR-Lack. Abb. 96 zeigt den Glanz der Beschichtungen vor und nach Behandlung mit dem Crockmeter für die pure Lackformulierung (links) und bei Abmischung mit 5 wt% HSP (rechts). Die Anforderung, einen Restglanz von  $\geq 70\%$  zu besitzen, wurde damit leider nicht erfüllt. Im Vergleich dazu zeigen wirksame Additive bereits in Konzentrationen von 1.5-2 wt% deutliche, positive Effekte und erreichen Restglanzwerte von nur 5-10 Glanzeinheiten unterhalb des Ausgangswertes.

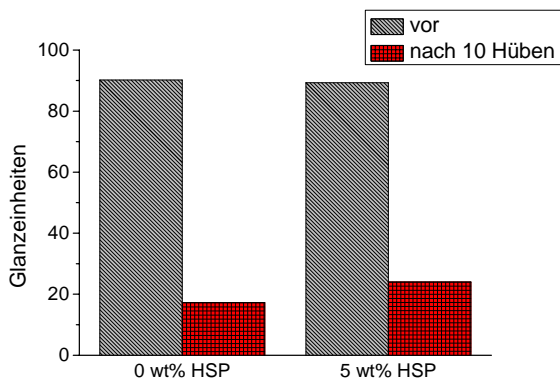


Abb. 96: Glanz der Beschichtung ohne (0 wt% HSP) und mit (5 wt% HSP) Zusatz des HSP PE-*g*-P(MMA-*co*-HEMA) vor (links) und nach (rechts) 10 Hüben am Crockmeter.

## Zusammenfassung – Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, unterschiedliche Hyperstern-Architekturen zu synthetisieren, die über reaktive OH-Gruppen kovalent in kationisch ausgehärtete Epoxy-Lackharze einbinden können. Über ausgiebige Untersuchungen an den vernetzten Proben sollten Beziehungen zwischen der Struktur der Hypersterne und den Eigenschaften der Lacke hergestellt werden. Die Arbeit wurde daher unterteilt in einen Teil, der die Synthese dieser Hyperstern-Polymere (HSP) beschreibt und einen zweiten Teil, in dem die HSPs als hvz Reaktivbinder in einem Epoxy- bzw. PUR-Lack eingesetzt wurden und die Eigenschaften der vernetzten Materialien beschrieben werden.

**Im ersten Teil** (Kapitel 4-5) konnten erfolgreich unterschiedliche HSPs mit reaktiven OH-Gruppen hergestellt und vollständig charakterisiert werden. Zu Vergleichszwecken wurden auch „unreaktive“ Hypersterne ohne OH-Gruppen dargestellt.

In dieser Arbeit kam dafür ausschließlich der *core first*-Ansatz zur Anwendung. Es wurden zwei verschiedene hvz aromatisch/aliphatische Polymere für den Kern der HSPs gewählt: ein Polyester mit aromatischen OH-Endgruppen **PE-OH**, der über Polykondensation in Lösung hergestellt wurde,<sup>[87]</sup> und ein mittels ATRP synthetisiertes Polyvinylbenzylchlorid (**PVBC**) mit Benzylchlorid-Endgruppen.<sup>[177]</sup> Die linearen Arme der Hypersterne sollten durch kationisch ringöffnende Polymerisation (CROP) von Oxazolinen bzw. später durch ATRP von Methacrylaten angeknüpft werden.

Der **PVBC**-Kern mit Benzylchlorid-Endgruppen konnte ohne weitere Modifizierung sowohl das *grafting* von Polyoxazolinen (POxa) über CROP als auch das *grafting* von Polymethacrylaten über ATRP initiieren. Der hvz Kern **PE-OH** dagegen musste zuvor modifiziert werden. Dafür wurden Makroinitiatoren **PE-MI1** mit Benzylbromid-Endgruppen für POxa-*grafting* und Makroinitiatoren **PE-MI2** mit  $\alpha$ -Bromoisobutyryl-Endgruppen für PMMA-*grafting* erfolgreich synthetisiert.

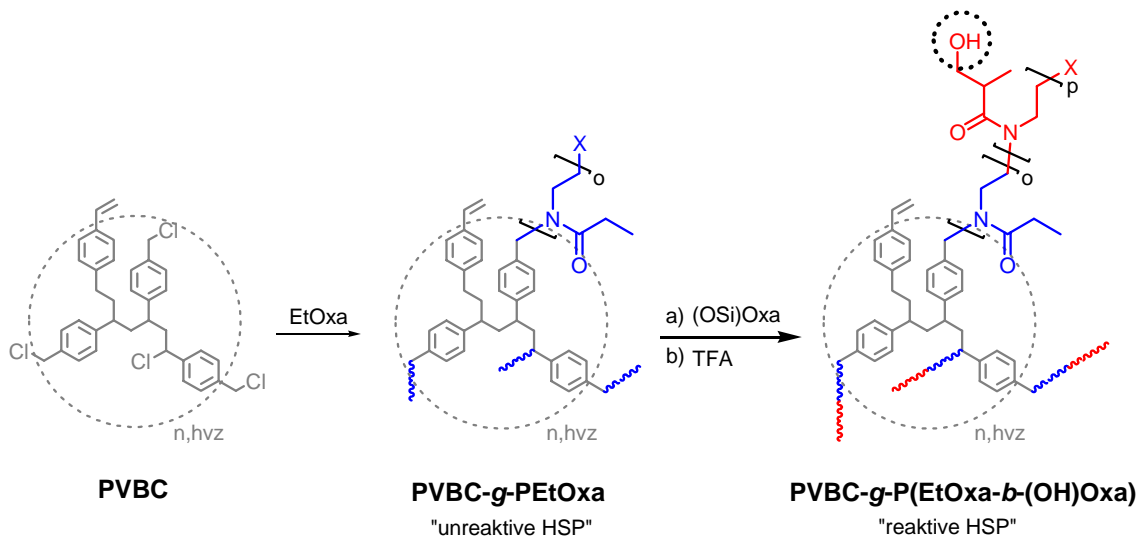
Im Folgenden lag der Fokus darin, zu prüfen, unter welchen Bedingungen die geplanten linearen Polyoxazolin-Arme der HSPs kontrolliert mit OH-Gruppen ausgestattet werden können. Vor dem eigentlichen *grafting* der Arme an den hvz Kern wurde darum an einfachen, linearen Modellpolymeren (POxa) versucht, OH-Gruppen über einerseits Terminierung mit sogenannten Cappen oder andererseits über die Wiederholeinheit einzuführen. Es zeigte sich, dass mittels der Variante über die Wiederholeinheit die OH-Gruppen mit weitaus höherer Kontrolle und besserer Reproduzierbarkeit eingeführt werden konnten, als es über die Terminierung möglich war. Aus diesem Grund wurden OH-Gruppen im weiteren Verlauf dieser Arbeit ausschließlich über die Blockcopolymerisierung mit OH-funktionalisierten Comonomeren eingeführt.

Im Rahmen dieser Versuche an linearen end-funktionalisierten Polyoxazolinen wurden für eine Kooperation mit der Universität Düsseldorf erfolgreich Adamantan-funktionalisierte Polymethyloxazoline synthetisiert, die mit  $\beta$ -Cyclodextrin-funktionalisiertem PNIPAAm über Komplexierung ein hydrophil-hydrophiles Diblockcopolymer P(MeOxa-*b*-NIPAAm) bildeten.<sup>[180]</sup> Allerdings wurde die Adamantylgruppe auch hier letztendlich über einen funktionalisierten Initiator eingebracht und nicht über eine kontrollierte Terminierung. Die schließlich erhaltenen „self-assembly“ Blockcopolymere wandeln sich durch die selektive Aggregation des thermoresponsiven PNIPAAm-Blockes reversibel in Core-Shell Partikel um. Sie setzen sich zusammen aus sphärischen, kollabierten PNIPAAm-Ketten, die von PMeOxa-

Ketten umgeben sind, welche wiederum selbst einen zweiten LCST-Phasenübergang aufweisen.

Nach den Untersuchungen an linearen Modellpolymeren wurde nun versucht, die eigentlichen Hyperstern-Polymere aus hvz Kernen darzustellen. Ausgehend von den entsprechenden hvz Makroinitiatoren **PE-MI1** und **PVBC** wurden dafür über *grafting from* Blockcopolymere aus EtOxa und einem OH-funktionalisierten Oxazolin (**OH**)Oxa an den hvz Polyesterkern heranpolymerisiert. Für den zweiten Block aus P(OH)Oxa mit einer OH-Funktion in jeder Wiederholeinheit wurde das Monomer vor der Polymerisation mit TBDMS geschützt, polymerisiert und anschließend wurden die Schutzgruppen wieder mit TFA abgespalten. Da der hvz Kern **PE-OH** aufgrund seiner Esterbindungen relativ empfindlich gegenüber Umesterung ist, kam es häufig zur Vernetzung während der Schutzgruppenabspaltung.

Alternativ wurde ein hvz Poly(vinylbenzylchlorid)-Kern **PVBC** für das *grafting* der gleichen Arme verwendet (Schema 68). Dieser Kern sollte stabiler sein, da er keine labilen Bindungen wie z.B. Esterbindungen enthält. So gelang es zum einen, unreaktive Hypersterne *ohne* OH-Gruppen in den Armen (PVBC-*g*-PEtOxa) und zum anderen, reaktive Hypersterne *mit* OH-Gruppen (PVBC-*g*-P(EtOxa-*b*-(OH)Oxa)) zu synthetisieren. Diese HSPs sind wesentlich stabiler als die zuvor dargestellten und sind sogar wasserlöslich. Trotz alledem kommt es während der Polymerisation in gewissem Maße zu einem für Polyoxazoline bekannten Kettentransfer, der dafür sorgt, dass neben dem *grafting* an die hvz Kerne auch lose Arme wachsen, die später nur noch unzureichend entfernt werden konnten. Für Untersuchungen als reaktive Binder im zweiten Teil konnten sie dennoch ohne Einschränkung verwendet werden.

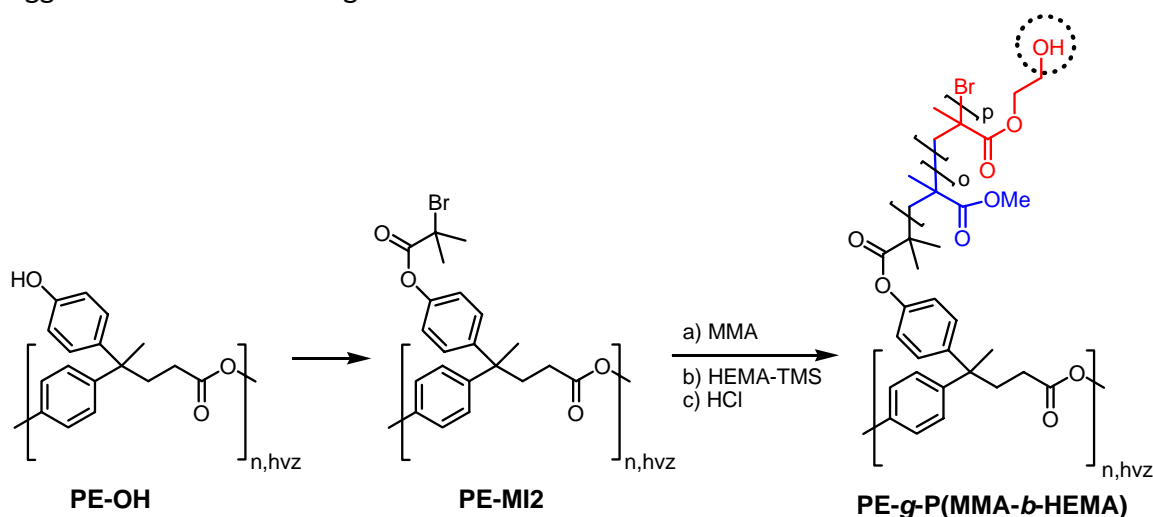


Schema 68: Syntheschema von unreaktiven und reaktiven HSPs ausgehend von einem hvz PVBC-Kern.

Um eine Auswahl unterschiedlich aufgebauter HSP zur Verfügung zu haben, wurde die chemische Struktur der Arme variiert. Anstelle der Polyoxazolin-Arme wurden Polymethacrylat-Arme verwendet. Hvz **PVBC** konnte dafür ohne weitere Modifizierung als Makroinitiator für die ATRP genutzt werden. Dagegen musste der hvz Polyesterkern **PE-OH** zuvor entsprechend modifiziert werden, so dass ATRP-Makroinitiatoren **PE-MI2** resultierten. Für beide hvz Kerne konnte nun das *grafting from* mit MMA, gefolgt von HEMA realisiert werden. Die Hydroxygruppe des HEMA wurde vor der Polymerisation mit TMSCl geschützt und nach der Polymerisation unter milden Bedingungen mit HCl wieder freigelegt.

Der hvz Kern **PVBC** vernetzte allerdings im Laufe der Aufarbeitung über verbliebene Initiatorfunktionen oder Doppelbindungen, die sich am Kern bilden. Mithilfe des hvz Polyesterkerns **PE-OH** dagegen konnten erfolgreich definierte, neue Hyperstern-Polymere hergestellt werden (Schema 69). Diese wurden ausgiebig charakterisiert und konnten anschließend erfolgreich als hochverzweigte Reaktiv-nano-Binder in einer Epoxyformulierung eingesetzt werden. Auch der Einfluss auf die Kratzfestigkeit eines 2K-PUR-Systems konnte analysiert werden.

**Zusammenfassend** wurden im Syntheseteil erfolgreich neue HSPs der zwei Gruppen **PVBC-*g*-P(EtOxa-*b*-(OH)Oxa)** und **PE-*g*-P(MMA-*b*-HEMA)** mit hoher Kontrolle dargestellt. Diese bestanden aus hvz Polyvinylbenzylchlorid (**PVBC**) bzw. aus hvz Polyester (**PE-OH**) als Kern. Über die Blockcopolymerisation OH-funktionalisierter Monomere gelang es, die Arme der Hypersterne kontrolliert mit unterschiedlichen Mengen von OH-Gruppen auszustatten. Es konnten somit unreaktive HSPs ohne, und reaktive HSPs mit OH-Gruppen dargestellt werden. Diese definierten, neuen HSPs wurden ausgiebig charakterisiert. Ebenfalls wurden Aussagen über die Partikelgröße in Lösung bzw. fester Phase sowie das Agglomerationsverhalten gemacht.



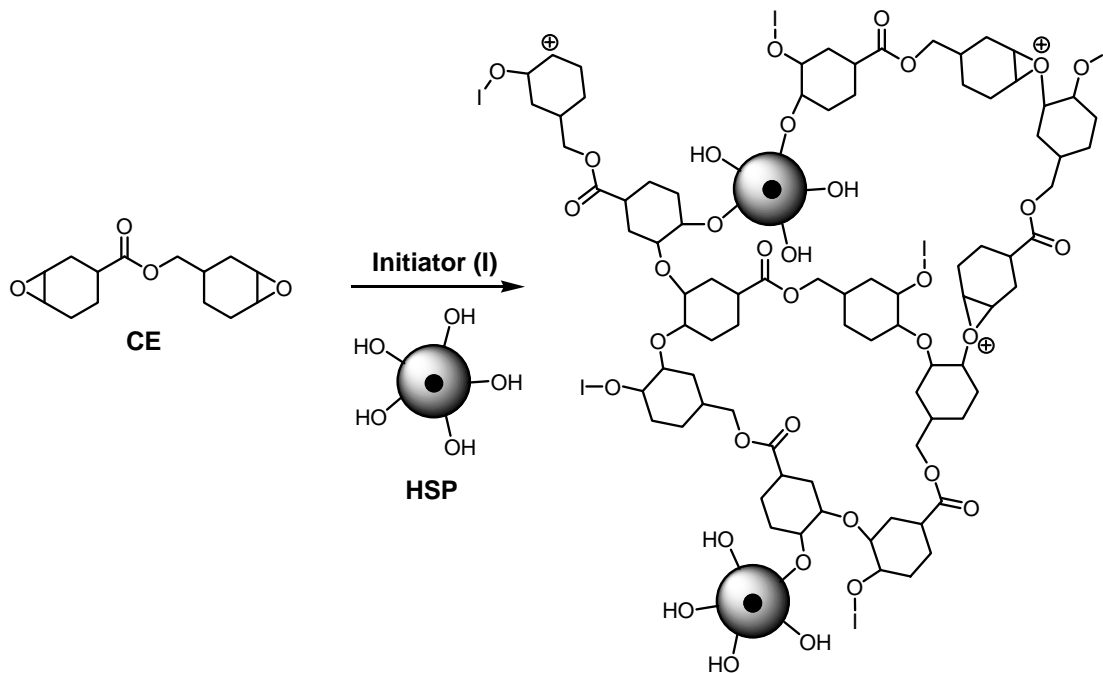
Schema 69: Syntheschema für HSP aus hvz Polyester-Kern und Polymethacrylat-Armen.

Im zweiten Teil dieser Arbeit (Kapitel 0) wurden die dargestellten Hyperstern-Polymere als nanoskalige, multifunktionelle Quervernetzer in einem sowohl photochemisch als auch thermisch vernetzbaren bis-cycloaliphatischen Epoxyharz (**CE**) eingesetzt. Die zuerst synthetisierte Klasse von Hypersternen **PVBC-*g*-P(EtOxa-*b*-(OH)Oxa)** konnte aufgrund einer starken Inhibierung der Vernetzung der Epoxy matrix nicht weiter eingesetzt werden. Untersuchungen zeigten, dass dieser Effekt auf die Polyoxazolinsegmente innerhalb der HSPs zurückzuführen ist.

Synthetisierte HSPs der zweiten Klasse **PE-*g*-P(MMA-*b*-HEMA)** (Schema 69) konnte dagegen erfolgreich als multifunktionaler Quervernetzer im Epoxyharz **CE** eingesetzt und untersucht werden. Parallel dazu wurden sie auch als Kratzfestigkeitsverbesserer in einem 2K-PUR-Lack geprüft, wobei der Effekt auf die Kratzfestigkeit nur marginal war.

Das Epoxyharz **CE** konnte sowohl photochemisch als auch thermisch in Gegenwart der HSPs gehärtet werden. Nach Zugabe der reaktiven HSPs konnten diese über einen Kettentransfermechanismus kovalent mit der Matrix quervernetzen (Schema 70). Die

resultierenden gehärteten Materialien wurden hinsichtlich ihrer thermischen und thermisch-mechanischen Eigenschaften sowie ihrer Morphologie untersucht. Die Ergebnisse wurden erst kürzlich zur Publikation eingereicht.<sup>[130]</sup>



**Schema 70:** Schematischer Einbau von Hyperstern-Polymeren (HSP) als Quervernetzer in ein bis-cycloaliphatisches Epoxid (CE) durch photochemische oder thermische Vernetzung.

Die Untersuchung der Morphologie diente dem Verständnis des Phasenseparationsverhaltens der HSP in Abhängigkeit ihrer OH-Funktionalisierung und der Härtungsmethode. Auf diese Weise konnten zum ersten Mal Effekte bezüglich der Struktur der hvz Additive von denen der Härtungsmethode getrennt werden, was z.B. den Einfluss der Temperatur während der Härtung sichtbar machte.

Während der Umsatz der Epoxygruppen für thermisch gehärtete Proben gesteigert wurde, ist er bezüglich der UV-gehärteten Proben erheblich gesunken. Das konnte mit einer schnellen Glasbildung erklärt werden, die induziert durch Kettentransferreaktionen die Mobilität der reaktiven, carbokationischen Polymerketten stark reduziert. Sobald die Proben thermisch gehärtet wurden und somit die Härtungstemperatur über der  $T_g$  der vernetzenden Matrix lag, war dieser Effekt nicht mehr sichtbar und, im Gegenteil, der Epoxygruppenumsatz stieg mit steigendem HSP-Anteil.

Thermische und viskoelastische Eigenschaften wurden mittels DMTA untersucht. Generell kann nach Zugabe der HSPs eine Flexibilisierung anhand einer  $T_g$ -Abnahme beobachtet werden, die jedoch bei UV-gehärteten Proben weitaus stärker ausgeprägt ist. Für die UV-Härtung kann dies vor allem auf den herabgesetzten Epoxygruppen-Umsatz zurückgeführt werden, der nach Zugabe der HEMA-enhaltenden Hyperstern-Vernetzer auftritt. In thermisch gehärteten Proben dagegen hat die Beimischung von 5 phr HSPs kaum einen reduzierenden Effekt auf die  $T_g$  der vernetzten Proben. Anhand des deutlich angestiegenen Epoxygruppen-Umsatzes erkennt man, dass die HEMA-haltigen HSPs hier als sehr effektive multifunktionelle Quervernetzer funktionieren und die Vernetzungsdichte erhöhen können. In Zug-Dehnungs-Messungen an thermisch gehärteten Proben zeigte sich, dass die Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften, die mit der Erhöhung der

Netzwerkdichte einhergeht (wie im Falle von hvz Polymeren) durch die partikelähnlichen Hyperstern-Polymere abgeschwächt werden konnte.

Die Morphologie wurde sowohl für UV- als auch thermisch gehärtete Proben mittels FE-SEM bzw. TEM untersucht. Während es bei dem unreaktiven Hyperstern-Binder ohne OH-Gruppen während beider Härtungsmethoden zur Phasenseparation kam, zeigten die reaktiven, HEMA-enhaltenden Proben homogene Materialien. Da die HSPs dort durch Kettentransferreaktionen über die OH-Gruppen fest in das Netzwerk eingebunden sind, wird die makroskopische Phasenseparation verhindert und es resultieren dementsprechend homogene Materialien bzw. Epoxyaterialien mit Nanophasen gebildet aus einzelnen HSP-Molekülen.

Bei thermischer Härtung verhindert die hohe Reaktionstemperatur eine vorzeitige Glasbildung und erhöht neben dem Epoxyumsatz auch Transferreaktionen, die ihrerseits wiederum zu einer höheren Netzwerkdichte verglichen mit UV-gehärteten Proben führen. Für thermisch härtende Proben wurde dementsprechend die gewünschte Schlagzähmodifizierung weder durch Herabsetzung der  $T_g$  noch durch verbesserte Bruchdehnung im Zug-Dehnungs-Experiment erreicht. Die UV-Härtung dagegen ermöglichte die gewünschte Flexibilisierung des gehärteten Netzwerkes durch eine Herabsetzung des Epoxyumsatzes unter Beibehaltung quantitativer Gelanteile.

**Ausblickend** bietet die UV-Härtung eher die Möglichkeit, die positiven Effekte der synthetisierten Hyperstern-Polymere als organische, nanoskalige Weichpartikel und reaktive Schlagzähmodifizierer in Epoxyharzen zu nutzen. Für die Zukunft könnte es möglicherweise effektiver sein, HSPs mit einer geringeren Zahl von Armen darzustellen oder die Länge der Arme zu erhöhen, was auch in Arbeiten von Serra *et al.* zu stärker ausgeprägten Effekten führte.<sup>[14]</sup>

**Zusammenfassend** wurde es durch genaue Auswahl der Hyperstern-Polymere mit unterschiedlichen Funktionalitäten möglich, Phasenseparation während der Härtung zu induzieren oder zu unterdrücken und so resultierende Eigenschaften der gehärteten Epoxynetzwerke bezüglich thermischer Kennwerte und Zähigkeit zu kontrollieren. Es ist gelungen, die Struktur der Hyperstern-Polymere mit den Eigenschaften des resultierenden vernetzten Materials zu korrelieren. Durch direkten Vergleich der Effekte der HSPs auf photo- sowie thermisch gehärtete Formulierungen wurde deutlich, dass eine höhere Temperatur die Effizienz der HSPs als multifunktionelle hvz Quervernetzer erhöht, was mit einer gesteigerten Härtungsgeschwindigkeit und einer höheren Netzwerkdichte einhergeht. Im photohärtenden Epoxyharz dagegen erhält man die effektivste Flexibilisierung durch geringere Epoxyumsätze bei gleichbleibend hohen Gelanteilen.

## Experimenteller Teil

### 8 Geräte, Methoden und Chemikalien

Alle Reaktionen wurden, soweit nicht anders vermerkt, unter Schutzgasatmosphäre (Ar) durchgeführt. 2-Methyloxazolin (Aldrich, 98%) und 2-Ethyloxazolin (Aldrich, 99%) wurden durch Destillation über  $\text{CaH}_2$  getrocknet. 2-(Isopropylamino)-ethanol (Aldrich, 70%) wurde ebenfalls durch Destillation gereinigt. 2-[1-(Hydroxymethyl)ethyl]-oxazolin (Aldrich, techn.) wurde über Mg destilliert. KI wurde unter Vakuum bei 100 °C getrocknet. Triethylamin wurde zur Trocknung 1 h über KOH refluxiert, abdekantiert, für 5 h über  $\text{CaH}_2$  unter Rückfluss gekocht und anschließend destilliert. MMA und HEMA-TMS wurden ohne Inhibitor-Zusatz verwendet (Aldrich). Weitere kommerziell erhältliche Chemikalien und Lösungsmittel wurden, wenn nicht explizit erwähnt, ohne weitere Reinigung eingesetzt bzw. trocken gekauft. Für Dialysen kamen Dialysemembranen ZelluTrans (Carl-Roth) aus regenerierter Cellulose zum Einsatz. Sollte während der Synthesen Benzonnitril entfernt werden, geschah das im Hochvakuum am Rotationsverdampfer bei 60 °C. Ausfällungen wurden mit einer Spritzenpumpe KDS-100 CE der Firma KDS Scientific durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit zu erhöhen.

Für Polymere wurden die Ausbeuten unter Berücksichtigung des experimentell erzielten Monomerumsatzes und der abgespaltenen bzw. angegliederten Gruppen (z.B. HBr) berechnet und beinhalten diese. Monomerumsätze wurden durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie aus der Rohmischung bestimmt (NMR-Lösungsmittel: lineare POxa:  $\text{CDCl}_3$ , Hypersterne mit POxa-Armen:  $\text{DMSO}-d_6$ , Hypersterne mit PAlkMA-Armen:  $\text{CDCl}_3$ ). Alle Molmassen aus  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie und SEC besitzen als Einheit g/mol. Die Einheit wurde zur Vereinfachung nicht mit aufgeführt.

#### Mikrowelle:

Reaktionen in der Mikrowelle MicroSynth der Firma Milestone (ohne Drucksensor) wurden in „ACE-pressure tubes“ bzw. „ACE round-bottom pressure flasks“ (Aldrich) isochor durchgeführt. Die Temperaturmessung erfolgte an der Gefäßaußenwand mittels IR-Sensor und stellt damit eher einen groben Richtwert dar. Die tatsächliche Reaktionstemperatur liegt höher. Es wurde mittels 300W-Pulsen geheizt.

#### Kernspinresonanzspektroskopie (NMR):

NMR-Spektren wurden mit einem Avance III 500 NMR-Spektrometer der Firma Bruker bei 500.13 MHz für  $^1\text{H}$  und 125.75 MHz für  $^{13}\text{C}$  aufgenommen. Die Lösungsmittelsignale dienten der internen Kalibrierung. Angegeben wurden die chemische Verschiebung in ppm und (vereinzelt) die Signalmultiplizität, die durch Integration ermittelte Atomzahl sowie die Signalzuordnung. Für die Signalzuordnung wurden vielfach, ergänzend zu den 1D-NMR-Messungen, auch 2D-NMR-Messungen durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen wurden im Falle gut getrennter Signale per Semikolon getrennt. Bei breiten Signalen wurde ein Bereich angegeben. Chemische Verschiebungen mit einer Nachkommastelle deuten auf breite, mit zwei Nachkommastellen auf schärfere Signale hin. Bei Polymeren wurde ein  $M_n$  mittels Endgruppenmethode nur bestimmt, wenn eine Integration der Endgruppensignale mit hinreichender Genauigkeit möglich war. Im Falle von Hyperstern-Polymeren wurde darauf verzichtet und stattdessen der Polymerisationsgrad nur für die Polymerarme bestimmt.



#### Gelpermeationschromatographie (SEC):

SEC wurde auf einer PolarGel-M-Trennsäule von Polymer Laboratories mit DMAc und 3 g/L LiCl als Eluentenlösung durchgeführt. Die Apparatur, bestehend aus einer Pumpe von Agilent Technologies, einem RI-Detektor K2301 von Knauer sowie einem MiniDAWN-LS-Detektor von Wyatt Technology, arbeitete mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1 mL/min. Für UV-Detektion wurde ein Diodenarray-Detektor der Serie 1100 von Agilent Technologies bei 254 nm verwendet. Für Gyrationsradien wurden zahlenmittlere Gyrationsradien in DMAc und 3 g/L LiCl bestimmt. Viskositätsmessungen wurden nach Separation auf einer PL Mixed-C Säule von Polymer Laboratories mit einem ETA-2020-Viskositätsdetektor der Firma Bures mit integrierter RI-Detektion und einem Mini-DAWN-LS-Detektor von Wyatt durchgeführt. Die Proben wurden dafür in einer Konzentration von 4 mg/mL in THF gelöst.

#### Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC):

Die DSC-Analysen wurden mit einem DSC Q1000 von TA Instruments unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre in einem Temperaturbereich von -80 °C bis 200 °C mit einer Scanrate von 20 K/min durchgeführt. Die Kalibrierung der Temperatur und Wärmemenge erfolgte mit Indium und die der Wärmekapazität mit einem Saphir. An ausgewählten Proben (thermisch gehärtete Epoxylacke, Kap. 7.2.2) wurden modulierte DSC-Messungen vorgenommen, um den Glasübergang beim 1. Aufheizen von überlagernden Prozessen zu trennen und bestimmen zu können. Bei diesen Proben kann außerdem durch eine Nachhärtungsreaktion eine weitere Verschiebung des Glasübergangs zu höheren Temperaturen erfolgen. Die Messungen wurden im selben Temperaturbereich mit einer Scanrate von 2 K/min durchgeführt. Die Amplitude betrug  $\pm 0.31$  K und die Periode 40 s. Zur Herstellung solcher Lackproben wurden einzelne Tropfen der Lackmischungen auf einer Glasplatte im Ofen gehärtet und danach abgelöst. Die Glasübergangstemperaturen wurden nach der Halbstufenregel nach Schaffung einer einheitlichen thermischen Vorgeschichte aus dem zweiten Heizgang bestimmt.

#### Thermogravimetrische Analyse (TGA):

Thermogravimetrie wurde mit einer TGA Q5000 von TA Instruments unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre in einem Temperaturbereich von RT bis 800 °C mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt. Die Kalibrierung erfolgte mit Hilfe von Curie-Temperatur Standards.

#### MALDI-TOF Massenspektrometrie:

MALDI-TOF Massenspektren wurden mit dem MALDI-TOF MS System Biflex von Bruker Daltonics im Reflektor Modus bei positiver Polung aufgenommen. Die Proben wurden in DMAc gelöst und mit HABA als Matrix versetzt. DMAc wurde nach Aufbringen der Lösungen wieder entfernt. Als Laser diente ein N<sub>2</sub>-Laser (337 nm). Die Beschleunigungsspannung betrug 20 kV.

#### Elementaranalysen:

Elementaranalysen wurden an einem Hekatech EA 3000 Euro Vector CHNSO Elementaranalysator durchgeführt.

#### Dynamische Lichtstreuung (DLS):

Partikelgrößen wurden an einem Zetasizer nano ZS der Firma Malvern Instruments mit einem He-Ne-Laser (633 nm) einer Leistung von 4.0 mW bei einem Rückstreuwinkel von 173° in 1 mg/mL konzentrierten Lösungen in DMAc bestimmt. Die Lösungen wurden vor der

Messung mit einem 0.45 µm PTFE-Spritzenfilter filtriert. Für die Umrechnung in eine Volumen- bzw. Anzahlverteilung wurde als gute Näherung der Brechungsindex von Polystyrol (1.59) verwendet.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) von Hyperstern-Polymeren:

Die TEM-Bilder wurden mit einem Libra120 TEM der Firma Carl Zeiss NTS GmbH bei einer Beschleunigungsspannung von 120 kV aufgenommen. Zur Erhöhung des Kontrastes wurden nur elastisch gestreute Elektronen genutzt (10 eV Energiebreite).

Für die Messungen der Hypersternproben wurde 1 µL einer Lösung aus 0.05 mg/mL in EtOH:THF = 4:1 (Probe 26%HEMA) bzw. aus 0.01 mg/mL in EtOH (Probe 100%HEMA) auf ein Cu-Netzgitter, welches mit einem dünnen SiO<sub>2</sub>-Film beschichtet wurde (Plano GmbH, S165), aufgetragen und das Lösungsmittel langsam verdampft. Messungen der Probe 26%HEMA nach Auftragen einer 0.01 mg/mL konzentrierten Lösung ergaben gleiche Ergebnisse wie mit 0.05 mg/mL, was für die Vergleichbarkeit mit AFM-Aufnahmen überprüft werden musste. Alle Proben sind vor der Messung 3 min mit RuO<sub>4</sub>-Dampf behandelt worden, um einen höheren Kontrast der Polymerpartikel zu erzielen.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) von Lackproben:

Für die Messungen an thermisch gehärteten Lackproben wurden bei Raumtemperatur mit einem Ultracut UC6 Ultramikrotom der Firma Leica Mikrosystems GmbH mit Hilfe eines Diamantmessers der Firma DiATOME AG dünne Scheiben (ca. 70 nm Dicke) geschnitten. Die Aufnahme der TEM-Bilder erfolgte an einem Libra200 der Firma Carl Zeiss NTS GmbH bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV.

Rasterkraftmikroskopie (AFM) an Hypersternproben:

Die Hypersterne wurden als jeweils 0.01 mg/mL konzentrierte Lösungen im Lösungsmittel (für 0%HEMA-Probe: THF, für 100%HEMA-Probe: EtOH, für andere Proben: Mischungen aus THF und EtOH) mittels *spin-coating* auf Si-Wafer aufgebracht und das Lösungsmittel dabei verdampft. Die Proben wurden mit Hilfe eines Dimension 3100 AFM der Firma Veeco Instruments im Tapping Mode abgebildet. Um die Kraft auf die Probe gering zu halten, wurden weiche Cantilever mit einer Resonanzfrequenz von etwa 75 kHz (Multi 75, Budget Sensors) verwendet und die Schwingungsamplitude so eingestellt, dass sie 80-90% des ungedämpften Werts betrug.

Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie (FE-SEM) an Lackproben:

Die Bruchflächen der wie in Kapitel 9.6 photogehärteten Lackproben wurden mittels Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie mit einem Supra 40 der Firma Zeiss mit einem In-Lens-Detektor untersucht. Der Detektor bietet eine hohe Detektionseffizienz bei geringer Beschleunigungsspannung (1.5-5 kV).

Rasterkraftmikroskopie (AFM) an Lackproben:

Die nach außen zeigende Fläche der in Silikonformen (Embedding molds, Sigma) wie in Kapitel 9.6 beschrieben, thermisch gehärteten Lackproben wurden mit Hilfe eines MFP-3D der Firma Asylum Research im AC Mode ohne weitere Probenpräparation untersucht. Es wurden Silikon-SPM-Cantilever (BudgetSensors, Bulgarien) mit einer Federkonstante von 3 N/m und einer Resonanzfrequenz von etwa 75 kHz verwendet. Der Spitzenradius ist kleiner als 10 nm. In Anlehnung an Magonov *et al.*<sup>[202]</sup> wurden als Scanbedingungen eine freie Amplitude von > 100 nm und ein Amplitudenverhältnis von 0.5 gewählt. Der Härtekontrast

konnte so erhöht werden, d.h. schwarze Bereiche im Phasenbild sind härter als helle Bereiche.

#### Elektronenspray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS):

Die Spektren wurden an einem Esquire MS der Firma Bruker, ausgestattet mit Ion Trap Detektor und ESI-Quelle, aufgenommen. Messbedingungen: Fragmentorspannung 1-200 V, Coronaspannung 1400-1800 V, Positiv- und Negativ-Ionen-Modus möglich, Massenbereich: Standard 70-2200  $m/z$ , erweitert bis 6000  $m/z$ .

#### GC-MS:

Messungen wurden an einem Komplettsystem 6890N GC / 5973N MSD (Quadrupolgerät) der Firma Agilent Technologies durchgeführt. Weitere Details: Ionisierungsart EI (Electron Impact) oder CI (Chemical Ionization) positiv, Säule: Quarzkapillarsäule DB (Durabond) 35 MS (35% Phenyl-methylpolysiloxan) der Firma J&W Scientific, 30 m Länge, 0.25 mm Innendurchmesser 0.25  $\mu\text{m}$  Schichtdicke, Trägergas: Helium 1 ml/min, konstanter Fluss, Split 10:1, Säulenvordruck: 76.6 kPa, Injektortemperatur: 300 °C, Injektionsvolumen: 0.2  $\mu\text{L}$ , Gesamtlaufzeit: 33 min, MS-Bedingungen: Ionisierungsenergie 70 eV, Beschleunigungsspannung 3 kV, Positiv Ionen, Massenbereich 45 bis 850  $m/z$ , Quellentemperatur: 230 °C, Transferline-Temperatur: 280 °C, Aufnahmezeit: 2 Scans/s.

#### FT-IR:

FT-IR-Spektren wurden mit einer Golden Gate Diamant ATR-Einheit und einem MCT-Detektor an einem VERTEX 80V der Firma Bruker in einem Wellenzahlenbereich von 4000-600  $\text{cm}^{-1}$  mit 32 scans je Messung aufgenommen. Die Auflösung lag bei 4  $\text{cm}^{-1}$ . Bei Untersuchungen der Härtung von Lackproben wurde eine beheizbare Golden Gate Diamant ATR-Einheit der Firma Specac verwendet. Dabei wurde die Abnahme der Epoxybande bei 788  $\text{cm}^{-1}$  mit der Zeit bei einer angegebenen Temperatur verfolgt. Da keine ideale Referenzbande gefunden werden konnte, wurde die Bande zwischen 1217  $\text{cm}^{-1}$  und 1260  $\text{cm}^{-1}$  verwendet, da diese während der Härtungsreaktion annähernd unverändert bleibt. Man kann spekulieren, dass es sich dabei um eine C-O-Einfachbindung handelt.

Für Untersuchungen der UV-Härtung wurden die Formulierungen auf einen Si-Wafer aufgetragen und simultan mit UV-Strahlung (induziert Polymerisation) und IR-Strahlung bestrahlt. Dort wurde die Epoxyumsetzung über die Abnahme der Intensität der Bande zwischen 750-780  $\text{cm}^{-1}$  mit einem Thermo-Nicolet 5700 verfolgt. Für die UV-Quelle wurde eine Mitteldruck Quecksilberdampfampe LC-8 der Firma Hamamatsu verwendet. Die Lichtintensität auf der Probenoberfläche betrug ca. 30  $\text{mW}/\text{cm}^2$  (gemessen mit EIT Instrument).

#### Gelanteil:

Der Gelanteil einer gehärteten Probe wurde bestimmt durch Erfassung des Gewichtsverlustes nach 24 h Extraktion der gehärteten Probe/Film mit  $\text{CHCl}_3$  bei Raumtemperatur.

#### Zug-Dehnungs-Messungen:

Die Zug-Dehnungsversuche wurden mit einer Materialprüfmaschine Z010 der Firma Zwick, Ulm bei einem Kraftmeßbereich von 1 kN durchgeführt. Wegen der geringen verfügbaren Probenmengen wurden jeweils 3 miniaturisierte Proben (Probenquerschnitt 3  $\text{mm}^2$ ) geprüft.

Dabei wurde die Dehnung mit einer Bezugslänge von ca. 3 mm optisch gemessen. Zur Herstellung der Gießkörper, in denen die Proben gehärtete wurden, siehe Kapitel 9.6.

DMTA-Messungen:

DMTA-Kurven der UV-gehärteten Filme wurden mit einem MK III der Firma Rheometric Scientific bei einer Frequenz von 1 Hz aufgenommen. Thermisch gehärtete Proben wurden in einer Gießform gehärtet und anschließend als freistehende Probekörper mit einem Q800 der Firma TA Instruments ebenfalls mit 1 Hz untersucht. Zur Herstellung der Gießkörper siehe Kapitel 9.6.

Schmelzpunkt:

Schmelzpunkte wurden mit einem Gelan III der Firma Leica bestimmt.

Potentiometrische Titration:

Die Titration der phenolischen OH-Gruppen erfolgte an einem DL70 ES-Titrator der Firma METTLER mittels potentiometrischer Titration nach DIN 5320 über indirekte Titration (siehe Kap. 4.1, S. 56). Die fokale Säuregruppe wurde dabei vernachlässigt.

OH-Zahl:

Die OH-Zahl des hochverzweigten Polyester-Kerns (**PE-OH**) gibt näherungsweise die Stoffmenge der OH-Gruppen pro Masse Polymer an und wurde aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mittels Vergleich der Intensität der aromatischen Protonen (Soll: 8) mit der der OH-Gruppen (Bsp.:  $f = 0.9$ ) bestimmt.  $f$  ist ein dem Verzweigungsgrad gleichzustellender Faktor. Die OH-Zahl bezieht sich immer auf 1 g Polymer und ergibt sich nach:

$$\frac{1\text{g}}{M(\text{linWE})} = x \text{ mol}$$

wobei  $M(\text{linWE})$ ...Masse einer linearen Wiederholeinheit

$$\text{OH-Zahl} = x \frac{\text{mol}}{1\text{g}} \cdot f$$

Zum Vergleich wurde die OH-Zahl mittels potentiometrischer Titration bestimmt (Kap. 4.1.1, S. 56).

Br-Zahl:

Die Br-Zahl gibt näherungsweise die Stoffmenge Br pro Gramm Polymer an. Sie wurde berechnet aus der mit  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmten OH-Zahl unter Annahme, dass sich der Kern und dessen Verzweigungsgrad nicht ändern.

Bei vollständiger Umsetzung der OH-Gruppen gilt:

$$\text{Br-Zahl} = \text{OH-Zahl} \cdot \frac{M(\text{linWE}_{\text{Edukt}})}{M(\text{linWE}_{\text{Produkt}})}$$

Bei unvollständiger Umsetzung  $y$  (in %) gilt:

$$M_{\text{neu}} = y \cdot M(\text{linWE}_{\text{Produkt}}) + (1-y) \cdot M(\text{linWE}_{\text{Edukt}})$$

$$\text{Br-Zahl} = \text{OH-Zahl} \cdot M(\text{linWE}_{\text{Edukt}}) \cdot \frac{y}{M_{\text{neu}}}$$

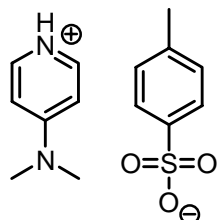
Armzahl:

Die Armzahl der Hypersterne ergibt sich aus der Zahl der Initiator-Endgruppen pro Makroinitiator-Molekül. Diese erhält man aus der Br-Zahl bzw. der Cl-Zahl der Makroinitiatoren nach Multiplikation mit deren jeweiliger zahlenmittlerer Molmasse aus SEC.

## 9 Synthesen

### 9.1. Monomere, Capper, Niedermolekulare Substanzen

#### *p*-(*N,N*-Dimethylamino)pyridinium *p*-toluolsulfonat (**DPTS**)

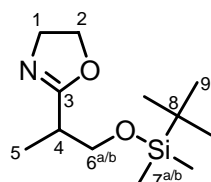


Die Synthese erfolgt in Anlehnung an eine Synthesevorschrift von Stupp *et al.*<sup>[203]</sup>

In einem 500 mL-Kolben löst man 14.0 g (73.6 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat in 220 mL Toluol und destilliert azeotrop solange, bis kein Wasser mehr abgeschieden wird. Es werden 8.9 g (72.9 mmol) DMAP in Portionen zugegeben und man rührt 30 min unter Rückfluss. Nach Filtration des Niederschlages, Waschen mit Toluol und Trocknung bei 60 °C im Vakuum für 24 h erhält man **DPTS** in 95% Ausbeute (20.4 g, 69.3 mmol) als farblosen Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 13.18 (s, br, 1H, R<sub>3</sub>NN<sup>+</sup>), 8.21 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.49 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.11 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 2H, H<sub>ar</sub>), 6.98 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 2H, H<sub>ar</sub>), 3.18 (s, 6H, -NMe<sub>2</sub>), 2.29 (s, 3H, -Ph-CH<sub>3</sub>).

#### 2-([*tert*-Butyl-dimethyl-silyloxy]-1-methylethyl)-oxazolin: (**OSi**)Oxa



Die Synthese erfolgte in Anlehnung an eine allgemeine Vorschrift zur Einführung von Silyl-Schutzgruppen.<sup>[204]</sup> Unter Argon werden 58.3 g (47.0 mL, 451.5 mmol) getrocknetes 2-[1-(Hydroxymethyl)ethyl]-oxazolin, 50.3 g (69.2 mL, 496.7 mmol) getrocknetes Et<sub>3</sub>N, 27.6 g (225.8 mmol) DMAP und 74.9 g (496.7 mmol) TBDMSCl in 0.8 L trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und 24 h unter Rückfluss gerührt. Der Niederschlag wird durch Filtration entfernt, mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen und verworfen. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum, säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel mit EtOAc:THF (Gradient 1:0-3:1) und abschließender Destillation über CaH<sub>2</sub> bei 75 °C/0.04 Torr erhält man (**OSi**)Oxa in 50% Ausbeute (55.2 g, 226.6 mmol) als farblose Flüssigkeit.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 4.14 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 9.5 Hz, 2H, H-2), 3.37 (dd, <sup>2</sup>*J*<sub>HH</sub> = 9.8 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 5.8 Hz, 1H, H-6<sup>a</sup>), 3.68 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 9.7 Hz, 2H, H-1), 3.58 (dd, <sup>2</sup>*J*<sub>HH</sub> = 9.8 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 1H, H-6<sup>b</sup>), 2.53 (sxt, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, H-4, teilweise überlagert), 1.08 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, 3H, H-5), 0.85 (s, 9H, H-9), 0.02 (2·s, 6H, H-7<sup>a</sup>/7<sup>b</sup>).

<sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 168.01 (C-3), 66.48 (C-2), 64.97 (C-6), 53.83 (C-1), 35.83 (C-4), 25.61 (C-9), 17.86 (C-8), 14.16 (C-5), -5.58 (C-7<sup>a</sup>), -5.59 (C-7<sup>b</sup>).

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 4.20 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 9.5$  Hz, 2H, H-2), 3.84-3.79 (m, 3H, H-1, H-6<sup>a</sup>), 3.62 (dd,  $^2J_{\text{HH}} = 9.5$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 1H, H-6<sup>b</sup>), 2.65 (sxt,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 1H, H-1), 1.20 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 3H, H-5), 0.89 (s, 9H, H-9), 0.05 (s, 6H, H-7<sup>a/b</sup>).

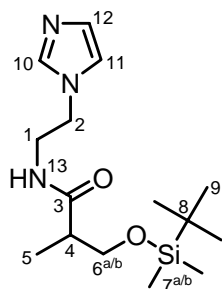
EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 228 (5)  $[\text{M}^{+\bullet}-\text{CH}_3^{\bullet}]^+$ , 187 (13), 186 (100)  $[\text{M}^{+\bullet}-\text{tBu}^{\bullet}]^+$ , 156 (3)  $[\text{M}^{+\bullet}-2\text{CH}_3^{\bullet}-\text{tBu}^{\bullet}]^+$ , 143 (8), 142 (24), 115 (25)  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{tBu}]^+$ , 112 (13)  $[\text{M}^{+\bullet}-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2-\text{tBu}]^+$ , 84 (7), 75 (8), 73 (14), 59 (8).

CI-MS ( $\text{CH}_4$ ):  $m/z$  (%) = 284.1 (6)  $[\text{M}+\text{C}_3\text{H}_5]^+$ , 272.1 (17)  $[\text{M}+\text{C}_2\text{H}_5]^+$ , 244.1 (81)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 228.1 (49)  $[\text{M}^{+\bullet}-\text{CH}_3^{\bullet}]^+$ , 186.0 (39)  $[\text{M}^{+\bullet}-\text{tBu}^{\bullet}]^+$ , 112.0 (16)  $[\text{M}^{+\bullet}-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2-\text{tBu}]^+$ , 69.0 (29), 57.1 (100)  $[\text{tBu}]^+$ , 55.1 (93).

IR (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2954/2930/2884/2857 ( $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ ), 1666 (C=N), 1472/1463 ( $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ ), 1390/1361 ( $\text{tBu}$ ), 1254 (Si-CH<sub>3</sub>, C-O-C), 1183, 1139, 1091 (C-O-Si), 1057 (C-O-C), 982, 954, 915, 835 (C-O-Si), 775 (Si-CH<sub>3</sub>).

Elementaranalyse (%):  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{Si}$ , ber. C 59.21, H 10.35, N 5.75; gef. C 59.32, H 10.48, N 5.84.

Bei Anwendung einer ähnlichen Vorschrift mit Imidazol<sup>[205]</sup> an Stelle von DMAP/ $\text{Et}_3\text{N}$  wurde 3-(*tert*-Butyl-dimethyl-silyloxy)-*N*-[2-(1*H*-imidazol-1-yl)ethyl]-2-methylpropanamid isoliert:<sup>[205]</sup>



3.5 g (27.1 mmol) getrocknetes 2-[1-(Hydroxymethyl)ethyl]-oxazolin und 4.1 g (59.6 mmol) Imidazol werden unter Argon in 60 mL trockenem THF vorgelegt und 4.5 g (29.8 mmol) TBDMSCl hinzugefügt. Nach 1 d Rühren bei RT und 6 d unter Rückfluss wird der Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Abschließende Säulenchromatographie an Kieselgel mit EtOAc:THF (Gradient 1:0:0:1) liefert 3-(*tert*-Butyl-dimethyl-silyloxy)-*N*-[2-(1*H*-imidazol-1-yl)ethyl]-2-methylpropanamid in 14% Ausbeute (1.1 g, 3.7 mmol) als farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.93 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 5.5$  Hz, 1H, H-13), 7.54 (s, 1H, H-10), 7.11 (s, 1H, H-11), 6.86 (s, 1H, H-12), 4.06-3.96 (m, 2H, H-2), 3.65 (dd,  $^2J_{\text{HH}} = 9.8$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 1H, H-6<sup>a</sup>), 3.43 (dd,  $^2J_{\text{HH}} = 9.6$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz, 1H, H-6<sup>b</sup>), 3.33 (H-1, überlagert), 2.38 (sxt,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 1H, H-4), 0.91 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 3H, H-5), 0.84 (s, 9H, H-9), 0.02 (s, 3H, H-7<sup>a</sup>), 0.01 (s, 3H, H-7<sup>b</sup>).

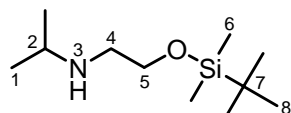
$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 174.23 (C-3), 137.36 (C-10), 128.29 (C-12), 119.54 (C-11), 65.41 (C-6), 45.33 (C-2), 42.68 (C-4), 39.8 (C-1, überlagert), 25.82 (C-9), 18.03 (C-8), 13.95 (C-5), -5.36 (C-7<sup>a</sup>), -5.39 (C-7<sup>b</sup>).

EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 255 (19), 254 (100)  $[M^{+\bullet} - {}^t\text{Bu}\bullet]^+$ , 75 (17).

IR (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3273 (NH), 3111/3059 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 2953/2929/2883/2856 ( $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ ), 1651 (Amid I), 15467/1509 (Amid II, Imidazol-Gerüstschw.), 1471/1462 ( $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ ), 1389/1361 ( ${}^t\text{Bu}$ ), 1252 (Si- $\text{CH}_3$ ), 1230, 1079 (C-O-Si), 833 (C-O-Si), 775 (Si- $\text{CH}_3$ ).

Elementaranalyse (%):  $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_2\text{Si}$ , ber. C 57.84, H 9.38, N 13.49; gef. C 56.13, H 9.59, N 13.51.

*N*-(*iso*-Propyl)-*N*-(2-[*tert*-butyl-dimethyl-silyloxy]ethyl)-amin: **(OSi)Amin**



Als Grundlage diente eine Vorschrift zur Einführung von Silyl-Schutzgruppen.<sup>[204]</sup>

Unter Argon werden 20.0 g (22.3 mL, 193.9 mmol) 2-(Isopropylamino)-ethanol, 11.8 g (96.9 mmol) DMAP, 19.6 g (27.0 mL, 193.9 mmol) trockenes  $\text{Et}_3\text{N}$  und 32.1 g (213.3 mmol) TBDMSCl in 200 mL trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und 2.5 h unter Rückfluss gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen und verworfen. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in  $\text{Et}_2\text{O}$  aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Nach mehrmaliger Extraktion der wässrigen Phase mit  $\text{Et}_2\text{O}$  werden die vereinigten organischen Phasen mit gesättigten Lösungen aus  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaHCO}_3$  sowie  $\text{NaCl}$  gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit Hexan: $\text{Et}_2\text{O}$  (Gradient 1:0-1:1) liefert **(OSi)Amin** in 68% (42.2 g, 132.0 mmol) als farblose Flüssigkeit.

${}^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.72 (t,  ${}^3J_{\text{HH}} = 5.4$  Hz, 2H, H-5), 2.80 (spt,  ${}^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz, 1H, H-2), 2.71 (t,  ${}^3J_{\text{HH}} = 5.4$  Hz, 2H, H-4), 1.07 (d,  ${}^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz, 6H, H-1), 0.90 (s, 9H, H-8), 0.06 (s, 6H, H-6).

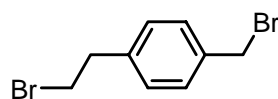
${}^{13}\text{C}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 62.36 (C-5), 49.36 (C-4), 48.40 (C-2), 25.88 (C-8), 22.87 (C-1), 18.24 (C-7), -5.36 (C-6).

EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 202 (9)  $[M^{+\bullet} - \text{CH}_3\bullet]^+$ , 160 (36)  $[M^{+\bullet} - {}^t\text{Bu}\bullet]^+$ , 75 (25), 73 (16), 72 (100)  $[M^{+\bullet} - \bullet\text{CH}_2\text{-OTBDMS}]^+$ , 41 (12)  $[\text{CH}_3\text{-C}=\text{CH}_2]^+$ .

IR (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2956/2857 ( $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ ), 1471 ( $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ ), 1379/1361 ( ${}^t\text{Bu}$ ), 1253 (Si- $\text{CH}_3$ ), 1105 (C-O-Si), 1077 (C-N), 833 (C-O-Si), 774 (Si- $\text{CH}_3$ ).

Elementaranalyse (%):  $\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{NOSi}$ , ber. C 60.77, H 12.52, N 6.44; gef. C 60.84, H 12.42, N 6.46.

1-(2-Bromoethyl)-4-(bromomethyl)benzol

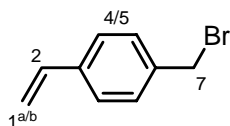


Die Synthese erfolgte nach Gózdź.<sup>[179]</sup>

Die Reaktion wird in zwei separaten, gleich großen Ansätzen durchgeführt. Im Folgenden sind die Größen eines dieser Ansätze aufgeführt: In einem 250 mL Kolben legt man 105.0 g (77.5 mL, 567.4 mmol) 2-Bromoethylbenzol, 80.0 g (777.3 mmol) trockenes NaBr und 21.5 g (714.9 mmol) Paraformaldehyd vor und erhitzt unter Rühren auf 85 °C. Nach Zutropfen einer Mischung aus 75 mL konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 75 mL Eisessig über 2 h, Rühren über 17 h bei 85 °C und anschließendem Abkühlen wird die Lösung mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung langsam neutralisiert. Man vereinigt beide Ansätze, verdünnt mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, wäscht die organische Phase mit gesättigten Lösungen aus NH<sub>4</sub>Cl und NaCl, trocknet über MgSO<sub>4</sub> und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Abschließende Destillation bei ca. 135 °C/2 mbar und zweimalige Umkristallisation des Kristallisats aus Hexan liefert das Produkt in 12% Ausbeute (39.1 g, 141.0 mmol) als farblosen, kristallinen Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7.37 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 2H, CH<sub>ar</sub>), 7.21 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 2H, CH<sub>ar</sub>), 4.50 (s, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>Br), 3.57 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.18 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>).

### p-Bromomethylstyrol



Die Synthese erfolgte nach Gózdź.<sup>[179]</sup>

Unter Argon legt man 60 mL trockenen Et<sub>2</sub>O und 70 mL trockenes <sup>t</sup>BuOH vor und gibt in kleinen Portionen 6.5 g (166.2 mmol) Kalium zu. Nachdem das gesamte Kalium abreagiert und sich aufgelöst hat (ca. 22 h) kühlt man die Lösung auf -5 °C ab, gibt über 40 min portionsweise 37.5 g (134.7 mmol) 1-(2-Bromoethyl)-4-(bromomethyl)benzol zu und rührt weitere 30 min bei -5 °C. Die Mischung wird in 500 mL Wasser gegossen und mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über MgSO<sub>4</sub>, Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Destillation bei 105 °C/2 mbar wird das Produkt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Hexan gereinigt. Man erhält p-Bromomethylstyrol in 17% Ausbeute (4.5 g, 22.7 mmol) als farblose Flüssigkeit. Die Substanz sollte wegen einer hohen Neigung zur Selbstpolymerisation im Gefrierschrank gelagert werden.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7.40 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 2H, H-4), 7.36 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 2H, H-5), 6.72 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH,trans</sub> = 17.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH,cis</sub> = 10.7 Hz, 1H, H-2), 5.78 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH,trans</sub> = 17.7 Hz, 1H, H-1<sup>a</sup>), 5.29 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH,cis</sub> = 10.7 Hz, 1H, H-1<sup>b</sup>), 4.51 (s, 2H, H-7).

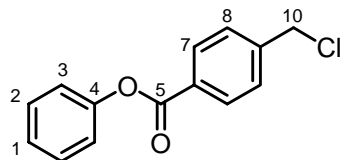
EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 198 (6) [M<sup>+•</sup>] = [C<sub>9</sub>H<sub>9</sub><sup>81</sup>Br]<sup>+•</sup>, 196 (6) [M<sup>+•</sup>] = [C<sub>9</sub>H<sub>9</sub><sup>79</sup>Br]<sup>+•</sup>, 117 (100) [M<sup>+•</sup>-Br<sup>•</sup>]<sup>+</sup>, 115 (35), 91 (16) [Ph-CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.



## 9.2. Lineare Polyoxazoline

### 9.2.1. Niedermolekulare CROP-Initiatoren

#### *p*-Chloromethylbenzoesäure-phenylester: 1-Cl



Die Synthese erfolgte nach Yokozawa *et al.*<sup>[206]</sup>

In einem 100 mL-Kolben werden unter Argon 2.7 g (29.1 mmol) Phenol in 50 mL trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Nach Abkühlen auf 0 °C und Zugabe von 2.9 g (4.1 mL, 29.1 mmol) trockenem Et<sub>3</sub>N gibt man portionsweise 5.0 g (26.5 mmol) *p*-Chloromethyl-benzoylchlorid zu, erwärmt die Lösung auf RT und rührt 2 h. Man verdünnt mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und wäscht mit Wasser. Die organische Phase wird mit gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Umkristallisation aus EtOH erhält man *p*-Chloromethylbenzoesäure-phenylester in 92% Ausbeute (6.0 g, 24.3 mmol) als farblosen Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 8.15 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 2H, H-7), 7.67 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 2H, H-8), 7.48 (m, 2H, H-2), 7.32 (m, 1H, H-1, überlagert), 7.29 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 2H, H-3), 4.88 (s, 2H, H-10).

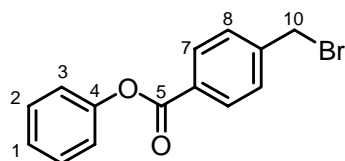
<sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 164.17 (C-5), 150.59 (C-4), 143.75 (C-9), 130.14 (C-7), 129.55 (C-2), 129.20 (C-8), 128.75 (C-6), 126.00 (C-1), 121.85 (C-3), 45.14 (C-10).

EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 248 (1) [M<sup>++</sup>] = [C<sub>14</sub>H<sub>11</sub><sup>37</sup>ClO<sub>2</sub>]<sup>++</sup>, 246 (3) [M<sup>++</sup>] = [C<sub>14</sub>H<sub>11</sub><sup>35</sup>ClO<sub>2</sub>]<sup>++</sup>, 211 (3) [M<sup>++</sup>-Cl]<sup>+</sup>, 155 (31) [M<sup>++</sup>-PhO]<sup>+</sup> = [C<sub>8</sub>H<sub>6</sub><sup>37</sup>ClO]<sup>+</sup>, 153 (100) [M<sup>++</sup>-PhO]<sup>+</sup> = [C<sub>8</sub>H<sub>6</sub><sup>35</sup>ClO]<sup>+</sup>, 127 (6) [M<sup>++</sup>-Ph<sup>•</sup>-CO<sub>2</sub>]<sup>+</sup> = [C<sub>7</sub>H<sub>6</sub><sup>37</sup>Cl]<sup>+</sup>, 125 (19) [M<sup>++</sup>-Ph<sup>•</sup>-CO<sub>2</sub>]<sup>+</sup> = [C<sub>7</sub>H<sub>6</sub><sup>35</sup>Cl]<sup>+</sup>, 118 (5) [M<sup>++</sup>-PhO<sup>•</sup>-Cl]<sup>+</sup>, 90 (14) [M<sup>++</sup>-Ph<sup>•</sup>-CO<sub>2</sub>-Cl]<sup>+</sup>, 89 (21) [M<sup>++</sup>-Ph<sup>•</sup>-CO<sub>2</sub>-HCl]<sup>+</sup>, 77 (1) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 65 (9), 63 (8), 51 (3) [C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

IR (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3061 (CH<sub>ar</sub>), 1733 (CO-Ester), 1610/1497 (Ph), 1414 (CH<sub>2</sub>), 1275 (C-O), 1206, 1074 (C-O-C), 742/705/693 (monosubst. Aromat, C-C<sub>ar</sub>, C-Cl), 604.

Smp. 81 °C.

#### *p*-Bromomethylbenzoesäure-phenylester: 1-Br



Die Synthese erfolgte nach einer Synthesevorschrift für das *meta*-substituierte Cl-Analogon von Voit *et al.*<sup>[141]</sup>

In einem 100 mL-Kolben werden unter Argon 0.9 g (9.9 mmol) Phenol in 50 mL trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Nach Abkühlen auf 0 °C und Zugabe von 1.0 g (1.4 mL, 9.9 mmol) trockenem Et<sub>3</sub>N fügt man portionsweise 2.5 g (9.0 mmol) *p*-Bromomethyl-benzoylbromid hinzu,

erwärmt auf RT und rührt 16 h. Man verdünnt mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und wäscht mit Wasser. Die organische Phase wird mit gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man *p*-Bromomethylbenzoesäurephenylester in 88% Ausbeute (2.3 g, 7.9 mmol) als farblosen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.12 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 2H, H-7), 7.68 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 2H, H-8), 7.48 (m, 2H, H-2), 7.32 (m, 1H, H-1, überlagert), 7.29 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 2H, H-3), 4.81 (s, 2H, H-10).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 164.11 (C-5), 150.58 (C-4), 144.05 (C-9), 130.14 (C-7), 129.70 (C-8), 129.52 (C-2), 128.66 (C-6), 125.97 (C-1), 121.82 (C-3), 32.97 (C-10).

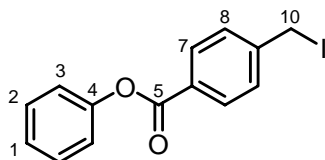
$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.20 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 2H, H-7), 7.55 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 2H, H-8), 7.45 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 2H, H-2), 7.29 (m, 1H, H-1, überlagert), 7.23 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz, 2H, H-3), 4.55 (s, 2H, H-10).

EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 290 (3)  $[\text{M}^{+\bullet}]$ , 211 (11)  $[\text{M}^{+\bullet}-\text{Br}^{\bullet}]^+$ , 199 (99)  $[\text{M}^{+\bullet}-\text{PhO}^{\bullet}]^+ = [\text{C}_8\text{H}_6^{79}\text{BrO}]^+$ , 197 (100)  $[\text{M}^{+\bullet}-\text{PhO}^{\bullet}]^+ = [\text{C}_8\text{H}_6^{81}\text{BrO}]^+$ , 118 (71)  $[\text{M}^{+\bullet}-\text{PhO}^{\bullet}-\text{Br}^{\bullet}]^+$ , 90 (65)  $[\text{M}^{+\bullet}-\text{Ph}^{\bullet}-\text{CO}_2-\text{Br}^{\bullet}]^+$ , 89 (44)  $[\text{M}^{+\bullet}-\text{Ph}^{\bullet}-\text{CO}_2-\text{HBr}]^+$ , 77 (2)  $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$ , 65 (15), 63 (18), 51 (6)  $[\text{C}_4\text{H}_3]^+$ .

IR (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3059 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 1733 (CO-Ester), 1612/1497 (Ph), 1414 ( $\text{CH}_2$ ), 1276 (C-O), 1202, 1072 (C-O-C), 863 (*p*-disubst. Aromat), 763/742/692 (monosubst. Aromat, C- $\text{C}_{\text{ar}}$ , C-Br), 604.

Smp. 86 °C.

#### *p*-Iodomethylbenzoesäure-phenylester: 1-I



Die Synthese erfolgte über eine Finkelstein-Reaktion nach einer allgemeinen Arbeitsvorschrift von Finkelstein.<sup>[50]</sup>

Unter Argon gib man zu einer 15%-igen Lösung aus trockenem NaI (0.7 g, 4.9 mmol) in trockenem Aceton (4 mL) portionsweise 1.0 g (4.1 mmol) **1-Cl** hinzu und rührt 3 d bei RT. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit trockenem Aceton gewaschen und verworfen. Das Produkt kristallisiert aus den vereinigten Lösungen aus und wird nach Filtration und anschließender Trocknung in 58% Ausbeute (0.8 g, 2.4 mmol) als gelblicher, kristalliner Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.07 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 2H, H-7), 7.64 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 2H, H-8), 7.47 (m, 2H, H-2), 7.32 (m, 1H, H-1), 7.28 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 2H, H-3), 4.72 (s, 2H, H-10).

Ein  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum konnte aufgrund der schnellen Zersetzung nicht aufgenommen werden.

EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 338 (1)  $[\text{M}^{+\bullet}]$ , 245 (100)  $[\text{M}^{+\bullet}-\text{PhO}^{\bullet}]^+$ , 211 (67)  $[\text{M}^{+\bullet}-\text{I}^{\bullet}]^+$ , 118 (98)  $[\text{M}^{+\bullet}-\text{PhO}^{\bullet}-\text{I}^{\bullet}]^+$ , 90 (59)  $[\text{M}^{+\bullet}-\text{Ph}^{\bullet}-\text{CO}_2-\text{I}^{\bullet}]^+$ , 89 (43)  $[\text{M}^{+\bullet}-\text{Ph}^{\bullet}-\text{CO}_2-\text{HI}]^+$ , 77 (1)  $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$ , 63 (16), 51 (6)  $[\text{C}_4\text{H}_3]^+$ .

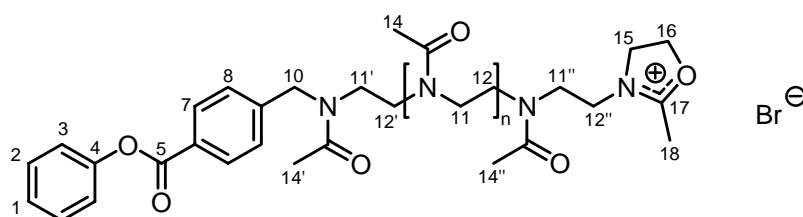
IR (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3053 (CH<sub>ar</sub>), 1733 (CO-Ester), 1610/1485 (Ph), 1416 (CH<sub>2</sub>), 1263 (C-O), 1196, 1179, 1163, 1071 (C-O-C), 856 (*p*-disubst. Aromat), 765/745/698/688 (monosubst. Aromat, C-C<sub>ar</sub>), 573/504 (C-I).

Eine Elementaranalyse konnte aufgrund der schnellen Zersetzung nicht durchgeführt werden.

Smp. 89 °C.

### 9.2.2. Lineares Poly(2-methyloxazolin) (PMeOxa)

mit reaktiven, kationischen Kettenenden: **PMeOxa 1**



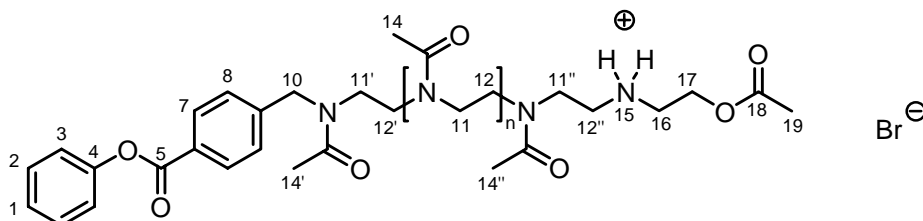
Unter Argon werden 0.10 g (0.34 mmol) Benzylbromid-Initiator **1-Br** in 1.1 mL trockenem Benzonitril vorgelegt und 0.29 g (0.29 mL, 3.43 mmol) 2-Methyloxazolin zugefügt. Nach schnellem Aufheizen auf 100 °C und 1.5 h Rühren kühlt man die Reaktionsmischung ab und entnimmt unter Argon einige Tropfen zur Charakterisierung des lebenden Kettenendes. Nach Verdünnen dieser Probe mit 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird in Et<sub>2</sub>O gefällt und das Präzipitat 2.5 h bei 30 °C im Vakuum getrocknet. Man erhält PMeOxa mit reaktiven, kationischen Oxazolinium-Endgruppen als hellgelben, hygroskopischen Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 8.15/8.09 (H-7), 7.47 (H-2/8), 7.31 (H-1), 7.28 (H-3), 4.85 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.7 Hz, H-16), 4.8-4.6 (H-10), 4.18 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.7 Hz, H-15), 3.86 (H-12''), 3.59 (H-11''), 3.6-3.4 (H-11/12, H-11'/12'), 2.42 (H-18), 2.14/2.01 (H-14'), 2.01 (H-14/14'').

70% der Kettenenden lebend.

<sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 176.10 (C-17), 171.37 (C-13''), 169.8-170.2 (C-13/13'), 164.45/164.37 (C-5), 150.67 (C-4), 144.4-144.9 (C-9), 130.34/129.99 (C-7), 129.60 (C-2), 127.99 (C-6), 128.0-127.1 (C-8), 126.02 (C-1), 121.93 (C-3), 71.56 (C-16), 51.9/47.7 (C-10), 50.24 (C-15), 46.9-42.8 (C-11/12, C-11'/12'), 45.2 (C-12''), 41.7 (C-11'), 20.9 (C-14/14'/14''), 12.43 (C-18).

mit kinetisch terminierten Kettenenden



Lässt man das hygroskopische **PMeOxa\_1** mit reaktiven Oxazolinium-Endgruppen als Feststoff ca. 1 Woche an Luft stehen und trocknet anschließend erneut im Vakuum werden die lebenden Endgruppen kinetisch mit Wasser terminiert. Im NMR kann diese Terminierung direkt in deuteriertem DMSO-*d*<sub>6</sub> verfolgt werden und ist nach ca. 10 h abgeschlossen.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 8.8-8.7 (H-15), 8.13/8.08 (H-7), 7.47 (H-2/8), 7.31 (H-1), 7.27 (H-3), 4.8-4.7 (H-10), 4.27 (H-17), 3.59 (H-11'), 3.5-3.4 (H-11/12, H-11'/12'), 3.27 (H-16), 3.14 (H-12''), 2.15/2.02 (H-14'), 2.02 (H-14/14'', H-19).

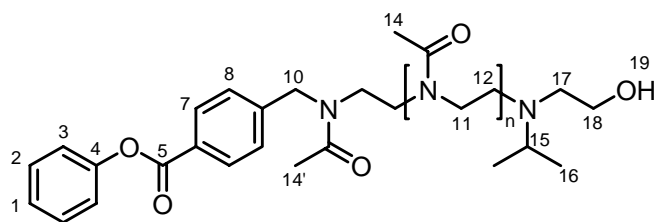
70% der Kettenenden kinetisch terminiert.

<sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 171.4 (C-13''), 170.2 (C-13/13'), 170.19 (C-18), 164.46/164.37 (C-5), 150.67 (C-4), 144.9-144.3 (C-9), 130.3/130.0 (C-7), 129.59 (C-2), 127.9 (C-6), 128.0-127.1 (C-8), 126.01 (C-1), 121.93 (C-3), 59.38 (C-17), 51.9/47.8 (C-10), 45.8 (C-16), 46.9-42.8 (C-11/12, C-11'/12'), 41.8 (C-11''), 21.0 (C-14/14'/14'', C-19).

ESI-MS (-75 V): *m/z* (%) = 902.2 (28) [M<sub>Pn=6</sub>(1.<sup>79</sup>Br/<sup>12</sup>C)-H]<sup>-</sup>, 903.3 (9) [M<sub>Pn=6</sub>(1.<sup>79</sup>Br/1.<sup>13</sup>C)-H]<sup>-</sup>, 904.2 (26) [M<sub>Pn=6</sub>(1.<sup>81</sup>Br/<sup>12</sup>C)-H]<sup>-</sup>, 905.2 (8) [M<sub>Pn=6</sub>(1.<sup>81</sup>Br/1.<sup>13</sup>C)-H]<sup>-</sup>, 987.2 (53) [M<sub>Pn=7</sub>(1.<sup>79</sup>Br/<sup>12</sup>C)-H]<sup>-</sup>, 988.3 (25) [M<sub>Pn=7</sub>(1.<sup>79</sup>Br/1.<sup>13</sup>C)-H]<sup>-</sup>, 989.2 (41) [M<sub>Pn=7</sub>(1.<sup>81</sup>Br/<sup>12</sup>C)-H]<sup>-</sup>, 990.3 (13) [M<sub>Pn=7</sub>(1.<sup>81</sup>Br/1.<sup>13</sup>C)-H]<sup>-</sup>, 1072.3 (47) [M<sub>Pn=8</sub>(1.<sup>79</sup>Br/<sup>12</sup>C)-H]<sup>-</sup>, 1073.3 (20) [M<sub>Pn=8</sub>(1.<sup>79</sup>Br/1.<sup>13</sup>C)-H]<sup>-</sup>, 1074.2 (58) [M<sub>Pn=8</sub>(1.<sup>81</sup>Br/<sup>12</sup>C)-H]<sup>-</sup>, 1075.3 (29) [M<sub>Pn=8</sub>(1.<sup>81</sup>Br/1.<sup>13</sup>C)-H]<sup>-</sup>, 1157.4 (72) [M<sub>Pn=9</sub>(1.<sup>79</sup>Br/<sup>12</sup>C)-H]<sup>-</sup>, 1158.3 (56) [M<sub>Pn=9</sub>(1.<sup>79</sup>Br/1.<sup>13</sup>C)-H]<sup>-</sup>, 1159.3 (78) [M<sub>Pn=9</sub>(1.<sup>81</sup>Br/<sup>12</sup>C)-H]<sup>-</sup>, 1160.4 (41) [M<sub>Pn=9</sub>(1.<sup>81</sup>Br/1.<sup>13</sup>C)-H]<sup>-</sup>, 1242.4 (69) [M<sub>Pn=10</sub>(1.<sup>79</sup>Br/<sup>12</sup>C)-H]<sup>-</sup>, 1243.3 (50) [M<sub>Pn=10</sub>(1.<sup>79</sup>Br/1.<sup>13</sup>C)-H]<sup>-</sup>, 1244.3 (72) [M<sub>Pn=10</sub>(1.<sup>81</sup>Br/<sup>12</sup>C)-H]<sup>-</sup>, 1245.3 (47) [M<sub>Pn=10</sub>(1.<sup>81</sup>Br/1.<sup>13</sup>C)-H]<sup>-</sup>, 1327.4 (78) [M<sub>Pn=11</sub>(1.<sup>79</sup>Br/<sup>12</sup>C)-H]<sup>-</sup>, 1328.3 (69) [M<sub>Pn=11</sub>(1.<sup>79</sup>Br/1.<sup>13</sup>C)-H]<sup>-</sup>, 1329.4 (81) [M<sub>Pn=11</sub>(1.<sup>81</sup>Br/<sup>12</sup>C)-H]<sup>-</sup>, 1330.4 (54) [M<sub>Pn=11</sub>(1.<sup>81</sup>Br/1.<sup>13</sup>C)-H]<sup>-</sup>, 1412.5 (83) [M<sub>Pn=12</sub>(1.<sup>79</sup>Br/<sup>12</sup>C)-H]<sup>-</sup>, 1413.5 (66) [M<sub>Pn=12</sub>(1.<sup>79</sup>Br/1.<sup>13</sup>C)-H]<sup>-</sup>, 1414.5 (90) [M<sub>Pn=12</sub>(1.<sup>81</sup>Br/<sup>12</sup>C)-H]<sup>-</sup>, 1415.5 (55) [M<sub>Pn=12</sub>(1.<sup>81</sup>Br/1.<sup>13</sup>C)-H]<sup>-</sup>, 1497.7 (100) [M<sub>Pn=13</sub>(1.<sup>79</sup>Br/<sup>12</sup>C)-H]<sup>-</sup>, 1498.5 (67) [M<sub>Pn=13</sub>(1.<sup>79</sup>Br/1.<sup>13</sup>C)-H]<sup>-</sup>, 1499.4 (67) [M<sub>Pn=13</sub>(1.<sup>81</sup>Br/<sup>12</sup>C)-H]<sup>-</sup>, 1500.5 (41) [M<sub>Pn=13</sub>(1.<sup>81</sup>Br/1.<sup>13</sup>C)-H]<sup>-</sup>, 1582.6 (70) [M<sub>Pn=14</sub>(1.<sup>79</sup>Br/<sup>12</sup>C)-H]<sup>-</sup>, 1583.5 (56) [M<sub>Pn=14</sub>(1.<sup>79</sup>Br/1.<sup>13</sup>C)-H]<sup>-</sup>, 1584.5 (73) [M<sub>Pn=14</sub>(1.<sup>81</sup>Br/<sup>12</sup>C)-H]<sup>-</sup>, 1585.5 (36) [M<sub>Pn=14</sub>(1.<sup>81</sup>Br/1.<sup>13</sup>C)-H]<sup>-</sup>, 1667.5 (59) [M<sub>Pn=15</sub>(1.<sup>79</sup>Br/<sup>12</sup>C)-H]<sup>-</sup>, 1668.5 (44) [M<sub>Pn=15</sub>(1.<sup>79</sup>Br/1.<sup>13</sup>C)-H]<sup>-</sup>, 1669.5 (59) [M<sub>Pn=15</sub>(1.<sup>81</sup>Br/<sup>12</sup>C)-H]<sup>-</sup>, 1670.6 (39) [M<sub>Pn=15</sub>(1.<sup>81</sup>Br/1.<sup>13</sup>C)-H]<sup>-</sup>, 1752.6 (38) [M<sub>Pn=16</sub>(1.<sup>79</sup>Br/<sup>12</sup>C)-H]<sup>-</sup>, 1753.6 (26) [M<sub>Pn=16</sub>(1.<sup>79</sup>Br/1.<sup>13</sup>C)-H]<sup>-</sup>, 1754.5 (41) [M<sub>Pn=16</sub>(1.<sup>81</sup>Br/<sup>12</sup>C)-H]<sup>-</sup>, 1755.7 (15) [M<sub>Pn=16</sub>(1.<sup>81</sup>Br/1.<sup>13</sup>C)-H]<sup>-</sup>.

IR (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3395 (H<sub>2</sub>O), 2923/2851 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>), 1732 (CO-Ester), 1612 (CO-Amid), 1485/1415/1361 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>, C-N), 1244, 1013, 861.

mit Amin-terminierten Kettenenden: **PMeOxa-(OH)Amin\_1**



Die Synthese erfolgt analog der Vorschrift des PMeOxa mit reaktiven, kationischen Endgruppen (S. 147). Nach Entnahme einiger Tropfen abgekühlter Reaktionslösung unter Argon zur Charakterisierung der lebenden, kationischen Endgruppen gibt man 0.09 g (0.10 mL, 0.86 mmol) 2-(Isopropylamino)-ethanol hinzu, rührt nach schnellem Aufheizen auf 100 °C 5 min und kühlt den Kolben anschließend mit flüssigem Stickstoff rasch ab. Es wird mit 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> verdünnt und in Et<sub>2</sub>O gefällt. Man trocknet 2.5 h bei 30 °C im Vakuum, löst wieder in 5 mL Wasser, dialysiert gegen Wasser (MWCO 1000) und entfernt das Lösungsmittel anschließend durch Gefriertrocknung. Nach Trocknung für 6 h bei 30 °C im Vakuum erhält man **PMeOxa-(OH)Amin\_1** in 23% Ausbeute (0.09 g) als hellgelben, hygroskopischen Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 8.14/8.09 (H-7), 7.47 (H-2/8), 7.32 (H-1), 7.28 (H-3), 4.8-4.6 (H-10), 3.38 (H-18, überdeckt, WW zu H-17), 3.5-3.3 (H-11/12), 2.87 (H-15), 2.48 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, H-17), 2.14/2.02 (H-14'), 2.01 (H-14), 0.9 (H-16).

83% der Kettenenden mit Amin terminiert.

<sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 170.18/169.86 (C-13), 164.43/164.36 (C-5), 150.67 (C-4), 144.8-144.3 (C-9), 130.3/130.0 (C-7), 129.59 (C-2), 128.0 (C-6), 127.9-127.1 (C-8), 126.01 (C-1), 121.92 (C-3), 60.84/60.55 (C-18), 53.0 (C-17), 52.0/47.7 (C-10), 51.2-51.1 (C-15), 46.9-42.8 (C-11/12), 20.9 (C-14), 18.12 (C-16).

ESI-MS (50 V): *m/z* (%) = 824.6 (20) [M<sub>Pn=6</sub>+H]<sup>+</sup>, 909.5 (33) [M<sub>Pn=7</sub>+H]<sup>+</sup>, 994.7 (36) [M<sub>Pn=8</sub>+H]<sup>+</sup>, 1079.7 (52) [M<sub>Pn=9</sub>+H]<sup>+</sup>, 1164.7 [M<sub>Pn=10</sub>+H]<sup>+</sup>, 1249.7 (97) [M<sub>Pn=11</sub>+H]<sup>+</sup>, 1334.8 (100) [M<sub>Pn=12</sub>+H]<sup>+</sup>, 1419.9 (91) [M<sub>Pn=13</sub>+H]<sup>+</sup>, 1504.9 (76) [M<sub>Pn=14</sub>+H]<sup>+</sup>, 1589.9 (61) [M<sub>Pn=15</sub>+H]<sup>+</sup>, 1675.1 (36) [M<sub>Pn=16</sub>+H]<sup>+</sup>.

TGA: T<sub>DTG,1</sub> = 136 °C, Δm = 14%

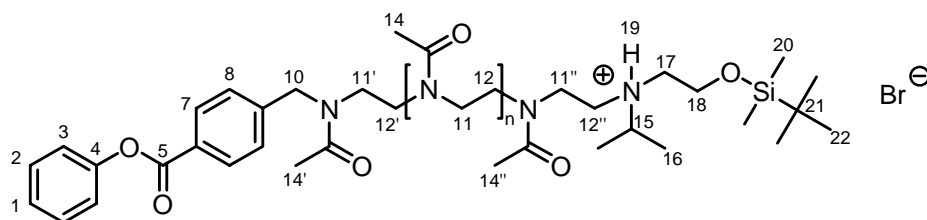
T<sub>DTG,2</sub> = 417 °C, Δm = 73%.

DSC: amorph, T<sub>g</sub> = 63 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): M<sub>n</sub> = 1 500 (±500), P<sub>n</sub> = 15 (±5).

IR (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3410 (H<sub>2</sub>O, OH), 2937 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>), 1731 (CO-Ester), 1613 (CO-Amid), 1479/1415/1362 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>, C-N), 1255, 1195, 1014.

mit *O*-geschütztem Amin terminierte Kettenenden: **PMeOxa-(OSi)Amin**



Unter Argon werden 0.10 g (0.34 mmol) Benzylbromid-Initiator **1-Br** in 1.1 mL trockenem Benzonitril gelöst und 0.29 g (0.29 mL, 3.43 mmol) 2-Methyloxazolin zugegeben. Es wird 1 h bei 100 °C gerührt. Anschließend gibt man 0.22 g (1.03 mmol) **(OSi)Amin** zu, rührt weitere 22 h bei 100 °C, lässt abkühlen, verdünnt mit 5 mL CHCl<sub>3</sub>, fällt 3x aus 5 mL CHCl<sub>3</sub> in 175 mL Et<sub>2</sub>O aus und trocknet zwischendurch. Nach abschließender Trocknung über 40 h bei 60 °C im Vakuum wird **PMeOxa-(OSi)Amin** in 48% Ausbeute (0.23 g) als gelber, hygroskopischer Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 8.89 (br, H-19), 8.14/8.09 (H-7), 7.47 (H-2/8), 7.31 (H-1), 7.28 (H-3), 4.8-4.6 (H-10), 3.92 (H-18), 3.75 (H-15), 3.63 (H-11''), 3.3-3.5 (H-11/12), 3.30-3.23 (H-12''/17, überdeckt, WW zu H-11'' bzw. H-18), 2.14/2.02 (H-14'), 2.01 (H-14/14''), 1.29/1.27/1.25 (H-16), 0.88 (H-22), 0.09 (H-20).

<sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 170.20/169.87 (C-13), 164.43/164.35 (C-5), 150.67 (C-4), 144.9-144.4 (C-9), 130.3/130.0 (C-7), 129.58 (C-2), 127.9 (C-6), 127.9-127.1 (C-8), 126.00 (C-1), 121.90 (C-3), 57.9 (C-18), 55.6 (C-15), 51.9 (C-17), 51.7/47.8 (C-10), 49.5 (C-12''), 46.9-42.9 (C-11/12), 25.75 (C-22), 20.9 (C-14), 17.88 (C-21), 16.40/15.54/15.45 (C-16).

ESI-MS (10 eV): *m/z* (%) = 1108.8 (15) [M<sub>Pn=8</sub>]<sup>+</sup>, 1193.8 (36) [M<sub>Pn=9</sub>]<sup>+</sup>, 1278.8 (70) [M<sub>Pn=10</sub>]<sup>+</sup>, 1363.8 (91) [M<sub>Pn=11</sub>]<sup>+</sup>, 1448.9 (100) [M<sub>Pn=12</sub>]<sup>+</sup>, 1533.9 (94) [M<sub>Pn=13</sub>]<sup>+</sup>, 1619.1 (67) [M<sub>Pn=14</sub>]<sup>+</sup>, 1704.0 (52) [M<sub>Pn=15</sub>]<sup>+</sup>, 1789.1 (30) [M<sub>Pn=16</sub>]<sup>+</sup>.

TGA: T<sub>DTG,1</sub> = 253 °C, Δm = 13%  
 T<sub>DTG,2</sub> = 304 °C, Δm = 9%  
 T<sub>DTG,3</sub> = 387 °C, Δm = 67%.

DSC: amorph, T<sub>g</sub> = 67 °C.

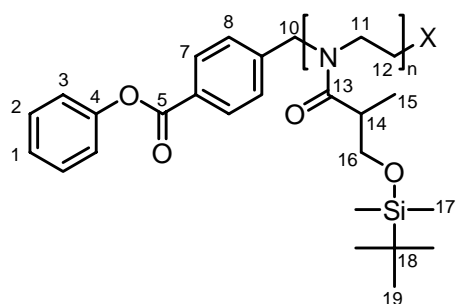
<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): M<sub>n</sub> = 1 700 (±200), P<sub>n</sub> = 16 (±2).

SEC (DMAc, MALLS): M<sub>n</sub> = 2 500, M<sub>w</sub> = 4 000, PD = 1.6

(WW mit Säulenmaterial, M<sub>n</sub> fehlerbehaftet, M<sub>w</sub> verlässlich).

IR (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3417 (H<sub>2</sub>O), 2934 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>), 1732 (CO-Ester), 1618 (CO-Amid), 1478/1414/1361 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>, <sup>t</sup>Bu, C-N), 1252 (Si-CH<sub>3</sub>), 1195, 1074 (C-O-Si), 1012, 837 (C-O-Si).

Poly(2-[(*tert*-butyl-dimethyl-silyloxy)-1-methylethyl]-oxazolin): P(OSi)Oxa



Unter Argon löst man 0.05 g (0.17 mmol) Benzylbromid-Initiator **1-Br** in 1.4 mL trockenem Benzonitril, gibt 2.09 g (8.59 mmol) *O*-geschütztes Oxazolin **(OSi)Oxa** zu und rührt 4 d bei 100 °C. Da es nicht möglich war, das Polymer auszufällen, wird das Lösungsmittel im Vakuum bei 60 °C entfernt. Die gelbe Masse wird zerkleinert, weitergetrocknet, gemörsert und abschließend 16 h bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Man erhält **P(OSi)Oxa** in 62% Ausbeute (0.99 g) als gelben, hygroskopischen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.15/8.09 (H-7), 7.40 (H-2/8), 7.25 (H-1, überlagert), 7.17 (H-3), 5.2-4.8 (H-10), 4.0-3.0 (H-11/12), 3.7-3.4 (H-16), 3.16/2.89 (H-14), 1.03 (H-15), 0.83 (H-19), 0.00 (H-17).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 175.95 (C-13), 164.7 (C-5), 150.9 (C-4), 144.1 (C-9), 130.7/130.3 (C-7), 129.41 (C-2), 128.8 (C-6), 128.2-126.4 (C-8), 125.8 (C-1), 121.62 (C-3), 66.6 (C-16), 47.1-44.5 (C-11/12), 38.5/38.2 (C-14), 25.86 (C-19), 18.18 (C-18), 14.4 (C-15), -5.52 (C-17).

TGA:  $T_{\text{DTG},1} = 430$  °C,  $\Delta m = 92\%$ .

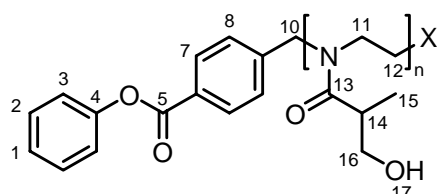
DSC: amorph,  $T_g = 43$  °C.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $M_n = 10\,000$  ( $\pm 1\,000$ ),  $P_n = 41$  ( $\pm 5$ ).

SEC (THF, RI):  $M_n = 6\,200$ ,  $M_w = 8\,500$ , PD = 1.4.

IR (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2931/2857 ( $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ ), 1740 (CO-Ester), 1641 (CO-Amid), 1463/1425 ( $\text{CH}_2$ ), 1386/1361 (*t*Bu, C-N), 1248 (Si- $\text{CH}_3$ ), 1191, 1078 (C-O-Si), 833 (C-O-Si), 775 (Si- $\text{CH}_3$ ).

Poly(2-[1-(hydroxymethyl)ethyl]-oxazolin): P(OH)Oxa



Man löst 0.1 g **P(OSi)Oxa** in 5 mL THF, kühlt auf 0 °C ab und gibt zügig eine auf ebenfalls 0 °C abgekühlte 9%-ige Lösung aus Trifluoressigsäure (TFA) in Wasser zu. Nachdem 30 min bei 0 °C gerührt wurde, entfernt man mittels Gefriertrocknung ein Großteil des Azeotrops TFA/Wasser. Der verbleibende Rückstand wird in Wasser gelöst und gegen Wasser dialysiert (MWCO 1000). Nach Gefriertrocknung erhält man **P(OH)Oxa** in 92% (0.05 g) als farblosen, hygroskopischen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.13/8.07 (H-7), 7.5-7.4 (H-2/8), 7.31 (H-1), 7.27 (H-3), 4.63 (H-17, H-10,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 3.6-3.3 (H-11/12, H-16), 2.97/2.81 (H-14), 0.93 (H-15).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 175.6-175.3 (C-13), 164.5 (C-5), 150.7 (C-4), 144.6 (C-9), 130.3/130.0 (C-7), 129.6 (C-2), 128.0-126.9 (C-6, C-8), 126.1 (C-1), 122.0 (C-3), 64.6 (C-16), 46.5-43.9 (C-11/12), 37.9/37.65 (C-14), 14.6/14.35 (C-15).

C-10 zu intensitätsschwach.

TGA:  $T_{\text{DTG},1} = 237\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta m = 30\%$

$T_{\text{DTG},2} = 414\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta m = 55\%$ .

DSC: amorph,  $T_g = 98\text{ }^\circ\text{C}$ .

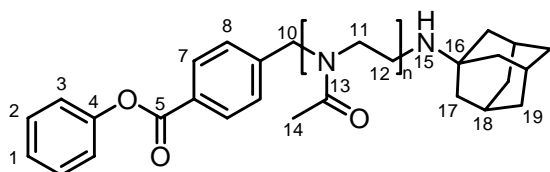
$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $M_n = 6\ 500$  ( $\pm 500$ ),  $P_n = 50$  ( $\pm 5$ ).

SEC (DMAc, MALLS):  $M_n = 10\ 000$ ,  $M_w = 18\ 000$ , PD = 1.8.

IR (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3335 (OH), 2939/2880 ( $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ ), 1682 (CO-Ester), 1610 (CO-Amid), 1476/1427/1376 ( $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ , C-N), 1175/1028 (C-O).

### 9.2.3. Adamantan-funktionalisierte Poly(2-methyloxazoline)

#### Adamantyl-terminiertes Polymethyloxazolin: PMeOxa-Ada



Unter Argon werden 0.1 g (0.34 mmol) Benzylbromid-Initiator **1-Br** in 1.1 mL trockenem Benzonitril gelöst und 0.29 g (0.29 mL, 3.44 mmol) 2-Methyloxazolin zugegeben. Nach 1.5 h Rühren bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  gibt man zur Terminierung 0.52 g (3.44 mmol) 1-Adamantylamin zu und rührt weitere 10 min bei  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . Nach Verdünnung mit etwas  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird in  $\text{Et}_2\text{O}$  gefällt. Anschließend an die Filtration mit einem Büchnertrichter und Trocknung wird erneut aus 8 mL THF in 300 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  ausgefällt, filtriert und 30 min im Vakuum getrocknet. Den erhaltenen Feststoff löst man in 5 mL Wasser und dialysiert gegen 800 mL Wasser (MWCO 1000). Nach Gefriertrocknung, Überführen mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Trocknung für 4 d bei  $30\text{ }^\circ\text{C}$  im Vakuum erhält man **PMeOxa-Ada** in 73% Ausbeute (0.33 g) als hellgelben, hygroskopischen Feststoff.  $^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.18/8.11 (H-7), 7.40 (H-2), 7.30 (H-8), 7.25 (H-1), 7.18 (H-3), 4.7-4.6 (H-10), 3.7-3.1 (H-11/12), 2.20-2.05 (H-18, überlagert), 2.11/2.08 (H-14), 1.92 (H-17), 1.7-1.6 (H-19).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 171.2/170.6 (C-13), 164.5 (C-5), 150.8 (C-4), 143.7-142.2 (C-9), 130.9-130.4 (C-7), 129.40 (C-2), 129.1 (C-6), 128.1-126.5 (C-8), 125.9 (C-1), 121.54 (C-3), 53.0-48.4 (C-10), 48.0-43.4 (C-11/12), 38.8 (C-17), 36.3-35.5 (C-19), 29.3-28.9 (C18), 21.1 (C-14).

C-16 zu intensitätsschwach.



ESI-MS (75 eV):  $m/z$  (%) = 1042.7 (7)  $[M_{P_n=8}+H]^+$ , 1127.8 (20)  $[M_{P_n=9}+H]^+$ , 1212.8 (43)  $[M_{P_n=10}+H]^+$ , 1297.8 (70)  $[M_{P_n=11}+H]^+$ , 1382.9 (83)  $[M_{P_n=12}+H]^+$ , 1467.9 (77)  $[M_{P_n=13}+H]^+$ , 1552.9 (100)  $[M_{P_n=14}+H]^+$ , 1638.0 (70)  $[M_{P_n=15}+H]^+$ , 1723.1 (47)  $[M_{P_n=16}+H]^+$ , 1808.1 (48)  $[M_{P_n=17}+H]^+$ , 1893.1 (20)  $[M_{P_n=18}+H]^+$ , 1978.3 (13)  $[M_{P_n=19}+H]^+$ .

TGA:  $T_{DTG,1} = 294$  °C,  $\Delta m = 11\%$

$T_{DTG,2} = 375$  °C,  $\Delta m = 74\%$ .

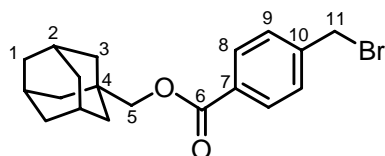
DSC: amorph,  $T_g = 72$  °C.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $M_n = 1\ 300$  ( $\pm 200$ ),  $P_n = 15$  ( $\pm 3$ ).

SEC (DMAc, MALLS):  $M_n = 1\ 700$ ,  $M_w = 4\ 000$ , PD = 2.4.

IR (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3425 (NH), 2929/2854 ( $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ ), 1732 (CO-Ester), 1622 (CO-Amid), 1478/1413/1361 ( $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ , C-N), 1255, 1196, 1073, 1015.

### Adamantyl-Initiator: Ada-Ini



Unter Argon werden 1.00 g (6.02 mmol) 1-Adamantanmethanol sowie 0.61 g (0.84 mL, 6.02 mmol) getrocknetes  $\text{Et}_3\text{N}$  in 30 mL trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vorgelegt und auf 0 °C abgekühlt. Nach Zugabe von 2.39 g (8.60 mmol) *p*-Bromomethyl-benzoylbromid wird 1 h unter Rückfluss gerührt. Abkühlen, Entfernen von Lösungsmittel sowie restlichem  $\text{Et}_3\text{N}$  im Vakuum und abschließend Säulenchromatographie an Kieselgel mit Hexan: $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Gradient 10-30%  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) liefern **Ada-Ini** in 81% Ausbeute (1.77 g, 4.87 mmol) als farblosen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.96 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 2H, H-8), 7.60 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz, 2H, H-9), 4.76 (s, 2H, H-11), 3.89 (s, 2H, H-5), 1.97 (m, 3H, H-2), 1.77 und 1.70 (AB spin system,  $^2J_{\text{HH}} = 11.9$  Hz, 6H, H-1), 1.60 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 2.4$  Hz, 6H, H-3).

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.03 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz, 2H, H-8), 7.46 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz, 2H, H-9), 4.50 (s, 2H, H-11), 3.93 (s, 2H, H-5), 2.02 (m, 3H, H-2), 1.77 und 1.70 (AB spin system,  $^2J_{\text{HH}} = 12.1$  Hz, 6H, H-1), 1.64 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 2.4$  Hz, 6H, H-3).

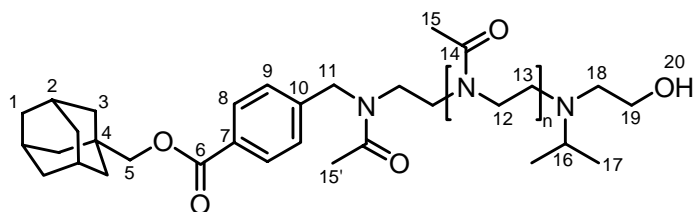
$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 166.08 (C-6), 142.50 (C-10), 130.60 (C-7), 130.05 (C-8), 129.01 (C-9), 74.37 (C-5), 39.45 (C-3), 37.00 (C-1), 33.56 (C-4), 32.25 (C-11), 28.09 (C-2).

EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 364 (3)  $[M^{+\bullet}] = [\text{C}_{19}\text{H}_{23}^{81}\text{BrO}_2]^{+\bullet}$ , 362 (3)  $[M^{+\bullet}] = [\text{C}_{19}\text{H}_{23}^{79}\text{BrO}_2]^{+\bullet}$ , 283 (19)  $[M^{+\bullet}-\text{Br}^{\bullet}]^+$ , 199 (5)  $[M^{+\bullet}-\text{AdaCH}_2\text{O}^{\bullet}]^+ = [\text{C}_8\text{H}_6^{81}\text{BrO}]^+$ , 197 (5)  $[M^{+\bullet}-\text{AdaCH}_2\text{O}^{\bullet}]^+ = [\text{C}_8\text{H}_6^{79}\text{BrO}]^+$ , 148 (56)  $[M^{+\bullet}-\text{Br}^{\bullet}-\text{Ada}^{\bullet}]^{+\bullet}$ , 135 (100)  $[\text{Ada}]^+$ , 118 (8)  $[M^{+\bullet}-\text{Br}^{\bullet}-\text{AdaCH}_2\text{O}^{\bullet}]^{+\bullet}$ , 107 (9), 93 (15), 92 (12), 91 (1)  $[\text{Ph}-\text{CH}_2]^+$ , 90 (13)  $[M^{+\bullet}-\text{Br}^{\bullet}-\text{AdaCH}_2\text{O}^{\bullet}-\text{CO}_2]^{+\bullet}$ , 79 (14)  $[\text{Br}]^+$ , 67 (5).

IR (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2894/2846 ( $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ ), 1705 (CO-Ester), 1274 (C-O), 1118, 1091 (C-Br), 853 (*p*-disubst. Aromat), 767, 700 (C-Br).

Elementaranalyse (%):  $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{BrO}_2$ , ber. C 62.82, H 6.38; gef. C 62.87, H 6.51.

Smp. 75 °C.

Adamantyl-initiiertes Polyoxazolin: Ada-PMeOxa

Unter Argon löst man 0.10 g (0.28 mmol) Benzylbromid-Initiator **Ada-Ini** in 4.3 mL trockenem Benzonitril, fügt 1.17 g (1.17 mL, 13.76 mmol) Methyloxazolin hinzu und rührt 1.5 h bei 100 °C. Anschließend gibt man 0.28 g (0.32 mL, 2.75 mmol) 2-(Isopropylamino)ethanol zu und rührt weitere 10 min bei 100 °C. Nach Abkühlen, Verdünnen mit 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und zweimaligem Ausfällen aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in Et<sub>2</sub>O wird der Niederschlag filtriert und für 16 h bei 40 °C im Vakuum getrocknet. Man löst den Feststoff in 12 mL Wasser und dialysiert gegen 800 mL Wasser (MWCO 1000). Abschließende Gefriertrocknung sowie zusätzliche Trocknung für 2 d bei 40 °C im Vakuum liefern **Ada-PMeOxa** in 74% Ausbeute (0.96 g) als gelben, hygroskopischen Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 8.0-7.9 (H-8), 7.4 (H-9), 4.7-4.6 (H-11), 4.4-4.3 (H-20), 3.88/3.87 (H-5), 3.5-3.3 (H-12/13, H-19), 2.85 (H-16), 2.44 (H-18, überlagert), 2.12 (H-15'), 2.0 (H-15), 1.94 (H-2, überlagert), 1.71 und 1.65 (AB spin system, H-1), 1.58 (H-3), 0.9 (H-17).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.1-8.0 (H-8), 7.4-7.2 (H-9), 4.7-4.6 (H-11), 3.91/3.90 (H-5), 3.6-3.3 (H-12/13, H-19), 2.9 (H-16), 2.61 (H-18), 2.25-2.05 (H-15), 2.00 (H-2), 1.75 und 1.67 (AB spin system, H-1), 1.62 (H-3), 1.02 (H-17).

<sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 171.2-170.3 (C-14), 166.1 (C-6), 130.5-129.5 (C-7, C-8), 127.9 (C-10), 126.3 (C-9), 74.5 (C-5), 53.0-48.5 (C-11), 48.5-43.2 (C-12/13), 39.41 (C-3), 36.94 (C-1), 33.51 (C-4), 28.03 (C-2), 21.1 (C-15), 18.2 (C-17).  
C-16/18/19 zu intensitätsschwach.

MALDI-TOF (20 kV): *m/z* (%) = 5341 (9) [M<sub>Pn=58</sub>+Na]<sup>+</sup>, 5256 (14) [M<sub>Pn=57</sub>+Na]<sup>+</sup>, 5171 (17) [M<sub>Pn=56</sub>+Na]<sup>+</sup>, 5086 (23) [M<sub>Pn=55</sub>+Na]<sup>+</sup>, 5001 (24) [M<sub>Pn=54</sub>+Na]<sup>+</sup>, 4916 (25) [M<sub>Pn=53</sub>+Na]<sup>+</sup>, 4831 (40) [M<sub>Pn=52</sub>+Na]<sup>+</sup>, 4746 (45) [M<sub>Pn=51</sub>+Na]<sup>+</sup>, 4661 (51) [M<sub>Pn=50</sub>+Na]<sup>+</sup>, 4576 (59) [M<sub>Pn=49</sub>+Na]<sup>+</sup>, 4491 (65) [M<sub>Pn=48</sub>+Na]<sup>+</sup>, 4406 (71) [M<sub>Pn=47</sub>+Na]<sup>+</sup>, 4321 (71) [M<sub>Pn=46</sub>+Na]<sup>+</sup>, 4236 (85) [M<sub>Pn=45</sub>+Na]<sup>+</sup>, 4151 (88) [M<sub>Pn=44</sub>+Na]<sup>+</sup>, 4065 (95) [M<sub>Pn=43</sub>+Na]<sup>+</sup>, 3980 (96) [M<sub>Pn=42</sub>+Na]<sup>+</sup>, 3896 (100) [M<sub>Pn=41</sub>+Na]<sup>+</sup>, 3811 (95) [M<sub>Pn=40</sub>+Na]<sup>+</sup>, 3726 (90) [M<sub>Pn=39</sub>+Na]<sup>+</sup>, 3641 (87) [M<sub>Pn=38</sub>+Na]<sup>+</sup>, 3556 (82) [M<sub>Pn=37</sub>+Na]<sup>+</sup>, 3471 (71) [M<sub>Pn=36</sub>+Na]<sup>+</sup>, 3386 (68) [M<sub>Pn=35</sub>+Na]<sup>+</sup>, 3301 (61) [M<sub>Pn=34</sub>+Na]<sup>+</sup>, 3216 (55) [M<sub>Pn=33</sub>+Na]<sup>+</sup>, 3131 (49) [M<sub>Pn=32</sub>+Na]<sup>+</sup>, 3046 (45) [M<sub>Pn=31</sub>+Na]<sup>+</sup>.

TGA: T<sub>DTG,1</sub> = 385 °C, Δm = 83%.

DSC: amorph, T<sub>g</sub> = 75 °C.

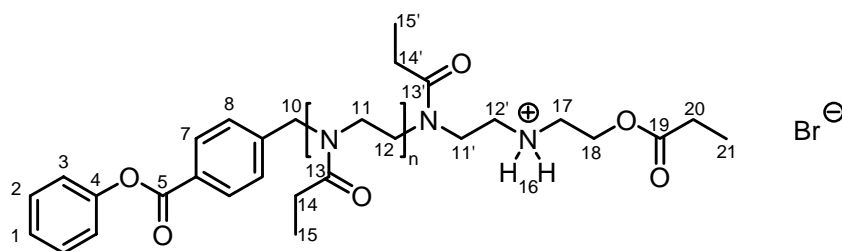
<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): M<sub>n</sub> = 4 000 (±200), P<sub>n</sub> = 42 (±2).

SEC (DMAc, MALLS): M<sub>n</sub> = 4 900, M<sub>w</sub> = 4 600, PD = 1.6.

IR (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3436 (OH), 2932 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>), 1622 (CO-Amid), 1476/1413/1360 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>, C-N), 1238 (C-O), 1011.

### 9.2.4. Lineare Poly(2-ethyloxazoline)

mit kinetisch terminierten Kettenenden: **PEtOxa 1b**



0.2 g (0.69 mmol) Benzylbromid-Initiator **1-Br** werden unter Argon in 2.1 mL trockenem Benzonitril und 0.68 g (0.69 mL, 6.87 mmol) 2-Ethyloxazolin gelöst und 1.5 h bei 110 °C gerührt. Es wird auf RT abgekühlt, mit 5 mL CHCl<sub>3</sub> verdünnt und in 200 mL Et<sub>2</sub>O ausgefällt. Nach Trocknung des Niederschlags für 1.5 h bei 60 °C im Vakuum, 1 Woche Stehen an Luft und wiederholter Trocknung bei 60 °C im Vakuum erhält man **PEtOxa\_1b** in 67% Ausbeute (0.65 g) als hellgelben, hygroskopischen Feststoff.

bei Raumtemperatur:

<sup>1</sup>H-NMR (25 °C, 500.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 8.7-8.6 (H-16), 8.13/8.09 (H-7), 7.5-7.4 (H-2/8), 7.31 (H-1), 7.27 (H-3), 4.8-4.6 (H-10), 4.27 (H-18), 3.6-3.5 (H-11'), 3.5-3.3 (H-11/12), 3.27 (H-17), 3.13 (H-12'), 2.38 (q, H-20, überlagert), 2.4-2.3 (H-14/14'), 1.05 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, H-21), 1.0-0.9 (H-15/15').

89% der Kettenenden kinetisch terminiert.

<sup>13</sup>C-NMR (25 °C, 125.8 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 174.4 (C-13'), 173.45 (C-19), 173.2-172.8 (C-13), 164.43/164.35 (C-5), 150.64 (C-4), 145.0-144.4 (C-9), 130.3/130.0 (C-7), 129.60 (C-2), 128.0-127.0 (C-8), 127.9 (C-6), 126.0 (C-1), 121.91 (C-3), 59.39 (C-18), 51.1-47.9 (C-10), 45.77 (C-17), 46.1-42.6 (C-11/12), 45.77 (C-12'), 42.1 (C-11'), 26.71 (C-20), 25.1-24.9 (C-14/14'), 9.6-9.3 (C-15/15'), 8.78 (C-21).

<sup>1</sup>H-NMR (25 °C, 500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 9.7-9.4 (H-16), 8.3-8.1 (H-7), 7.4 (H-1, H-2), 7.4-7.3 (H-8), 7.21/7.20 (H-3), 4.8-4.6 (H-10), 4.46 (H-18), 3.9 (H-11'), 3.6-3.4 (H-11/12), 3.36 (H-12', H-17), 2.5-2.3 (H-14/14', H-20), 1.2 (H-15/15', H-21).

<sup>13</sup>C-NMR (25 °C, 125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 176.5 (C-19), 174.9-173.6 (C-13/13'), 164.5-164.1 (C-5), 150.5 (C-4), 143.8-142.2 (C-9), 130.7-130.1 (C-7), 129.15 (C-2), 129.0-128.6 (C-6), 127.8-126.1 (C-8), 125.7-125.6 (C-1), 121.3 (C-3), 58.85 (C-18), 52.1-48.7 (C-10), 47.1 (C-12', C-17), 47.2-43.3 (C-11/12), 44.8 (C-11', überlagert), 26.98 (C-20), 26.2-25.6 (C-14/14'), 9.2-9.0 (C-15/15'), 8.48 (C-21).

bei 95 °C:

<sup>1</sup>H-NMR (95 °C, 500.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 8.6 (H-16), 8.10 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, H-7), 7.5-7.4 (H-2/8), 7.31 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, H-1), 7.27 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, H-3), 4.70 (s, H-10), 4.33 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.4 Hz, H-18), 3.7-3.6 (m, H-11'), 3.5-3.4 (H-11/12), 3.29 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.4 Hz, H-17), 3.18 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, H-12'), 2.39 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, H-20), 2.4-2.3 (H-14/14'), 1.10 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, H-21), 1.1-1.0 (H-15/15').

ESI-MS (-75 V):  $m/z$  (%) = 1099.3 (15)  $[M_{Pn=7}(1^{79}\text{Br}/^{12}\text{C})-2\text{H}]^-$ , 1100.3 (10)  $[M_{Pn=7}(1^{79}\text{Br}/1^{13}\text{C})-2\text{H}]^-$ , 1101.3 (13)  $[M_{Pn=7}(1^{81}\text{Br}/^{12}\text{C})-2\text{H}]^-$ , 1102.2 (7)  $M_{Pn=7}(1^{81}\text{Br}/1^{13}\text{C})-2\text{H}]^-$ , 1198.4 (23)  $[M_{Pn=8}(1^{79}\text{Br}/^{12}\text{C})-2\text{H}]^-$ , 1199.4 (17)  $[M_{Pn=8}(1^{79}\text{Br}/1^{13}\text{C})-2\text{H}]^-$ , 1200.4 (42)  $[M_{Pn=8}(1^{81}\text{Br}/^{12}\text{C})-2\text{H}]^-$ , 1201.5 (16)  $[M_{Pn=8}(1^{81}\text{Br}/1^{13}\text{C})-2\text{H}]^-$ , 1297.5 (55)  $[M_{Pn=9}(1^{79}\text{Br}/^{12}\text{C})-2\text{H}]^-$ , 1298.5 (42)  $[M_{Pn=9}(1^{79}\text{Br}/1^{13}\text{C})-2\text{H}]^-$ , 1299.5 (65)  $[M_{Pn=9}(1^{81}\text{Br}/^{12}\text{C})-2\text{H}]^-$ , 1300.5 (33)  $[M_{Pn=9}(1^{81}\text{Br}/1^{13}\text{C})-2\text{H}]^-$ , 1396.5 (100)  $[M_{Pn=10}(1^{79}\text{Br}/^{12}\text{C})-2\text{H}]^-$ , 1397.5 (74)  $M_{Pn=10}(1^{79}\text{Br}/1^{13}\text{C})-2\text{H}]^-$ , 1398.5 (87)  $[M_{Pn=10}(1^{81}\text{Br}/^{12}\text{C})-2\text{H}]^-$ , 1399.5 (45)  $[M_{Pn=10}(1^{81}\text{Br}/1^{13}\text{C})-2\text{H}]^-$ , 1495.5 (97)  $[M_{Pn=11}(1^{79}\text{Br}/^{12}\text{C})-2\text{H}]^-$ , 1496.6 (76)  $[M_{Pn=11}(1^{79}\text{Br}/1^{13}\text{C})-2\text{H}]^-$ , 1497.5 (89)  $[M_{Pn=11}(1^{81}\text{Br}/^{12}\text{C})-2\text{H}]^-$ , 1498.6 (46)  $[M_{Pn=11}(1^{81}\text{Br}/1^{13}\text{C})-2\text{H}]^-$ , 1594.6 (73)  $[M_{Pn=12}(1^{79}\text{Br}/^{12}\text{C})-2\text{H}]^-$ , 1595.7 (48)  $[M_{Pn=12}(1^{79}\text{Br}/1^{13}\text{C})-2\text{H}]^-$ , 1596.6 (52)  $[M_{Pn=12}(1^{81}\text{Br}/^{12}\text{C})-2\text{H}]^-$ , 1597.6 (27)  $[M_{Pn=12}(1^{81}\text{Br}/1^{13}\text{C})-2\text{H}]^-$ , 1693.7 (42)  $[M_{Pn=13}(1^{79}\text{Br}/^{12}\text{C})-2\text{H}]^-$ , 1694.7 (39)  $[M_{Pn=13}(1^{79}\text{Br}/1^{13}\text{C})-2\text{H}]^-$ , 1695.7 (39)  $[M_{Pn=13}(1^{81}\text{Br}/^{12}\text{C})-2\text{H}]^-$ , 1696.7 (25)  $[M_{Pn=13}(1^{81}\text{Br}/1^{13}\text{C})-2\text{H}]^-$ , 1792.8 (29)  $[M_{Pn=14}(1^{79}\text{Br}/^{12}\text{C})-2\text{H}]^-$ , 1793.7 (25)  $[M_{Pn=14}(1^{79}\text{Br}/1^{13}\text{C})-2\text{H}]^-$ , 1794.8 (46)  $[M_{Pn=14}(1^{81}\text{Br}/^{12}\text{C})-2\text{H}]^-$ , 1795.7 (27)  $[M_{Pn=14}(1^{81}\text{Br}/1^{13}\text{C})-2\text{H}]^-$ .

TGA:  $T_{\text{DTG},1} = 313\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta m = 14\%$

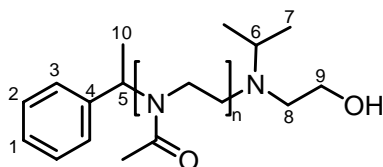
$T_{\text{DTG},2} = 370\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta m = 66\%$ .

DSC: amorph,  $T_g = 37\text{ }^\circ\text{C}$ .

IR (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3414 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 2978/2940 ( $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ ), 1732 (CO-Ester), 1623 (CO-Amid), 1469/1419/1376 ( $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ , C-N), 1266, 1193, 1065, 729.

### 9.2.5. NMR-Modellverbindungen für PVBC-Kern

#### $\alpha$ -Methylbenzylchlorid-initiiertes Polymer: **PMeOxa\_2**



Als Grundlage diente eine Synthesevorschrift mit KI als Coinitiator.<sup>[141]</sup>

Unter Argon vereint man 0.20 g (1.42 mmol) (1-Chloroethyl)benzol, 0.47 g (2.85 mmol) getrocknetes KI, 1.82 g (1.81 mL, 21.34 mmol) 2-Methyloxazolin und 6.5 mL trockenes Benzonitril und rührt 3 h bei 100 °C. Nach Abkühlen auf RT gibt man 1.47 g (1.64 mL, 14.22 mmol) 2-(Isopropylamino)-ethanol zu, rührt nach schnellem Aufheizen 10 min bei 100 °C und kühlt die tiefrote Lösung zügig ab. Die Aufarbeitung erfolgt in gleicher Weise wie bei der vorigen Verbindung. Man erhält **PMeOxa\_2** in 55% Ausbeute (1.20 g) als gelben, hygroskopischen Feststoff.

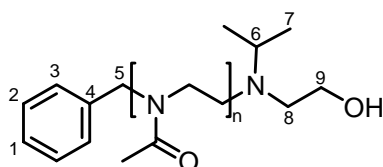
$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.41-7.23 (H-1/2/3), 5.10/5.03 (H-5), 3.7-3.3 ( $\text{NCH}_2\text{-CH}_2$ ), 3.34 (H-9, überlagert), 2.9 (H-6), 2.62 (H-8), 2.12/2.09/2.06 ( $\text{C(O)-CH}_3$ ), 1.66/1.65 (H-10), 1.02 (H-7).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 171.0-170.0 (C=O), 139.8-138.9 (C-4), 128.4/128.2 (C-2), 127.9-127.1 (C-1), 126.7/126.5/126.0 (C-3), 55.7-55.4 (C-5), 52.8-48.6 (C-6/8/9), 47.7/47.0/46.6/46.3/44.7/43.2/42.9 ( $\text{NCH}_2\text{-CH}_2$ ), 21.3-20.6 ( $\text{C(O)-CH}_3$ ), 17.9-17.2 (C-7), 17.8/16.9 (C-10).

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.39-7.26 (H-1/2/3), 5.76/5.15 (H-5), 3.5-3.2 ( $\text{NCH}_2\text{-CH}_2$ ), 3.38 (H-9, überlagert), 2.9 (H-6), 2.48 (H-8, überlagert), 2.01/2.00/1.98 ( $\text{C(O)-CH}_3$ ), 0.9 (H-7).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 170.2-169.9 (C=O), 141.5/141.1/140.7 (C-4), 128.6/128.4/127.6/127.3/127.2/126.7 (C-1/2/3), 60.8/60.5 (C-9), 55.5/51.3 (C-5), 52.9 (C-8), 51.3-51.1 (C-6), 46.9-42.8 ( $\text{NCH}_2\text{-CH}_2$ ), 20.9 ( $\text{C(O)-CH}_3$ ), 18.2-16.6 (C-10), 18.1 (C-7).

### Benzylchlorid-initiiertes Polymer: **PMeOxa 3**



Als Grundlage diene eine Synthesevorschrift mit KI als Coinitiator.<sup>[141]</sup>

Unter Argon vereint man 0.15 g (1.19 mmol) Benzylchlorid, 0.39 g (2.37 mmol) getrocknetes KI, 1.51 g (1.51 mL, 17.78 mmol) 2-Methyloxazolin und 5.5 mL trockenes Benzonitril und rührt 3 h bei 100 °C. Nach Abkühlen auf RT gibt man 1.22 g (1.36 mL, 11.85 mmol) 2-(Isopropylamino)-ethanol zu, rührt nach schnellem Aufheizen 10 min bei 100 °C und kühlt die tiefrote Lösung zügig ab. Man verdünnt mit 8 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , fällt in 400 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  aus, filtriert den Niederschlag und trocknet diesen 3 d bei 50 °C im Vakuum. Nach Auflösen in 10 mL Wasser wird gegen 900 mL Wasser dialysiert (MWCO 1000). Das Lösungsmittel wird durch Gefriertrocknung entfernt und der mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umgefüllte Feststoff 1 d bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Man erhält **PMeOxa\_3** in 60% Ausbeute (1.08 g) als gelben, hygroskopischen Feststoff.

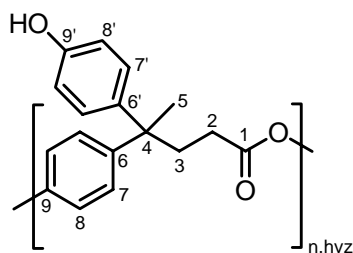
$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.28 (H-1), 7.19 (H-3), 4.63/4.56/4.52 (H-5), 3.5-3.4 ( $\text{NCH}_2\text{-CH}_2$ ), 3.34 (H-9, überlagert), 2.9 (H-6), 2.62 (H-8), 2.14/2.10/2.08 ( $\text{C(O)-CH}_3$ ), 1.02 (H-7).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 171.0-170.4 (C=O), 137.4-135.9 (C-4), 128.9/128.7 (C-2), 127.9 (C-1), 126.7/126.2 (C-3), 53.5-52.1 (C-5), 53.0-48.6 (C-8, C-9), 52.0-51.1 (C-6), 47.7/47.3/46.8/46.6/45.1/43.6/43.2 ( $\text{NCH}_2\text{-CH}_2$ ), 21.4-20.9 ( $\text{C(O)-CH}_3$ ), 18.0 (C-7).

### 9.3. Hochverzweigte Polymere und Makroinitiatoren

Zur Unterscheidung der PE-basierten Makroinitiatoren tragen solche, die später eine kationische, ringöffnende Polymerisation initiieren, in der Kurzbezeichnung die Ziffer 1 und die entsprechenden ATRP-initiiierenden Makroinitiatoren eine 2.

#### Hochverzweigter Polyester (PE): **PE-OH 4**



Für die Synthese in Lösung wurde eine publizierte Synthesevorschrift von Lederer *et al.* verwendet.<sup>[87]</sup> Analog existiert eine Vorschrift für die Polymerisation in Schmelze.<sup>[141]</sup>

Unter Argon löst man 100.0 g (349.3 mmol) 4,4-Bis(*p*-hydroxyphenyl)valeriansäure sowie 17.5 g (59.4 mmol) DPTS in 450 mL trockenem DMF, rührt 30 min bei RT und addiert anschließend 95.1 g (461.0 mmol) DCC. Nach 1 d Rühren bei RT wird der Niederschlag abfiltriert, mit DMF gewaschen und verworfen. Das Polymer wird in 4 L MeOH gefällt, abgenommen, 18 h bei 60 °C im Vakuum getrocknet und aus 300 mL THF in 4 L MeOH erneut gefällt. Man trocknet für 4 d bei 60 °C im Vakuum, mörsert den Feststoff zwischendurch und erhält so **PE-OH\_4** in 66% Ausbeute (61.8 g) als hellbraunen Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 9.22 (Ar-OH<sub>L</sub>), 9.16 (Ar-OH<sub>T</sub>), 7.2 (H-7), 7.0 (H-7', H-8), 6.7 (H-8'), 2.5-2.3 (H-2/3, überlagert), 2.04 (-CH<sub>2</sub>-COOH), 1.61 (H-5<sub>D</sub>), 1.56 (H-5<sub>L</sub>), 1.51 (H-5<sub>T</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 172.0 (C-1<sub>T</sub>), 171.9 (C-1<sub>L</sub>), 171.7 (C-1<sub>D</sub>), 155.3 (C-9'<sub>L</sub>), 155.1 (C-9'<sub>T</sub>), 148.5 (C-9<sub>D</sub>), 148.3 (C-9<sub>L</sub>), 146.7 (C-6<sub>L</sub>), 145.7 (C-6<sub>D</sub>), 139.1 (C-6'<sub>T</sub>), 138.1 (C-6'<sub>L</sub>), 128.0-127.8 (C-7/7'), 121.4 (C-8<sub>D</sub>), 121.2 (C-8<sub>L</sub>), 114.9 (C-8'<sub>L</sub>), 114.8 (C-8'<sub>T</sub>), 44.8 (C-4<sub>D</sub>), 44.4 (C-4<sub>L</sub>), 43.9 (C-4<sub>T</sub>), 36.1-35.7 (C-3), 30.0-29.8 (C-2), 27.4 (C-5<sub>T</sub>), 27.2 (C-5<sub>L</sub>), 27.0 (C-5<sub>D</sub>).

TGA:  $T_{DTG,1} = 411$  °C,  $\Delta m = 87\%$ .

DSC: amorph,  $T_g = 125$  °C.

DB<sub>Fréchet</sub> = 0.55

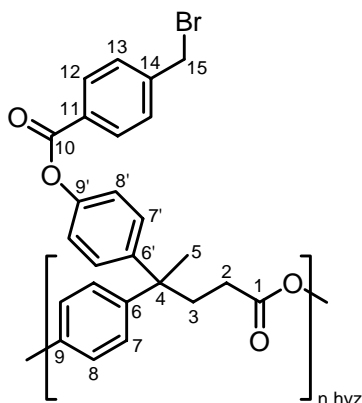
DB<sub>Frey</sub> = 0.53

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $M_n = 6\ 000$  ( $\pm 900$ ),  $P_n = 21$  ( $\pm 3$ ).

SEC (DMAc, MALLS):  $M_n = 6\ 700$ ,  $M_w = 13\ 000$ , PD = 1.9.

OH-Zahl: aus NMR: 3.36 mmol OH/g  
aus potentiometrischer Titration: 3.35 mmol OH/g.

IR (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3367 (OH), 3059 (CH<sub>ar</sub>), 2934/2875 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>), 1731 (CO), 1612, 1504 (C=C<sub>ar</sub>), 1204, 1167 (C-O-C), 1129, 1014, 828 (*p*-disubst. Aromat).



### Hochverzweigter Makroinitiator: **PE-MI1\_3**

Die Synthese erfolgte nach einer Synthesevorschrift für das *meta*-substituierte Cl-Analogon von Voit *et al.*<sup>[141]</sup> Unter Argon werden 1.2 g (4.04 mmol OH) **PE-OH\_3** in 100 mL trockenem THF vorgelegt und 0.57 g (0.79 mL, 5.68 mmol) getrocknetes Et<sub>3</sub>N zugegeben. Nach Abkühlen auf 0 °C wird unter Rühren eine ebenfalls gekühlte Lösung aus 1.65 g (5.68 mmol) *p*-Bromomethyl-benzoylbromid in 20 mL trockenem THF zugetropft und die Lösung 2.5 h bei 0 °C gerührt. Entstandenes Triethylamin hydrochlorid wird abfiltriert, mit THF gewaschen und verworfen. Noch kalt wird das Polymer in 2.4 L Wasser gefällt, abgetrennt und für

12 h bei 30 °C im Vakuum getrocknet. Es wird noch zweimal aus 20 mL THF in 500 mL Et<sub>2</sub>O gefällt, filtriert und der Niederschlag für 5 h bei 30 °C im Vakuum getrocknet sowie zwischenzeitlich gemörsert. Man erhält **PE-MI1\_3** in 56% Ausbeute (1.14 g) als farblosen Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 8.1 (H-12), 7.6 (H-13), 7.3-7.2 (H-7, H-7'/8'), 7.0 (H-8), 4.8 (H-15), 2.6-2.3 (H-2/3, überlagert), 1.6 (H-5).

<sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 171.5 (C-1), 164.0 (C-10), 148.5/148.4 (C-9, C-9'), 145.9/145.6 (C-6, C-6'), 144.0 (C-14), 130.1 (C-12), 129.7 (C-13), 128.6 (C-11), 128.1/127.9 (C-7, C-7'), 121.4-121.2 (C-8, C-8'), 44.9 (C-4), 35.6 (C-3), 32.9 (C-15), 29.8 (C-2), 26.9 (C-5).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.2 (H-12), 7.5 (H-13), 7.3-7.1 (H-7, H-7'/8'), 7.0 (H-8), 4.5 (H-15), 2.6/2.3 (H-2/3), 1.73/1.70/1.66 (H-5).

TGA: T<sub>DTG,1</sub> = 316 °C, Δm = 24%  
 T<sub>DTG,2</sub> = 424 °C, Δm = 40%  
 T<sub>DTG,3</sub> = 540 °C, Δm = 11%.

DSC: amorph, T<sub>g</sub> = 128 °C.

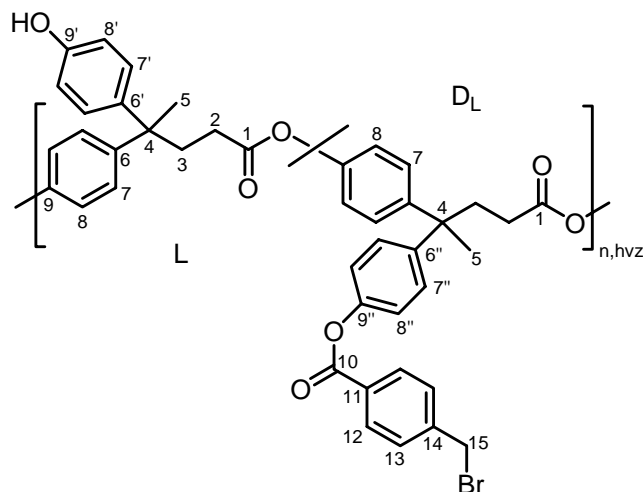
<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): M<sub>n</sub> = 11 000 (±2 000), P<sub>n</sub> = 24 (±4).

SEC (DMAc, MALLS): M<sub>n</sub> = 13 000, M<sub>w</sub> = 28 000, PD = 2.1.

Br-Zahl: aus OH-Zahl von PE-OH (Ann.: Kern unverändert): 2.15 mmol Br/g.

IR (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3040 (CH<sub>ar</sub>), 2934/2876 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>), 1732 (CO), 1610, 1502 (C=C<sub>ar</sub>), 1412, 1261 (C-O), 1204, 1167 (C-O-C), 1127, 1060 (C-O-C), 1014, 835 (*p*-disubst. Aromat), 762/696 (C-Br).

Hochverzweigter Makroinitiator mit 27% Funktionalisierungsgrad: PE-MI1\_1 (27%)



Die Synthese erfolgte analog der Vorschrift für **PE-MI1\_3**. Es wurden jedoch 26.0 g (102.18 mmol OH) **PE-OH\_4** in 1.5 L trockenem THF vorgelegt und 2.68 g (3.69 mL, 26.46 mmol) getrocknetes Et<sub>3</sub>N zugegeben. Nach Abkühlen auf 0 °C wird unter Rühren eine ebenfalls gekühlte Lösung aus 7.66 g (26.46 mmol) *p*-Bromomethyl-benzoylbromid in 250 mL trockenem THF langsam zugetropft und die Lösung 1.75 h bei 0 °C gerührt. Die Reinigung blieb unverändert. Man erhält **PE-MI1\_1 (27%)** mit 27% Initiatorfunktionen und 73% freien, phenolischen OH-Gruppen in 62% Ausbeute (19.41 g) als farblosen Feststoff.

D beinhaltet: D<sub>T</sub>... dendritische Einheit, entstanden aus terminaler Einheit von **PE-OH**  
 D<sub>L</sub>... dendritische Einheit, entstanden aus linearer Einheit von **PE-OH**  
 D... unveränderte, dendritische Einheiten von **PE-OH**  
 L beinhaltet L<sub>T</sub>... lineare Einheit, entstanden aus terminaler Einheit von **PE-OH**  
 L... unveränderte, lineare Einheiten von **PE-OH**

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.2 (H-12), 7.5 (H-13), 7.33 (H-7''), 7.23 (H-7), 7.16 (H-8''), 7.0 (H-7', H-8), 6.7 (H-8'), 4.5 (H-15), 2.6 (H-3), 2.4 (H-2), 1.73/1.69/1.66 (H-5).

<sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 172.2 (C-1<sub>L</sub>), 172.0 (C-1<sub>D</sub>), 164.4 (C-10), 154.2 (C-9'), 148.9 (C-9''), 148.7 (C-9), 145.8 (C-6''), 145.5 (C-6), 143.3 (C-14), 139.5 (C-6'), 130.5 (C-12), 129.2 (C-11), 129.1 (C-13), 128.29 (C-7''), 128.2 (C-7'), 128.13 (C-7), 121.20/121.17 (C-8''), 121.05 (C-8), 114.9 (C-8'), 45.29/45.22/45.15 (C-4<sub>D</sub>), 44.80/44.74 (C-4<sub>L</sub>), 36.2 (C-3), 31.99 (C-15), 30.2 (C-2), 27.7 (C-5).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 9.22 (OH<sub>L</sub>), 9.16 (OH<sub>T</sub>), 8.1 (H-12), 7.6 (H-13), 7.2 (H-7, H-7''/8''), 7.0 (H-7', H-8), 6.7 (H-8'), 4.8 (H-15), 2.6-2.3 (H-2/3), 2.02 (-CH<sub>2</sub>-COOH), 1.7-1.5 (H-5).

<sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 171.8/171.6 (C-1), 164.1 (C-10), 155.4/155.1 (C-9'), 148.6-148.3 (C-9, C-9''), 147.0-145.7 (C-6, C-6''), 139.12/138.1 (C-6'), 130.2 (C-12), 129.8 (C-13), 128.7 (C-11), 128.2-127.8 (C-7, C-7', C-7''), 121.4 (C-8, C-8''), 115.0/114.8 (C-8'), 45.0/44.4 (C-4), 35.9/35.7 (C-3), 33.0 (C-15), 29.9 (C-2), 27.2/27.0 (C-5).

TGA: T<sub>DTG,1</sub> = 288 °C, Δm = 21%



$T_{DTG,2} = 418 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta m = 41\%$ .

DSC: amorph,  $T_g = 134 \text{ }^\circ\text{C}$ .

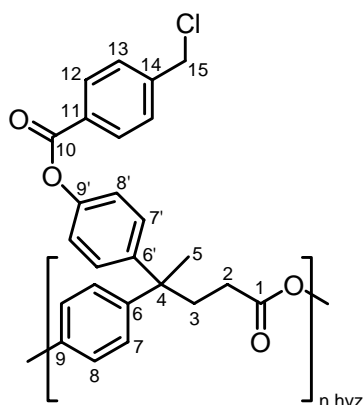
$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $M_n = 6\ 800 (\pm 1\ 000)$ ,  $P_n = 21 (\pm 3)$ .

SEC (DMAc, MALLS):  $M_n = 9\ 000$ ,  $M_w = 21\ 500$ , PD = 2.4.

Br-Zahl: aus OH-Zahl von PE-OH (Ann.: Kern unverändert): 0.89 mmol Br/g.

IR (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3442 (OH), 3038 ( $\text{CH}_{ar}$ ), 2968/2934/2874 ( $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ ), 1738 (CO), 1611, 1505 ( $\text{C}=\text{C}_{ar}$ ), 1413, 1378, 1261 (C-O), 1208, 1170 (C-O-C), 1130, 1063 (C-O-C), 1015, 834 ( $p$ -disubst. Aromat), 764/699 (C-Br).

### Hochverzweigter Makroinitiator mit Benzylchlorid-Initiatorfunktionen



Die Synthese erfolgte nach einer Synthesevorschrift für das *meta*-substituierte Analogon von Voit *et al.*<sup>[141]</sup> Unter Argon löst man 3.00 g (10.05 mmol OH) **PE-OH\_1** in 25 mL trockenem THF, kühlt auf  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ , addiert 1.12 g (1.54 mL, 1.10 mmol) getrocknetes  $\text{Et}_3\text{N}$  und gibt portionsweise 2.09 g (11.06 mmol) *p*-Chloromethyl-benzoylchlorid hinzu. Nach 40 min Rühren bei  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  und, nach Erwärmen, 3 h Rühren bei RT wird das Rohprodukt direkt in 600 mL Wasser gefällt. Man filtriert den Niederschlag, löst erneut in 40 mL THF und fällt in 600 mL Wasser. Der Niederschlag wird filtriert, 40 h bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  im Vakuum getrocknet und zwischendurch gemörsert. Man erhält das Produkt in 89% Ausbeute (4.18 g) als farblosen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.2 (H-12), 7.5 (H-13), 7.3-7.1 (H-7, H-7'/8'), 7.0 (H-8), 4.8 (H-15), 2.6 (H-3), 2.4 (H-2), 1.73/1.70/1.66 (H-5).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 172.0 (C-1), 164.5 (C-10), 149.0 (C-9'), 148.8 (C-9), 145.9 (C-6'), 145.6 (C-6), 143.0 (C-14), 130.5 (C-12), 129.5 (C-11), 128.6 (C-13), 128.4 (C-7'), 128.2 (C-7), 121.30/121.26 (C-8'), 121.14/121.11 (C-8), 45.44/45.37/45.30 (C-4), 45.25 (C-15), 36.3 (C-3), 30.4 (C-2), 27.8 (C-5).

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 12.99 (-COOH), 8.1 (H-12), 7.6 (H-13), 7.3-7.2 (H-7, H-7'/8'), 7.0 (H-8), 4.8 (H-15), 2.5-2.3 (H-2/3, überlagert), 1.7-1.6 (H-5).

TGA:  $T_{DTG,1} = 245 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta m = 6\%$

$T_{DTG,2} = 355 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta m = 13\%$

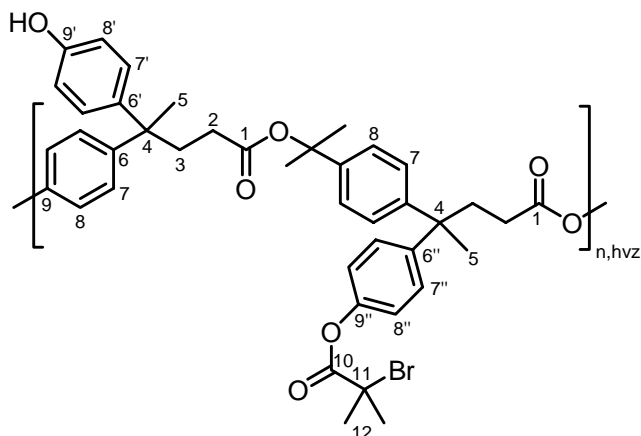
$T_{DTG,3} = 445 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta m = 44\%$ .

DSC: amorph,  $T_g = 102 \text{ }^\circ\text{C}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $M_n = 9\ 000 (\pm 1\ 200)$ ,  $P_n = 21 (\pm 3)$ .

SEC (DMAc, MALLS):  $M_n = 10\ 500$ ,  $M_w = 20\ 600$ , PD = 2.0.

IR (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3039 ( $\text{CH}_{ar}$ ), 2969/2935 ( $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ ), 1738 (CO), 1612, 1504 ( $\text{C}=\text{C}_{ar}$ ), 1412 ( $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ ), 1266 (C-O), 1209, 1171 (C-O-C), 1131, 1063 (C-O-C), 1015, 837 ( $p$ -disubst. Aromat), 709 (C-Cl).

**Hochverzweigter Makroinitiator: PE-MI2\_1 (85%)**

Unter Argon werden 7.00 g (23.73 mmol OH) **PE-OH\_4** sowie 3.17 g (4.37 mL, 31.32 mmol) getrocknetes Et<sub>3</sub>N in 300 mL trockenem THF gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Nach Zugabe einer vorgekühlten Lösung aus 7.20 g (31.32 mmol) 2-Bromoisobutyrylbromid in 100 mL trockenem THF wird 2 h bei 0 °C gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit THF gewaschen und verworfen. Das Polymer wird zügig in 3 L Wasser gefällt, abgenommen und 16 h bei 40 °C im Vakuum getrocknet. Erneutes Ausfällen

aus 50 mL THF in 1 L Et<sub>2</sub>O, Filtration, Trocknung des Feststoffes für 16 h bei 40 °C im Vakuum sowie zwischenzeitliches Mörsern liefern **PE-MI2\_1 (85%)** mit 85% Initiatorfunktionen und 15% freien, phenolischen OH-Gruppen in 55% Ausbeute (6.27 g) als farblosen Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7.25 (H-7''), 7.20 (H-7), 7.08 (H-8'), 7.06 (H-7', überlagert), 6.97 (H-8), 6.72 (H-8'), 2.55 (H-3), 2.35 (H-2), 2.06 (H-12), 1.66 (H-5).

<sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 172.2 (C-1<sub>L</sub>), 172.0 (C-1<sub>D</sub>), 170.14 (C-10), 154.1 (C-9'), 148.9 (C-9''), 148.8 (C-9), 146.0 (C-6''), 145.6 (C-6), 139.7 (C-6'), 128.3 (C-7', C-7''), 128.1 (C-7), 121.1 (C-8), 120.6 (C-8''), 115.0 (C-8'), 55.3 (C-11), 45.38/45.31/45.24 (C-4<sub>D</sub>), 44.93/44.86 (C-4<sub>L</sub>), 44.45 (C-4<sub>T</sub>), 36.2 (C-3), 30.56 (C-12), 30.3 (C-2), 27.8 (C-5).

TGA: T<sub>DTG,1</sub> = 290 °C, Δm = 22%

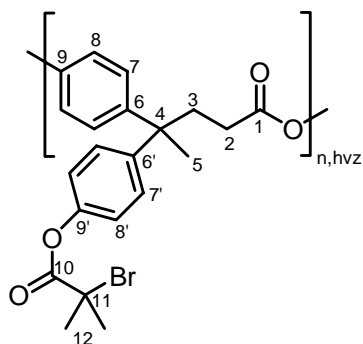
T<sub>DTG,2</sub> = 430 °C, Δm = 59%.

DSC: amorph, T<sub>g</sub> = 131 °C.

Eine Molmasse konnte aufgrund zu hoher Polymerisationsgrade nicht aus dem NMR-Spektrum bestimmt werden.

SEC (DMAc, MALLS): M<sub>n</sub> = 12 500, M<sub>w</sub> = 20 500, PD = 1.6.

IR (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3479 (OH), 3041 (CH<sub>ar</sub>), 2974/2935/2877 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>), 1748 (CO), 1503 (C=C<sub>ar</sub>), 1462, 1372, 1265 (C-O), 1207, 1168 (C-O-C), 1131, 1099, 1064 (C-O-C), 1014, 813 (p-disubst. Aromat).

**Hochverzweigter Makroinitiator: PE-MI2\_3**

17.00 g (62.73 mmol OH) **PE-OH\_5** und 10.35 g (14.25 mL, 102.2 mmol) getrocknetes Et<sub>3</sub>N werden unter Argon in 0.7 L trockenem THF vorgelegt und auf 5 °C gekühlt. 23.51 g (12.64 mL, 102.2 mmol) 2-Bromoisobutyrylbromid lässt man unter heftigem Rühren an der Kolbenwand einlaufen, so dass die Temperatur 12 °C nicht übersteigt. Es wird noch 1 h bei RT gerührt. Anschließend wird der Niederschlag entfernt und das Rohprodukt in 4 L Wasser gefällt. Der klebrige Niederschlag wird abgenommen, 18 h bei 40 °C im Vakuum getrocknet und

aus 150 mL in 3 L Et<sub>2</sub>O erneut gefällt. Man dekantiert, füllt den an der Wand befindlichen

Niederschlag mit THF um, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, trocknet 28 h bei 60 °C und mörsert zwischenzeitlich. **PE-MI2\_3** wird in 87% Ausbeute (22.98 g) als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.27 (H-7'), 7.21 (H-7), 7.09 (H-8'), 6.99 (H-8), 2.55 (H-3), 2.35 (H-2), 2.05 (H-12), 1.69 (H-5<sub>T</sub>), 1.67 (H-5<sub>L</sub>), 1.65 (H-5<sub>D</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 171.95 (C-1<sub>D</sub>), 171.90 (C-1<sub>L</sub>), 171.85 (C-1<sub>T</sub>), 170.05 (C-10), 148.92/148.88 (C-9'), 148.76/148.73 (C-9), 145.95 (C-6'), 145.53 (C-6), 128.30/128.27 (C-7'), 128.1 (C-7), 121.06/121.02 (C-8), 120.62/120.58 (C-8'), 55.3 (C-11), 45.34 (C-4<sub>T</sub>), 45.28 (C-4<sub>L</sub>), 45.21 (C-4<sub>D</sub>), 36.2 (C-3), 30.52 (C-12), 30.3 (C-2), 27.7 (C-5).

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.28 (H-7'), 7.20 (H-7), 7.11 (H-8'), 7.01 (H-8), 2.5 (H-3), 2.3 (H-2), 2.01 (H-12), 1.63 (H-5).

TGA:  $T_{\text{DTG},1} = 295$  °C,  $\Delta m = 24\%$   
 $T_{\text{DTG},2} = 431$  °C,  $\Delta m = 56\%$ .

DSC: amorph,  $T_g = 138$  °C.

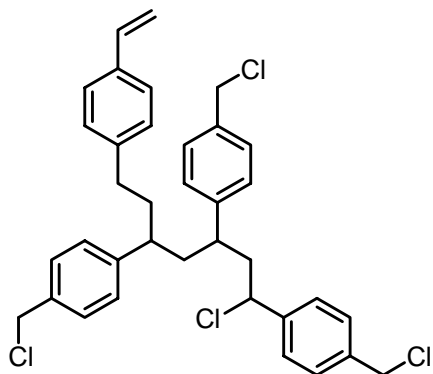
Eine Molmasse konnte aufgrund zu hoher Polymerisationsgrade nicht NMR-spektroskopisch bestimmt werden.

SEC (DMAc, MALLS):  $M_n = 18\ 000$ ,  $M_w = 30\ 500$ , PD = 1.7.

Br-Zahl: aus OH-Zahl von PE-OH (Ann.: Kern unverändert): 2.37 mmol Br/g.

IR (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2975/2931 ( $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ ), 1748 (CO), 1503 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$ ), 1463, 1371, 1264 (C-O), 1209, 1168 (C-O-C), 1136, 1100, 1062 (C-O-C), 1014, 811 (*p*-disubst. Aromat).

#### Hochverzweigtes Poly(vinylbenzylchlorid): PVBC 1



Die Synthese erfolgte wie publiziert.<sup>[177, 195]</sup> 10.83 g (70.96 mmol) *p*-Chloromethylstyrol, 1.11 g (7.10 mmol) bpy sowie 25 mL trockenes Chlorbenzol werden vorgelegt und 6x entgast. Nachdem 0.35 g (3.55 mmol) CuCl im Gegenstrom zugegeben wurden entgast man so oft, bis keine Blasen mehr entweichen. Die braune Lösung wird 5 h bei 115 °C gerührt und danach auf RT abgekühlt. Nach Zugabe von 60 mL THF rührt man solange unter Luftstrom, bis sich die gesamte Lösung grün gefärbt hat. Über neutralem Aluminiumoxid wird Cu(II) mit THF abgetrennt. Die Lösung wird im Vakuum auf 45 mL eingengt und das Rohprodukt in 1.1 L MeOH gefällt. Daraufhin filtriert man den Niederschlag, löst wieder in 60 mL THF auf, fällt erneut in 1.25 L MeOH, filtriert und trocknet abschließend 34 h bei 40 °C im Vakuum um **PVBC\_1** in 48% Ausbeute (5.24 g) als farblosen Feststoff zu erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.4-6.9 (Ar-H), 6.7 (ArCH=CH<sub>2</sub>), 5.70/5.21 (ArCH=CH<sub>2</sub>), 4.8-4.4 (-CHCl-), 4.6 (-CH<sub>2</sub>Cl), 3.0-1.7 (CH<sub>2</sub>, CH).

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.2-6.8 (Ar-H, -ArCH=CH<sub>2</sub>), 5.64/5.09 (-ArCH=CH<sub>2</sub>), 4.8-4.5 (-CHCl-), 4.18/4.03 (-CH<sub>2</sub>Cl), 3.1/2.8-1.6 (CH<sub>2</sub>, CH).

TGA:  $T_{DTG,1} = 220\text{ °C}$ ,  $\Delta m = 23\%$   
 $T_{DTG,2} = 446\text{ °C}$ ,  $\Delta m = 44\%$ .  
 DSC: amorph,  $T_g = 67\text{ °C}$ .

$DB_{Fréchet} = 0.46$   
 $DB_{Frey} = 0.50$

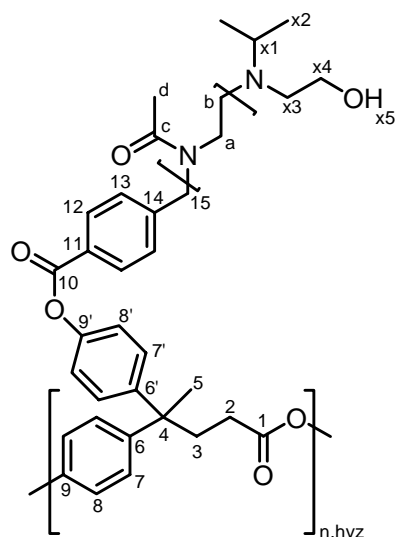
$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$  bzw.  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $M_n = 3\ 200 (\pm 400)$ ,  $P_n = 21 (\pm 3)$ .  
 SEC (DMAc, MALLS):  $M_n = 4\ 000$ ,  $M_w = 9\ 500$ ,  $PD = 2.4$ .

Cl-Zahl: aus  $^1\text{H-NMR}$  (Ann.: keine Eliminierung):  $6.55\text{ mmol Cl/g}$ .

IR (ATR):  $\nu (\text{cm}^{-1}) = 3014 (\text{CH}_{ar})$ ,  $2922/2855 (\text{CH}_2/\text{CH})$ ,  $1511 (\text{C}=\text{C}_{ar})$ ,  $1442/1420 (\text{CH}_2/\text{CH})$ ,  $1265, 823$  (*p*-disubst. Aromat),  $674 (\text{C-Cl})$ .

## 9.4. Hyperstern-Polymere mit POxa-Armen

### Hyperstern: Amin-terminiert, PE-Kern/PMeOxa-Arme: **PE-g-(PMeOxa-(OH)Amin) 1**



Unter Argon legt man 0.10 g (0.19 mmol Br) **PE-MI1\_5** in 40 mL trockenem Benzonitril vor, gibt 1.64 g (1.63 mL, 19.30 mmol) 2-Methyloxazolin zu und rührt 6 h bei  $100\text{ °C}$ . Zur Terminierung werden 0.20 g (0.22 mL, 1.93 mmol) 2-(iso-Propylamino)-ethanol zugefügt und weitere 10 min gerührt. Nach Abkühlen des Kolbens mit flüssigem Stickstoff wird in 700 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  gefällt, der Niederschlag abfiltriert, 14 h bei  $40\text{ °C}$  im Vakuum getrocknet, erneut aus 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in 200 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  gefällt, filtriert und 8 h bei  $40\text{ °C}$  im Vakuum getrocknet. Abschließend wird in 10 mL Wasser und etwas THF gelöst und gegen 600 mL Wasser dialysiert (MWCO 1000). Nach Entfernung des Wassers durch Gefrier-trocknung erhält man **PE-g-(PMeOxa-(OH)Amin)\_1** in 54% Ausbeute (0.65 g) als hellgelben, hygroskopischen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.11/8.05 (H-12), 7.44 (H-13), 7.31 (H-7'), 7.22 (H-7, H-8'), 7.03 (H-8), 4.7-4.6 (H-15), 3.5-3.3 (H-a/b), 2.86 (H-x1), 2.6-2.3 (H-2/3, überlagert), 2.1-1.9 (H-d), 1.65 (H-5), 0.93/0.92 (H-x2).

Übrige Signale der Terminierungseinheit vollständig überlagert.

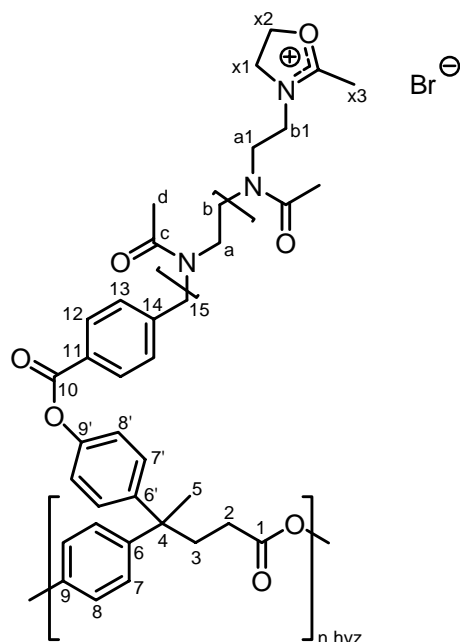
$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 171.6 (C-1), 170.2/169.9 (C-c), 164.3 (C-10), 148.6 (C-9, C-9'), 145.8 (C-6, C-6'), 144.4 (C-14), 130.0 (C-12), 127.9 (C-7, C-7'), 127.0 (C-11, C-13), 121.5 (C-8, C-8'), 51.2 (C-15), 46.9-42.8 (C-a/b, C-4), 35.7 (C-3), 30.0 (C-2), 27.0 (C-5), 20.9 (C-d), 18.1 (C-x2).

TGA:  $T_{DTG,1} = 373\text{ °C}$ ,  $\Delta m = 86\%$ .  
 DSC: amorph,  $T_g = 71\text{ °C}$ .

$P_n$  pro Arm ( $^1\text{H-NMR}$ , Ann.:  $DB = 50\%$ ):  $P_n(\text{PMeOxa}) = 65 (\pm 5)$ .  
 SEC (DMAc, MALLS):  $M_n = 9\ 000$ ,  $M_w = 31\ 500$ ,  $PD = 3.5$ .

IR (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3409 (OH), 2939 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>), 1736 (CO-Ester), 1612 (CO-Amid), 1479/1414/1362 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>, C-N), 1241 (C-O), 1207, 1171 (C-O-C), 1012 (C-OH).

**Hyperstern: unterschiedlich terminiert, PE-Kern/PMeOxa-Arme: PE-g-PMeOxa\_1**



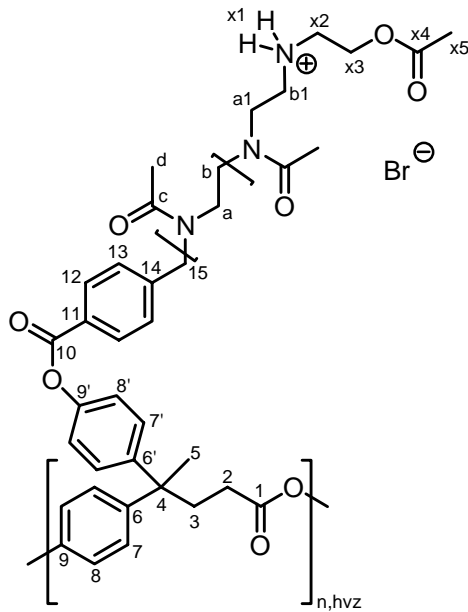
Unter Argon löst man 0.20 g (0.43 mmol Br) **PE-MI1\_3** in 15 mL trockenem Benzonitril, gibt 0.37 g (0.36 mL, 4.30 mmol) 2-Methyloxazolin zu und rührt unter isochoren Bedingungen 20 min bei 150 °C in der Mikrowelle. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird 2x aus je 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in 300 mL Et<sub>2</sub>O gefällt, der Niederschlag abfiltriert und abschließend 16 h bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Man erhält Hypersterne **PE-g-PMeOxa\_1** aus PE-Kernen mit reaktiven, kationischen Kettenenden in 91% Ausbeute (0.52 g) als hellgelben, hygroskopischen Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 8.11/8.05 (H-12), 7.44 (H-13), 7.32 (H-7'), 7.23 (H-7, H-8'), 7.05 (H-8), 4.85 (H-x2), 4.7-4.6 (H-15), 4.18 (H-x1), 3.85 (H-b1), 3.59 (H-a1), 3.5-3.3 (H-a/b), 2.6-2.3 (H-2/3, überlagert), 2.42 (H-x3), 2.1-2.0 (H-d), 1.65 (H-5).

TGA:  $T_{DTG,1} = 250$  °C,  $\Delta m = 9\%$   
 $T_{DTG,2} = 381$  °C,  $\Delta m = 73\%$ .

DSC: amorph,  $T_g = 87$  °C.

IR (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2935 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>), 1737 (CO-Ester), 1629 (CO-Amid), 1476/1414/1363 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>, C-N), 1239 (C-O), 1206, 1170 (C-O-C), 1063 (C-O-C), 1013.



Löst man 0.10 g der erhaltenen Hypersterne **PE-g-PMeOxa\_1** mit reaktiven, kationischen Kettenenden in 11 mL DMSO:Wasser (10:1) und rührt 68 h bei 50 °C, erhält man nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum, Ausfällen aus 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in 500 mL Et<sub>2</sub>O, Filtration und Trocknung des Niederschlags für 1 d bei 40 °C im Vakuum schließlich Hypersterne mit kinetisch terminierten Kettenenden **PE-g-PMeOxa\_2** in 50% Ausbeute (0.05 g) als hellgelben, hygroskopischen Feststoff.

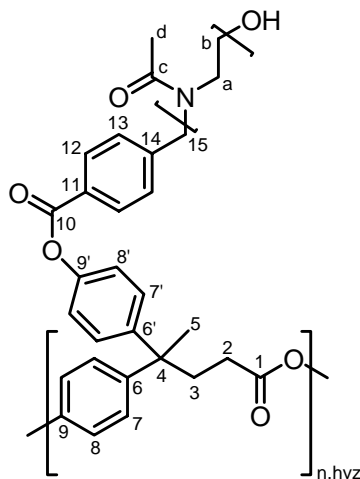
<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 8.5 (H-x1), 8.11/8.05 (H-12), 7.43 (H-13), 7.32 (H-7'), 7.22 (H-7, H-8'), 7.05 (H-8), 4.7-4.6 (H-15), 4.24 (H-x3), 3.54 (H-a1), 3.5-3.3 (H-a/b), 3.26 (H-x2), 3.12 (H-b1), 2.6-2.3 (H-2/3, überlagert), 2.1-2.0 (H-d, H-x5), 1.66 (H-5).

TGA: T<sub>DTG,1</sub> = 255 °C, Δm = 7%  
T<sub>DTG,2</sub> = 379 °C, Δm = 66%.

DSC: amorph, T<sub>g</sub> = 83 °C.

IR (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 2934 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>), 1735 (CO-Ester), 1624 (CO-Amid), 1477/1413/1362 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>, C-N), 1239 (C-O), 1205, 1169 (C-O-C), 1063 (C-O-C), 1013.

#### Hyperstern: OH-terminiert, PE-Kern/PMeOxa-Arme: **PE-g-(PMeOxa-OH)**



Unter Argon löst man 0.05 g (0.11 mmol Br) **PE-MI1\_4** in 21 mL trockenem Benzonitril, gibt 0.95 g (0.95 mL, 11.18 mmol) 2-Methyloxazolin zu und rührt 1.5 h bei 150 °C in der Mikrowelle. Zur Terminierung wird auf RT abgekühlt und, nach Zugabe von 0.27 mL einer Lösung von 2 g KOH in 71 mL MeOH und 1 mL Wasser, 15 min bei RT gerührt. Das Polymer wird in 700 mL Et<sub>2</sub>O gefällt, abfiltriert, 1.5 h bei 40 °C im Vakuum getrocknet, aus 20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in 700 mL Et<sub>2</sub>O erneut ausgefällt, abfiltriert und abschließend 3 d bei 40 °C im Vakuum getrocknet. Man erhält **PE-g-(PMeOxa-OH)** in 91% Ausbeute (0.91 g) als hellgelben Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 8.11/8.05 (H-12), 7.44 (H-13), 7.4-7.1 (H-7, H-7'/8'), 7.0 (H-8), 4.8-4.6 (H-15), 3.5-3.3 (H-a/b), 2.5-2.3 (H-2/3, überlagert), 2.1-1.9 (H-d), 1.6 (H-5).

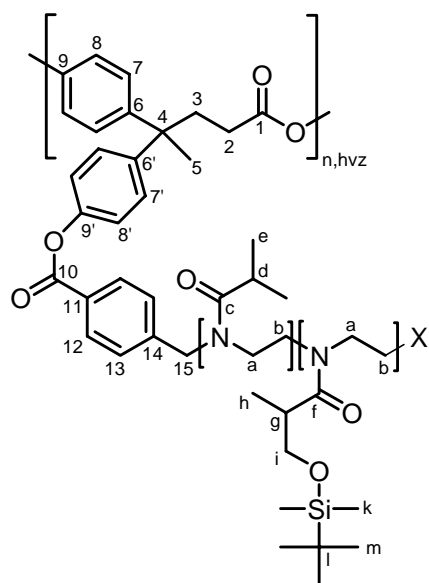
TGA: T<sub>DTG,1</sub> = 373 °C, Δm = 88%.

DSC: amorph, T<sub>g</sub> = 84 °C.

Polymerisationsgrade wurden aufgrund der großen Armlängen nicht mittels NMR-Spektroskopie bestimmt.

IR (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3449 (OH), 2936 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>), 1734 (CO-Ester), 1623 (CO-Amid), 1477/1413/1361 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>, C-N), 1238 (C-O), 1206, 1011 (C-OH).

Hyperstern: PE-Kern und P<sup>i</sup>PrOxa-b-P(OSi)Oxa-Arme: PE-g-P<sup>i</sup>PrOxa-b-(OSi)Oxa 1



Unter Argon legt man 0.15 g (0.34 mmol Br) **PE-MI1\_2** sowie 0.39 g (3.41 mmol) 2-<sup>i</sup>Propyloxazolin in 11 mL trockenem Benzonitril vor, rührt 45 min bei 150 °C in der Mikrowelle, gibt daraufhin 0.41 g (1.70 mmol) **(OSi)Oxa** zu und rührt 29 h bei 100 °C im Ölbad. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, löst man den Rückstand in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und fällt in 200 mL Et<sub>2</sub>O aus. Man dekantiert, trocknet den Feststoff 22 h bei 40 °C im Vakuum, mörsert zwischendurch und erhält so **PE-g-P<sup>i</sup>PrOxa-b-(OSi)Oxa\_1** in 34% Ausbeute (0.33 g) als hellgelben, hygroskopischen Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 8.10/8.05 (H-12), 7.39 (H-13), 7.31 (H-7'), 7.20 (H-7, H-8'), 7.03 (H-8), 4.8-4.6 (H-15), 3.67-3.50 (H-i, überlagert), 3.5-3.3 (H-a/b), 3.2/3.06-2.92 (H-g, überlagert), 2.85/2.66 (H-d), 2.5-2.3 (H-2/3, überlagert), 1.65 (H-5), 0.96 (H-e, H-h), 0.81 (H-m), -0.03 (H-k).

<sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 176.6/176.2 (C-c), 175.0-173.7 (C-f), 171.6 (C-1), 164.3 (C-10), 148.6 (C-9, C-9'), 145.8 (C-6, C-6'), 144.6 (C-14), 130.2/130.0 (C-12), 128.0-126.7 (C-7, C-7', C-11, C-13), 121.4 (C-8, C-8'), 66.2 (C-i), 53.4-50.5 (C-15), 46.1-42.9 (C-a/b, C-4), 37.6 (C-g), 35.8 (C-3), 29.9 (C-2, überlagert), 29.1/29.0 (C-d), 27.0 (C-5), 25.7 (C-m), 19.8/19.6 (C-e), 17.8 (C-l), 14.2 (C-h), -5.6 (C-k).

TGA: T<sub>DTG,1</sub> = 265 °C,  $\Delta m$  = 13%  
 T<sub>DTG,2</sub> = 388 °C,  $\Delta m$  = 47%  
 T<sub>DTG,3</sub> = 412 °C,  $\Delta m$  = 33%.

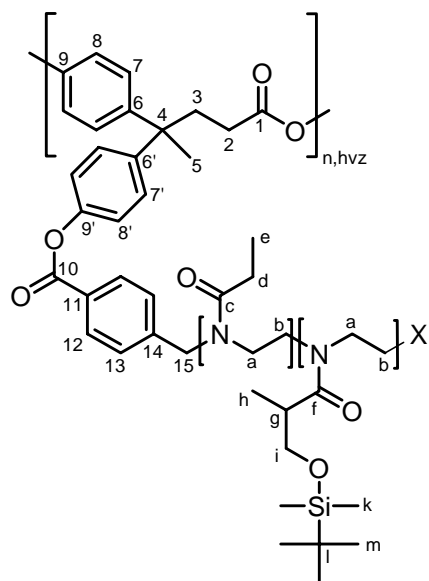
DSC: amorph, T<sub>g</sub> = 66 °C.

P<sub>n</sub> pro Arm (<sup>1</sup>H-NMR, Ann.: DB = 50%): P<sub>n</sub>(P<sup>i</sup>PrOxa) = 10 (±2)  
 P<sub>n</sub>(P(OSi)Oxa) = 1.5 (±0.3).

SEC (DMAc, MALLS): M<sub>n</sub> = 390 000, M<sub>w</sub> = 680 000, PD = 1.7.

IR (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2967/2932/2872 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>), 1735 (CO-Ester), 1634 (CO-Amid), 1504 (C=C<sub>ar</sub>), 1472/1421/1380 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>, C-N), 1362 (<sup>t</sup>Bu), 1250 (C-O, Si-CH<sub>3</sub>), 1202, 1156 (C-O-C), 1084 (C-O-C, C-O-Si), 1014, 836 (*p*-disubst. Aromat), 778/748 (Si-CH<sub>3</sub>).

Hyperstern: PE-Kern und P(EtOxa-*b*-(OSi)Oxa)-Arme: **PE-*g*-P(EtOxa-*b*-(OSi)Oxa) 1**



Unter Argon legt man 0.19 g (0.43 mmol Br) **PE-MI1\_2** sowie 0.85 g (0.87 mL, 8.60 mmol) 2-Ethylloxazolin in 15 mL trockenem Benzonitril vor, rührt 1.25 h bei 150 °C in der Mikrowelle, gibt daraufhin 0.52 g (2.15 mmol) **(OSi)Oxa** zu und rührt 19 h bei 100 °C im Ölbad. Es wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und in 600 mL Et<sub>2</sub>O ausgefällt. Man filtriert das Polymer ab, trocknet 21 h bei 40 °C im Vakuum, mörsert zwischendurch und erhält so **PE-*g*-P(EtOxa-*b*-(OSi)Oxa) 1** in 51% Ausbeute (0.98 g) als hellgelben, hygroskopischen Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 8.09/8.04 (H-12), 7.41 (H-13), 7.31 (H-7'), 7.21 (H-7, H-8'), 7.03 (H-8), 4.7-4.6 (H-15), 3.63-3.50 (H-i, überlagert), 3.5-3.3 (H-a/b), 3.2/3.06-2.92 (H-g, überlagert), 2.5-2.3 (H-2/3, überlagert), 2.27 (H-d), 1.65 (H-5), 0.94 (H-e, H-h), 0.81 (H-m), -0.02 (H-k).

<sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 175.0-174.3 (C-f), 173.2/172.9 (C-c), 171.6 (C-1), 164.3 (C-10), 148.7 (C-9, C-9'), 145.8 (C-6, C-6'), 145.0/144.4 (C-14), 130.3/130.0 (C-12), 128.1-126.9 (C-7, C-7', C-11, C-13), 121.4 (C-8, C-8'), 66.1 (C-i), 53.3-50.6 (C-15), 46.0-42.9 (C-a/b, C-4), 37.5 (C-g), 35.8 (C-3), 29.9 (C-2), 27.1 (C-5), 25.7 (C-m), 25.0 (C-d), 17.9 (C-l), 14.2 (C-h), 9.4/9.3 (C-e), -5.6 (C-k).

TGA: T<sub>DTG,1</sub> = 258 °C, Δm = 9%

T<sub>DTG,2</sub> = 388 °C, Δm = 82%.

DSC: amorph, T<sub>g</sub> = 61 °C.

P<sub>n</sub> pro Arm (<sup>1</sup>H-NMR, Ann.: DB = 50%): P<sub>n</sub>(PEtOxa) = 30 (±8)

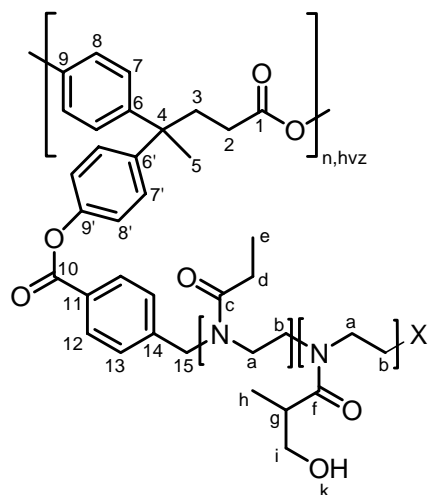
P<sub>n</sub>(P(OSi)Oxa) = 2 (±0.5).

SEC (DMAc, MALLS): M<sub>n</sub> = 450 000, M<sub>w</sub> = 1 320 000, PD = 2.9.

IR (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 2937/2881 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>), 1735 (CO-Ester), 1631 (CO-Amid), 1504 (C=C<sub>ar</sub>), 1465/1418/1374 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>, <sup>t</sup>Bu, C-N), 1249 (C-O, Si-CH<sub>3</sub>), 1200, 1170 (C-O-C), 1061 (C-O-C, C-O-Si), 1014, 836 (*p*-disubst. Aromat), 815 (C-O-Si), 779 (Si-CH<sub>3</sub>).



**Hyperstern: PE-Kern und P(EtOxa-*b*-(OH)Oxa)-Arme: PE-*g*-P(EtOxa-*b*-(OH)Oxa) 1**



Es werden 0.1 g **PE-*g*-P(EtOxa-*b*-(OSi)Oxa)<sub>1</sub>** in 2 Tropfen CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gequollen, mit 5 mL THF gelöst, auf -8 °C abgekühlt und eine Lösung aus 0.5 mL Trifluoressigsäure (TFA) in 5 mL Wasser, ebenfalls gekühlt, an der Wandung zugegeben. Unter Rühren lässt man über 20 min auf RT erwärmen und entfernt anschließend das Azeotrop TFA-Wasser durch Gefriertrocknung. Aufgrund der Unlöslichkeit in Wasser konnte nicht dialysiert werden. Nach Ausfällen aus 2 Tropfen CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 5 mL THF in Wasser und Filtration wird der verbleibende Rückstand 1 d bei 40 °C im Vakuum getrocknet und zwischendurch gemörsert. Man erhält **PE-*g*-P(EtOxa-*b*-(OH)Oxa)<sub>1</sub>** in 72% (0.07 g) als farblosen, hygroskopischen Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 8.11/8.05 (H-12), 7.41 (H-13), 7.31 (H-7'), 7.21 (H-7, H-8'), 7.05 (H-8), 4.6 (H-15, H-k), 3.8-3.1 (H-a/b, H-g/i), 2.6-2.2 (H-2/3, überlagert), 2.28 (H-d), 1.69 (H-5), 0.9 (H-e, H-h).

TGA: T<sub>DTG,1</sub> = 226 °C, Δm = 6%  
T<sub>DTG,2</sub> = 387 °C, Δm = 65%.

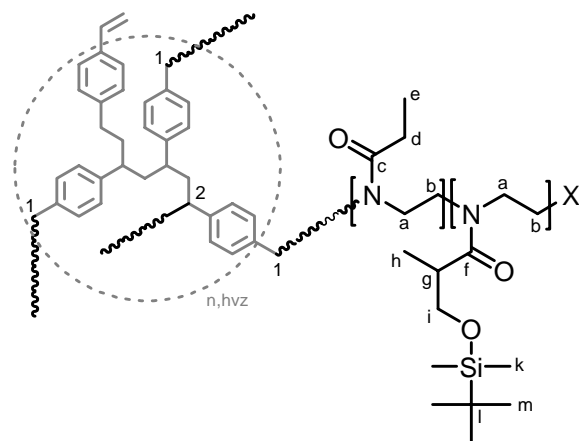
DSC: amorph, T<sub>g</sub> = 58 °C.

P<sub>n</sub> pro Arm (<sup>1</sup>H-NMR, Ann.: DB = 50%): P<sub>n</sub>(PEtOxa+P(OH)Oxa) = 31 (±7).

SEC (DMAc, MALLS): M<sub>n</sub> = 360 000, M<sub>w</sub> = 1 350 000, PD = 3.8.

IR (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3406 (OH), 2980/2942 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>), 1737 (CO-Ester), 1620 (CO-Amid), 1468/1420/1376 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>, C-N), 1267 (C-O), 1197, 1169 (C-O-C), 1134, 1061 (C-O-C), 1014, 811, 800.

**Hyperstern: PVBC-Kern und P(EtOxa-*b*-(OSi)Oxa)-Arme: PVBC-PEtOxa/13%(OSi)Oxa**



Als Grundlage diene eine Synthesevorschrift für Benzylchloride als Initiatoren mit KI als Co-initiator.<sup>[141]</sup> Unter Argon legt man 1.30 g (8.52 mmol Cl) **PVBC<sub>2</sub>** und 2.83 g (17.04 mmol) getrocknetes KI in 100 mL trockenem Benzonitril vor, fügt 12.67 g (14.20 mL, 127.77 mmol)

2-Ethylloxazolin hinzu und rührt 1 h bei 150 °C in der Mikrowelle. Anschließend gibt man unter Argon-Gegenstrom 8.29 g (34.07 mmol) **(OSi)Oxa** hinzu und rührt 2 d bei 100 °C im Ölbad. Man entfernt das Lösungsmittel im Ölpumpen-Vakuum bei 45 °C, löst den Rückstand in 120 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und filtriert. Das Polymer wird aus der klaren Lösung in 2 L Et<sub>2</sub>O gefällt, durch langsames Abdekantieren und Filtration abgetrennt, 4 d bei 40 °C im Vakuum getrocknet sowie zwischendurch gemörsert. Man erhält **PVBC-PEtOxa/13%(OSi)Oxa** in 78% Ausbeute (17.13 g) als farblosen Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 7.4-6.9 (Ar-*H*<sub>Kern</sub>), 6.4 (C=CH<sub>HCl</sub>-Eliminierung), 5.2 (H-2), 4.7-4.5 (H-1), 3.63-3.50 (H-i, überlagert), 3.5-3.3 (H-a/b, H-g), 3.1-1.6 (CH<sub>2</sub><sub>Kern</sub>, CH<sub>Kern</sub>), 2.3 (H-d), 1.0 (H-e, H-h), 0.84 (H-m<sub>loseSG</sub>), 0.82 (H-m), 0.01 (H-k), -0.04 (H-k<sub>loseSG</sub>).

H-1 und H-2 wurden über niedermolekulare Modellverbindungen identifiziert.

Eine Charakterisierung mittels <sup>13</sup>C-NMR war nicht möglich, da sich die Schutzgruppen schon nach wenigen Minuten in deuterierten Lösungsmitteln abspalteten.

TGA: T<sub>DTG,1</sub> = 387 °C, Δm = 77%.

DSC: amorph, T<sub>g</sub> = 50 °C.

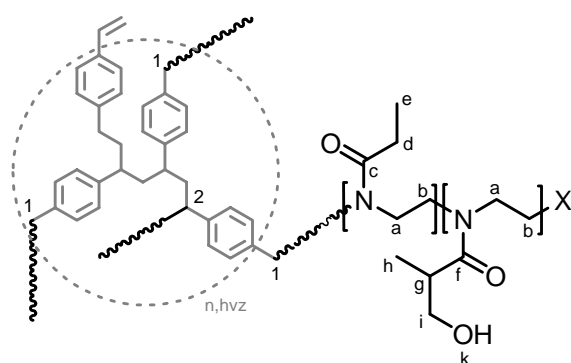
P<sub>n</sub> pro Arm (<sup>1</sup>H-NMR, Ann.: keine Eliminierung): P<sub>n</sub>(PEtOxa) = 21 (±4)

P<sub>n</sub>(P(OSi)Oxa) = 3 (±1).

SEC (DMAc, MALLS): M<sub>n</sub> = 32 500, M<sub>w</sub> = 184 000, PD = 5.7.

IR (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3395 (H<sub>2</sub>O), 2977/2938/2882 (CH/CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>), 1621 (CO-Amid), 1468/1419/1374 (CH/CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>, C-N), 1243 (C-O), 1193, 1060 (C-O-Si), 876, 834 (*p*-disubst. Aromat), 814 (C-O-Si), 768 (Si-CH<sub>3</sub>).

Hyperstern: PVBC-Kern und P(EtOxa-*b*-(OH)Oxa)-Arme: **PVBC-PEtOxa/13%(OH)Oxa**



Es werden 16.5 g **PVBC-PEtOxa/13%(OSi)Oxa** in einigen Tropfen THF gequollen, mit 50 mL Wasser gelöst und auf -8 °C abgekühlt. Man gibt eine Lösung aus 5 mL Trifluoressigsäure (TFA) in 50 mL Wasser an der Wandung zu, rührt 20 min bei -8 °C und entfernt anschließend das Azeotrop TFA-Wasser durch Gefriertrocknung sowie restliches Wasser bei 40 °C im Ölpumpen-Vakuum. Man trocknet das Polymer 3 d bei 40 °C im Vakuum, löst wieder in 100 mL THF und etwas EtOH auf und fällt zügig in 2 L Et<sub>2</sub>O aus. Nach 16 h Trocknung des abfiltrierten Polymers bei 50 °C im Vakuum wird dieses mit einer Polyethersulfon-Membran (MWCO 5000) in Wasser ultrafiltriert. Man entfernt das Lösungsmittel und trocknet im Vakuum und erhält schließlich **PVBC-PEtOxa/13%(OH)Oxa** in 46% Ausbeute (7.53 g) als farblosen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.4-6.9 ( $\text{Ar-}H_{\text{Kern}}$ ), 6.4 ( $\text{C=CH}_{\text{HCl-Eliminierung}}$ ), 5.2 (H-2), 4.7-4.4 (H-1), 3.63-3.50 (H-i, überlagert), 3.6-3.2 (H-a/b), 3.1-1.6 ( $\text{CH}_{2,\text{Kern}}$ ,  $\text{CH}_{\text{Kern}}$ ), 2.96/2.82 (H-g), 2.3 (H-d), 1.0 (H-e, H-h).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 175.6 (C-f), 173.2/173.0 (C-c), 128.7-126.2 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 64.5 (C-i), 46.1-42.9 (C-a/b), 37.6 (C-g), 25.0 (C-d), 14.4 (C-h), 9.5 (C-e).

CH und  $\text{CH}_2$  des hochverzweigten Kerns durch Signale der Polyoxazolin-Hauptkette überlagert.

TGA:  $T_{\text{DTG},1} = 211\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta m = 9\%$   
 $T_{\text{DTG},2} = 369\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta m = 76\%$ .

DSC: amorph,  $T_g = 62\text{ }^\circ\text{C}$ .

Polymerisationsgrade der einzelnen Copolymere konnten aufgrund starker Überlappung der Signale nicht mittels NMR-Spektroskopie bestimmt werden.

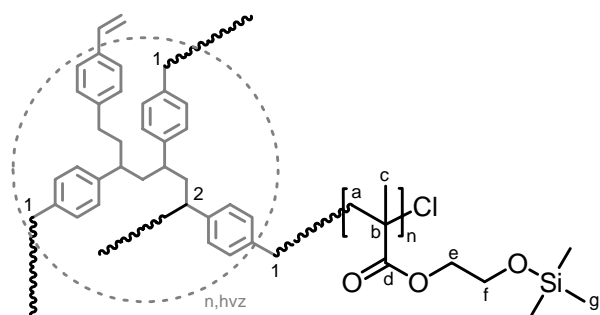
$P_n$  pro Arm ( $^1\text{H-NMR}$ , Ann.: DB = 50%):  $P_n(\text{PEtOxa}+\text{P(OH)Oxa}) = 18 (\pm 4)$ .

SEC (DMAc, MALLS):  $M_n = 31\ 000$ ,  $M_w = 160\ 000$ , PD = 5.2.

IR (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3395 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 2977/2939/2880 ( $\text{CH/CH}_2/\text{CH}_3$ ), 1625 (CO-Amid), 1467/1419/1374 ( $\text{CH/CH}_2/\text{CH}_3$ , C-N), 1236 (C-O), 1195, 1059.

## 9.5. Hyperstern-Polymere mit PAlkMA-Armen

Hyperstern: PVBC-Kern und P(HEMA-TMS)-Arme: PVBC-*g*-P(HEMA-TMS)



Als Grundlage diene eine Veröffentlichung von Matyjaszewski *et al.*<sup>[187]</sup>

Unter Argon wird zu 0.05 g (0.33 mmol Cl) **PVBC\_2**, 0.10 g (0.66 mmol) bpy und 0.03 g (0.33 mmol) trockenem CuCl eine entgaste Lösung aus 1.33 g (1.43 mL, 6.55 mmol) **HEMA-TMS** in 3 mL MEK:PrOH (7:3) hinzugefügt. Es wird mehrfach sorgfältig entgast und anschließend 18.5 h bei 50 °C gerührt. Man verdünnt mit etwas  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und THF, rührt solange unter Luftstrom, bis die komplette Lösung grün gefärbt ist und trennt das oxidierte Cu(II)-Salz durch Filtration mit neutralem Aluminiumoxid und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ab. Zur Ultrafiltration wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 30 mL abs. EtOH gelöst und mit einer Polyethersulfon-Membran (MWCO 5000) in abs. EtOH ultrafiltriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels und Trocknung für 15 h bei 40 °C im Vakuum erhält man **PVBC-*g*-P(HEMA-TMS)** in 61% Ausbeute (0.73 g) als farblosen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.4-6.8 ( $\text{Ar-}H_{\text{Kern}}$ ), 4.0 (H-e), 3.8 (H-f), 3.1-1.6 ( $\text{CH}_{2,\text{Kern}}$ ,  $\text{CH}_{\text{Kern}}$ , überlagert), 2.0-1.4 (H-a), 1.3-0.9 (H-c), 0.14 (H-g).

H-1/2 zu intensitätsschwach.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 177.6/177.2/176.4 (C-d), 128.9-127 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 65.8/65.7 (C-e), 60.0/59.9 (C-f), 54.7-52.6 (C-a), 45.7/45.2/44.8 (C-b), 20.8-16.8 (C-c), -0.5 (C-g).  $\text{CH}_{2,\text{Kern}}$ ,  $\text{CH}_{\text{Kern}}$  sowie  $\text{C}_{\text{qu,Kern}}$  zu intensitätsschwach.

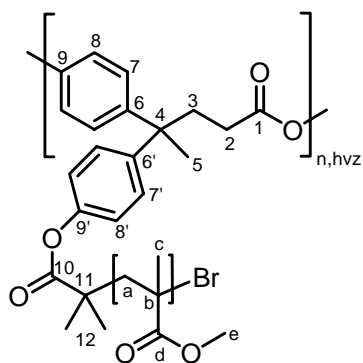
TGA:  $T_{\text{DTG},1} = 364\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta m = 89\%$ .  
DSC: amorph,  $T_g = 24\text{ }^\circ\text{C}$ .

Der Polymerisationsgrad des P(HEMA-TMS) konnte mittels NMR-Spektroskopie nicht bestimmt werden.

SEC (DMAc, MALLS):  $M_n = 157\ 000$ ,  $M_w = 545\ 000$ , PD = 3.5.

IR (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3442 (OH), 2956 ( $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ ), 1723 (CO), 1481/1448 ( $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ ), 1391, 1247 (C-O), 1154/1097 (C-O-C), 954, 834 (*p*-disubst. Aromat), 747 (C-Br).

### Hyperstern: PE-Kern und PMeMethAc-Arme: PE-PMMA/0%HEMA



Die Synthese erfolgte in Anlehnung an Matyjaszewski *et al.*<sup>[187]</sup> 5.77 g (6.16 mL, 57.60 mmol) MMA und 50 mL MEK:<sup>i</sup>PrOH (7:3) wurden mehrfach entgast und unter Argon zu einer Feststoffmischung aus 0.80 g (1.92 mmol Br) **PE-MI2\_2**, 0.60 g (3.84 mmol) bpy sowie 0.19 g (1.92 mmol) trockenem CuCl gegeben. Diese Lösung wird mehrfach sorgfältig entgast bevor sie für 22.5 h bei 50 °C gerührt wird. Nach Verdünnung mit THF wird solange unter Luftstrom gerührt, bis sich die komplette Lösung grün verfärbt hat. Mit THF werden durch Filtration über neutrales Aluminiumoxid das Cu(II), und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum, entfernt. Danach wird 2x aus 50 mL

THF in 1 L Wasser ausgefällt, 75 min gerührt und erst dann das Polymer durch Filtration abgetrennt. Nach Trocknung für 1 d bei 40 °C im Vakuum erhält man **PE-PMMA/0%HEMA** in 72% Ausbeute (4.52 g) als farblosen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.3-7.2 (H-7, H-7'), 7.0 (H-8, H-8'), 3.7-3.5 (H-e), 2.6-2.3 (H-2/3, überlagert), 1.9-1.4 (H-a), 1.60 (H-5, überlagert), 1.25 (H-12, überlagert), 1.1-0.7 (H-c).

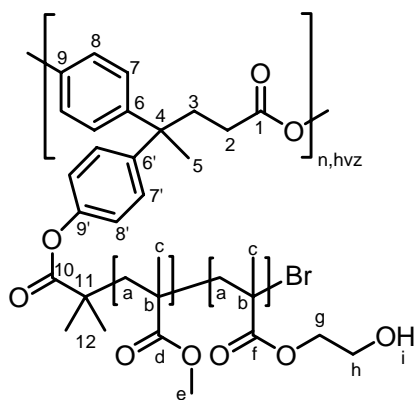
$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 177.3/177.1/176.2/175.5 (C-d), 171.4 (C-1), 148.6 (C-9, C-9'), 145.8 (C-6, C-6'), 127.9 (C-7, C-7'), 121.1 (C-8, C-8'), 53.8-51.2 (C-a), 51.7 (C-e), 44.9/44.3/44.0 (C-4, C-b), 41.4 (C-11), 29.4 (C-2, C-12), 27.0 (C-5), 20.8/18.5/16.3 (C-c). C-3/10/11 zu intensitätsschwach.

TGA:  $T_{\text{DTG},1} = 416\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta m = 86\%$ .  
DSC: amorph,  $T_g = 121\text{ }^\circ\text{C}$ .

$P_n$  pro Arm ( $^1\text{H-NMR}$ , Ann.: DB = 50%):  $P_n(\text{PMMA}) = 35 (\pm 7)$ .  
SEC (DMAc, MALLS):  $M_n = 285\ 000$ ,  $M_w = 980\ 000$ , PD = 3.4.

IR (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2992/2949 ( $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ ), 1723 (CO), 1484/1434 ( $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ ), 1387, 1239 (C-O), 1190, 1142 (C-O-C), 1061, 986, 840 (*p*-disubst. Aromat), 750 (C-Br).

**Hyperstern: PE-Kern und P(MMA-*b*-HEMA)-Arme: PE-PMMA/26%HEMA**



Die Synthese erfolgte in Anlehnung an Matyjaszewski *et al.*<sup>[187]</sup> 4.42 g (4.72 mL, 44.16 mmol) MMA und 50 mL MEK:*i*PrOH (7:3) wurden 2x entgast und unter Argon zu einer Feststoffmischung aus 0.80 g (1.92 mmol Br) **PE-MI2\_2**, 0.60 g (3.84 mmol) bpy sowie 0.19 g (1.92 mmol) trockenem CuCl gegeben. Die Lösung wird mehrfach sorgfältig entgast bevor sie für 22.5 h bei 50 °C gerührt wird. Zur Polymerisation des zweiten Methacrylatblocks gibt man 3.88 g (4.19 mL, 19.20 mmol) entgastetes **HEMA-TMS** zur Reaktionslösung und rührt weitere 24 h bei 50 °C. Nach Verdünnung mit THF wird solange unter

Luftstrom gerührt, bis sich die komplette Lösung grün färbt. Mit THF wird durch Filtration über neutrales Aluminiumoxid Cu(II) abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zur Schutzgruppenabspaltung löst man in 50 mL abs. EtOH, addiert tropfenweise 20 mL 0.1 N HCl, rührt 10 min bei RT, fällt nach Einengen auf 40 mL in 1 L einer 6%-igen wässrigen NaCl-Lösung, rührt noch 1.25 h und filtriert das Polymer ab. Nach Trocknung bei 40 °C im Vakuum wird der Feststoff in 20 mL EtOH:THF (1:1) gelöst und erneut in 500 mL Wasser ausgefällt. Nach 30 min Rühren wird das Produkt abfiltriert, mit Wasser gewaschen und 28 h bei 40 °C im Vakuum getrocknet. Man erhält **PE-PMMA/26%HEMA** in 85% Ausbeute (5.95 g) als farblosen Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.4-7.15 (H-7, H-7'), 7.15-6.98 (H-8, H-8'), 4.78 (H-i), 3.91 (H-g), 3.5 (H-e, H-h), 2.5 (H-3), 2.3 (H-2), 2.2-1.4 (H-a), 1.60 (H-5), 1.26 (H-12), 1.2-0.6 (H-c).

<sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 177.4/177.1/176.2/175.6 (C-d, C-f), 171.4 (C-1), 148.6 (C-9, C-9'), 145.8 (C-6, C-6'), 128.0 (C-7, C-7'), 121.1 (C-8, C-8'), 66.3 (C-g), 58.6/58.5 (C-h), 55-51 (C-a), 51.7 (C-e), 45.2-43.8 (C-4, C-b), 36.0 (C-3), 29.4 (C-2, C-12), 27.0 (C-5), 20.9/18.5/16.3 (C-c).

C-10 und C-11 zu intensitätsschwach.

TGA:  $T_{DTG,1} = 336$  °C,  $\Delta m = 8\%$   
 $T_{DTG,2} = 408$  °C,  $\Delta m = 78\%$ .

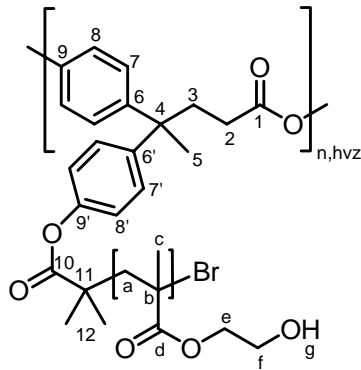
DSC: amorph,  $T_g = 118$  °C.

$P_n$  pro Arm (<sup>1</sup>H-NMR, Ann.: DB = 50%):  $P_n(\text{PMMA}) = 26 (\pm 4)$   
 $P_n(\text{PHEMA}) = 9 (\pm 2)$ .

SEC (DMAc, MALLS):  $M_n = 350\ 000$ ,  $M_w = 1\ 130\ 000$ , PD = 3.3.

IR (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3439 (OH), 2991/2950 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>), 1721 (CO), 1484/1435 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>), 1387, 1241 (C-O), 1143 (C-O-C), 1070, 986, 841 (*p*-disubst. Aromat), 750 (C-Br).

### Hyperstern: PE-Kern und PHEMA-Arme: **PE-100%HEMA**



Unter Argon wird zu 0.20 g (0.48 mmol Br) **PE-MI2\_2**, 0.15 g (0.96 mmol) bpy und 0.05 g (0.48 mmol) trockenem CuCl eine vorher entgaste Lösung aus 2.43 g (2.62 mL, 12.00 mmol) **HEMA-TMS** in MEK:PrOH (7:3) gegeben. Die braune Lösung wird nach sorgfältigem, wiederholtem Entgasen 15 h bei 50 °C gerührt. Man verdünnt mit THF, rührt solange unter Luftstrom, bis die komplette Lösung grün gefärbt ist, und filtriert Cu(II) über neutralem Aluminiumoxid mit THF ab. Man engt im Vakuum auf 50 mL ein, verdünnt mit 50 mL abs. EtOH, addiert zur Schutzgruppenabtrennung tropfenweise 5 mL wässrige 0.1 N HCl und rührt 10 min bei RT. Nachdem im Vakuum auf

30 mL eingengt wurde, fällt man in 0.6 L 6%-iger wässriger NaCl-Lösung aus, rührt 2 h, filtriert, löst in EtOH und fällt erneut aus. Nach Filtration des Polymers, Waschen mit Wasser und Trocknung für 18 h bei 40 °C im Vakuum erhält man **PE-100%HEMA** in 82% Ausbeute (1.23 g) als farblosen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.3-7.2 (H-7, H-7'), 7.0 (H-8, H-8'), 4.77 (H-g), 3.90 (H-e), 3.6 (H-f), 2.6-2.3 (H-2/3, überlagert), 2.0-1.4 (H-a), 1.59 (H-5, überlagert), 1.25 (H-12, überlagert), 1.2-0.7 (H-c).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 177.4/177.2/176.4/176.0 (C-d, C-10), 171.7 (C-1), 148.6 (C-9, C-9'), 145.9 (C-6, C-6'), 128.4-127.9 (C-7, C-7'), 121.4-121.1 (C-8, C-8'), 66.3 (C-e), 58.7/58.6 (C-f), 53.7-50.9 (C-a), 44.9/44.6/44.2 (C-4, C-b), 41.4 (C-11), 35.8 (C-3), 29.9 (C-2, C-12), 27.1 (C-5), 20.7-16.2 (C-c).

TGA:  $T_{\text{DTG},1} = 347$  °C,  $\Delta m = 22\%$   
 $T_{\text{DTG},2} = 429$  °C,  $\Delta m = 72\%$ .

DSC: amorph,  $T_g = 107$  °C.

$P_n$  pro Arm ( $^1\text{H-NMR}$ , Ann.: DB = 50%):  $P_n(\text{PHEMA}) = 22 (\pm 3)$ .

SEC (DMAc, MALLS):  $M_n = 120\ 000$ ,  $M_w = 280\ 000$ , PD = 2.3.

IR (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3372 (OH), 2944/2881 ( $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ ), 1715 (CO), 1485/1450 ( $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ ), 1388, 1248 (C-O), 1150 (C-O-C), 1069, 1017, 898, 847 ( $p$ -disubst. Aromat), 749 (C-Br).

## 9.6. Lackproben

### Thermisch härtende Epoxy-Lackmischungen

Je nach Zusammensetzung wird die entsprechende Menge gemörserten Polymers (in phr) zu der Epoxymatrix aus 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat (Aldrich) gegeben und bei 80 °C so lange gerührt, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Nach Abkühlen auf RT wird fein gemörsertes  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  als Initiator zugegeben und unter Ultraschall und Rühren bestmöglich gelöst/verteilt, ohne dass sich die Lösung erwärmt. Die Härtung erfolgte in selbst hergestellten Gussformen aus Elastosil M4601 (Wacker). PE- $g$ -P(HEMA- $b$ -MMA)-Proben wurden nachfolgend 15 h bei 150 °C und danach 2 h bei 180 °C gehärtet. Um sie zerstörungsfrei aus der Form entfernen zu können wurden nach ca. 2 h Härtung bei

150 °C die schon relativ festen Proben aus der Form genommen und auf einer ebenen Unterlage weiter gehärtet.

#### UV-härtende Epoxy-Lackmischungen

2 wt% Triphenylsulfonium hexafluoroantimonat in Bezug auf CE sowie die jeweilige Hyperstern-Probe werden zur Epoxymatrix aus 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxy-cyclohexancarboxylat (Aldrich) gegeben und mit einem Spulen-Applikator auf Glas beschichtet. Die Beschichtung wird mit einer Quecksilberdampfampe der Intensität  $350 \text{ mW/cm}^2$  (gemessen mit EIT Gerät) und einer Riemengeschwindigkeit von 6 m/min gehärtet. Die Schichtdicke, die mit einem Minitest 3000 der Firma Elektrophysik Deutschland bestimmt wurde, betrug im Durchschnitt  $100 (\pm 10 \mu\text{m})$  für alle Filmproben.

#### Herstellung von Gussformen

Zur Herstellung der Gussformen für Zug-Dehnungs-Messungen sowie DMTA-Messungen wurden diese aus Elastosil M4601 A+B der Firma Wacker hergestellt. Darin gehärtete Probekörper hatten eine Größe von 1 mm x 6 mm x 30 mm. Für DSC-Untersuchungen wurden einzelne Tropfen der Lackmischungen auf einer Glasplatte im Ofen gehärtet und danach abgelöst.

## Abkürzungsverzeichnis

1K	1-Komponenten-System
2K	2-Komponenten-System
abs.	absolut
Ada	Adamantyl
AIBN	Azo-bis-(isobutyronitril)
Ann.	Annahme
ATRP	<i>Atom transfer radical polymerization</i>
BCP	Blockcopolymerie
DBPO	Dibenzoylperoxid
bpy	2,2'-Bipyridyl
br	breit
CMS	4-Chloromethylstyrol
CRP	<i>Controlled radical polymerization</i>
CROP	Kationische Ringöffnungs-Polymerisation ( <i>cationic ring-opening polymerization</i> )
DB	<i>Degree of branching</i> , Verzweigungsgrad
DBTL	Dibutylzinndilaurat
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexyl-carbodiimid
DGEBA	Diglycidylether von Bisphenol A
DMAc	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DMAP	<i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMTA	Dynamisch-Mechanisch Thermische Analyse
DPTS	<i>p</i> -( <i>N,N</i> -Dimethylamino)pyridinium <i>p</i> -toluolsulfonat
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
ESI-MS	Elektrospray-Ionisation-Massenspektrometrie
EtOAc	Ethylacetat
FE-SEM	Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
HABA	2-(4-Hydroxy-phenylazo)-benzoesäure
HDI	Hexamethylendiisocyanat
HDPE	<i>High density polyethylene</i>
HEMA	2-Hydroxyethyl-methacrylat
HEMA-TMS	2-(Trimethylsilyloxy)ethyl-methacrylat
HPB	<i>Hyperbranched polymer brushes</i> = Hyperstern-Polymer
HSP	Hyperstern-Polymer
hvz	hochverzweigt
I	Initiator
konz.	konzentriert
LA	Lewis-Säure ( <i>lewis acid</i> )
LLDPE	<i>Linear low density polyethylene</i>
M	Monomer
MALDI-TOF	<i>Matrix-assisted laser desorption/ionization</i>
MAO	Methylaluminoxan
MEK	Methylethylketon



MMA	Methylmethacrylat
NCA	<i>N</i> -Carboxyanhydride
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
NMRP	<i>Nitroxide mediated radical polymerization</i>
(OH)Oxa	2-[1-(Hydroxymethyl)ethyl]-oxazolin
(OSi)Oxa	2-[( <i>tert</i> -Butyl-dimethyl-silyloxy)-1-methylethyl]-oxazolin
PAIkMA	Poly(alkylmethacrylat)e
PAN	Polyacrylonitril
PCL	Poly(caprolacton)
PD	Polydispersität
P <sub>n</sub>	Polymerisationsgrad
PE	Polyester
PEP	Polyepoxid
phr	per hundred resin, 1 phr = 1 g zu 100 g Harz
PolyCL	Polycaprolacton
PEtOxa	Poly(2-ethyloxazolin)
PHT	Poly(3-hexylthiophen)
P <sup><i>i</i></sup> PrOxa	Poly(2- <i>iso</i> -propyloxazolin)
PMeOxa	Poly(2-methyloxazolin)
P(OH)Oxa	Poly(2-[1-(hydroxymethyl)ethyl]-oxazolin)
P(OSi)Oxa	Poly(2-[( <i>tert</i> -butyl-dimethyl-silyloxy)-1-methylethyl]-oxazolin)
POxa	Polyoxazoline
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
P(HEMA-TMS)	Poly(2-[trimethylsilyloxy]ethyl 2-methylacrylat)
PHEMA	Poly(2-hydroxyethyl 2-methylacrylat)
<sup><i>i</i></sup> PP	isotaktisches Polypropylen
PS	Polystyrol
PUR	Polyurethan
PVAc	Polyvinylacetat
PVBC	Poly(vinylbenzylchlorid)
PVC	Polyvinylchlorid
RAFT	<i>Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization</i>
RF	Rückfluss
ROMBP	<i>Ring opening multibranching polymerization</i>
ROMP	<i>Ring opening metathesis polymerization</i>
RT	Raumtemperatur
SCROP	<i>Self condensing ring opening polymerization</i> (=ROMBP)
SEC	Gelpermeationschromatographie
SFRP	<i>Stable free radical polymerization</i>
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEMPO	Tetramethyl-piperidinyl- <i>N</i> -oxid
TFA	Trifluoressigsäure
T <sub>g</sub>	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TIP	Titanium-tetraisopropoxid
TBDMSCI	<i>tert</i> -Butyl-dimethylsilylchlorid
TEMPO	Tetramethyl-piperidinyl- <i>N</i> -oxid

TMSCl	Trimethylsilylchlorid
tr	trocken
u.a.	unter anderem
WW	Wechselwirkung

## Literaturverzeichnis

1. Pascault, J. P.; Williams, R. J. J., *Epoxy Polymers*. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2011.
2. Sangermano, M.; Amerio, E.; Di Gianna, A.; Priola, A.; Pospiech, D.; Voit, B. *Macromol. Symp.* 2007, 254, 9-15.
3. Sangermano, M.; El Sayed, H.; Voit, B. *Polymer* 2011, 52, 2103-2109.
4. Blanco, I.; Cicala, G.; Lo Faro, C.; Motta, O.; Recca, G. *Polym. Eng. Sci* 2006, 46, 1502-1511.
5. Ratna, D.; Simon, G. P. *Polymer* 2001, 42, 8833-8839.
6. Foix, D.; Erber, M.; Voit, B.; Lederer, A.; Ramis, X.; Mantecón, A.; Serra, A. *Polym. Degrad. Stab.* 2010, 95, 445-452.
7. Sangermano, M.; Priola, A.; Malucelli, G.; Bongiovanni, R.; Quaglia, A.; Voit, B.; Ziemer, A. *Macromol. Mater. Eng.* 2004, 289, 442-446.
8. Sangermano, M.; Di Gianna, A.; Malucelli, G.; Roncuzzi, C.; Priola, A.; Voit, B. *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 97, 293.
9. Sangermano, M.; Di Gianni, A.; Bongiovanni, R.; Priola, A.; Voit, B.; Pospiech, D.; Appelhans, D. *Macromol. Mater. Eng.* 2005, 290, 721-725.
10. Sangermano, M.; Malucelli, G.; Bongiovanni, R.; Priola, A.; Harden, A. *Polym. Int.* 2005, 54, 917-921.
11. Sangermano, M.; Messori, M.; Galleco, M. M.; Rizza, G.; Voit, B. *Polymer* 2009, 50, 5647-5652.
12. Meng, Y.; Zhang, X.-H.; Du, B.-Y.; Zhou, B.-X.; Zhou, X.; Qi, G.-R. *Polymer* 2011, 52, 391-399.
13. Morell, M.; Foix, D.; Lederer, A.; Ramis, X.; Voit, B.; Serra, A. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2011, accepted.
14. Morell, M.; Lederer, A.; Ramis, X.; Voit, B.; Serra, A. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2011, 49, 2395-2406.
15. Swarc, M. *Nature* 1956, 178, 1168-1169.
16. Lechner, M. D.; Gehrke, K.; Nordmeier, E. H., *Makromolekulare Chemie: Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*. Birkhäuser Verlag: Basel, 2010; Vol. 4. überarb., erw. Auflage.
17. Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* 2007, 32, 93-146.
18. Matyjaszewski, K., *Controlled Radical Polymerization*. American Chemical Society: Washington, DC, 1998.
19. Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K. *Macromolecules* 1993, 26, 2987-2988.
20. Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Daimon, K., The Stable Free-Radical Polymerization Process: Role of Excess Nitroxide. In *Controlled Radical Polymerization*, Matyjaszewski, K., Ed. American Chemical Society: Washington, DC, 1998; pp 170-179.
21. Goto, A.; Fukuda, T. *Macromolecules* 1997, 30, 4272-4277.
22. Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* 2001, 101, 2921-2990.
23. Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* 1995, 28, 1721-1723.
24. Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 5614-5615.
25. Monge, S.; Darcos, V.; Haddleton, D. M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2004, 42, 6299-6308.

26. Tsarevsky, N. V.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 2004, 37, 9768-9778.
27. Coca, S.; Jasieczek, C. B.; Beers, K. L.; Matyjaszewski, K. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1998, 36, 1417-1424.
28. Jakubowski, W.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 2005, 38, 4139-4146.
29. Jakubowski, W.; Matyjaszewski, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 4482-4486.
30. Gaynor, S. G.; Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 1995, 28, 8051-8056.
31. Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* 1996, 29, 7717-7726.
32. Elias, H.-G., *An Introduction to Polymer Science*. 1st ed.; VCH: Weinheim, 1997.
33. Kim, Y. H.; Webster, O. W. *Macromolecules* 1992, 25, 5561-5572.
34. Miyamoto, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* 1984, 17, 265-268.
35. Sawamoto, M.; Okamoto, C.; Higashimura, T. *Macromolecules* 1987, 20, 2693-2697.
36. Hoogenboom, R.; Fijten, M. W. M.; Schubert, U. S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2004, 42, 1830-1840.
37. Uyama, H.; Kobayashi, S. *Chem. Lett.* 1992, 1643-1646.
38. Makino, A.; Kobayashi, S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2010, 48, 1251-1270.
39. Rueda, J.; Zschoche, S.; Komber, H.; Schmaljohann, D.; Voit, B. *Macromolecules* 2005, 38, 7330-7336.
40. Cortez, M. A.; Grayson, S. M. *Polym. Mater. Sci. Eng.* 2008, 98, 438-439.
41. Seeliger, W.; Aufderhaar, E.; Diepers, W.; Feinauer, R.; Nehring, R.; Thier, W.; Hellmann, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1966, 5, 875-888.
42. Adams, N.; Schubert, U. S. *Advanced Drug Delivery Rev.* 2007, 59, 1504-1520.
43. Akiyama, Y.; Harada, A.; Nagasaki, Y.; Kataoka, K. *Macromolecules* 2000, 33, 5841-5845.
44. Kirlibal, H.; Yağci, Y. *Turk. J. Chem.* 2004, 28, 477-485.
45. Becer, C. R.; Paulus, R. M.; Höppener, S.; Hoogenboom, R.; Fustin, C.-A.; Gohy, J.-F.; Schubert, U. S. *Macromolecules* 2008, 41, 5210-5215.
46. Paulus, R. M.; Becer, C. R.; Hoogenboom, R.; Schubert, U. S. *Macromol. Chem. Phys.* 2008, 209, 794-800.
47. Fijten, M. W. M.; Hoogenboom, R.; Schubert, U. S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2008, 46, 4804-4816.
48. Wiesbrock, F.; Hoogenboom, R.; Leenen, M.; van Nispen, S. F. G. M.; van der Loop, M.; Abeln, C. H.; van den Berg, A. M. J.; Schubert, U. S. *Macromolecules* 2005, 38, 7957-7966.
49. Kobayashi, S.; Saegusa, T., Cyclic Imino Ethers, Polymerization. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering: Composites, Fabrication to Die Design*, 2nd ed.; Kroschwitz, J. I., Ed. Wiley: 1987; Vol. 4, pp 525-537.
50. Finkelstein, H. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1910, 43, 1528-1532.
51. Guis, C.; Cheradame, H. *Eur. Polym. J.* 2000, 36, 2581-2590.
52. Kappe, C. O. *Angew. Chem.* 2004, 116, 6408-6443.
53. Kadokawa, J.-i.; Sato, M.; Marasu, M.; Tagaya, H.; Chiba, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37, 2373-2376.
54. Cortez, M. A.; Grayson, S. M. *Polym. Mater. Sci. Eng.* 2008, 98, 436-437.
55. Levy, A.; Litt, M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1968, 6, 63-72.
56. Levy, A.; Litt, M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1968, 6, 1883-1894.
57. Litt, M.; Levy, A.; Herz, J. *J. Macromol. Sci. Chem.* 1975, A9, 703-727.

58. Tomalia, D. A.; Killat, G. R., Alkyleneimine Polymers. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed.; Kroschwitz, J. I., Ed. Wiley: New York, 1985; Vol. 1, pp 704-707.
59. Cortez, M. A.; Grayson, S. M. *Macromolecules* 2010, 43, 10152-10156.
60. Odian, G.; Shi, F. *Macromolecules* 1993, 26, 17-23.
61. Huber, T.; Böhme, F.; Komber, H.; Kronek, J.; Luston, J.; Voigt, D.; Voit, B. *Macromol. Chem. Phys.* 1999, 200, 126-133.
62. Pó, R.; Abis, L.; Fiocca, L.; Mansani, R. *Macromolecules* 1995, 28, 5699-5705.
63. Ibrahim, S.; Voit, B. *Macromol. Symp.* 2009, 275-276, 59-66.
64. Kagiya, T.; Matsuda, T. *Polym. J.* 1972, 3, 307-314.
65. Zhang, N.; Huber, S.; Schulz, A.; Luxenhofer, R.; Jordan, R. *Macromolecules* 2009, 42, 2215-2221.
66. Miyamoto, M.; Hayashizaki, K.; Tokumizu, M.; Saegusa, T. *Macromolecules* 1990, 23, 4718-4720.
67. Clark, A.; Hogan, J. P.; Lancing, W. *Ind. Eng. Chem.* 1956, 48, 1152-1155.
68. Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H. *Angew. Chem.* 1955, 67, 426-426.
69. Ziegler, K.; Schneider, K.; Schneider, J. *Angew. Chem.* 1955, 67, 425-425.
70. Natta, G.; Pino, P.; Corradini, P.; Danusso, F.; Mantica, E.; Mazzanti, G.; Maroaglio, G. *J. Am. Chem. Soc.* 1955, 77, 1708-1709.
71. Elias, H.-G., *Makromoleküle. Chemische Struktur und Synthese*. Wiley-VCH: 1999; Vol. 1.
72. Qiu, L. Y.; Bae, Y. H. *Pharm. Res.* 2006, 23, 1-30.
73. Folkman, J.; Long, D. M. *J. Surg. Res.* 1964, 4, 139-142.
74. Carlmark, A.; Hawker, C.; Hult, A.; Malkoch, M. *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 352-362.
75. Voit, B. I. *Acta Polym.* 1995, 46, 87-99.
76. Buhleier, E.; Wehner, W.; Vögtle, F. *Synthesis* 1978, 155-158.
77. Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. *Polymer J.* 1985, 17, 117-132.
78. Fréchet, J. M. J.; Henmi, M.; Gitsov, I.; Aoshima, S.; Leduc, M. R.; Grubbs, R. B. *Science* 1995, 269, 1080-1083.
79. Jansen, J. F. G. A.; De Brabander-van den Berg, E. M. M.; Meijer, E. W. *Science* 1994, 226, 1226-1229.
80. Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 7638-7647.
81. de Brabander-van den Berg, E. M. M.; Meijer, E. W. *Angew. Chem.* 1993, 105, 1370-1372.
82. Maraval, V.; Laurent, R.; Marchand, P.; Caminade, A.-M.; Majoral, J.-P. *J. Organomet. Chem.* 2005, 690, 2458-2471.
83. Yan, D.; Gao, C.; Frey, H., *Hyperbranched Polymers: Synthesis, Properties, and Applications*. John Wiley & Sons: 2011.
84. Voit, B. I.; Lederer, A. *Chem. Rev.* 2009, 109, 5924-5973.
85. Kim, Y. H.; Webster, O. W. *Polym. Prepr.* 1988, 29, 310-311.
86. Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1952, 74, 2718-2723.
87. Schallausky, F.; Erber, M.; Komber, H.; Lederer, A. *Macromol. Chem. Phys.* 2008, 209, 2331-2338.
88. Abdelrehim, M.; Komber, H.; Langenwalter, J.; Voit, B.; Bruchmann, B. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2004, 42, 3062-3081.
89. Abd Elrehim, M.; Voit, B.; Bruchmann, B.; Eichhorn, K.-J.; Grundke, K.; Bellmann, C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2005, 43, 3376-3393.

90. Schmaljohann, D.; Häußler, L.; Pötschke, P.; Voit, B. I.; Loontjens, T. T. A. *Macromol. Chem. Phys.* 2000, 201, 49-57.
91. Massa, D. J.; Shriner, K. A.; Turner, S. R.; Voit, B. I. *Macromolecules* 1995, 28, 3214-3220.
92. Zhou, Y.; Yan, D. *Chem. Commun.* 2009, 1172-1188.
93. Hawker, C. J.; Lee, R.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 4583-4588.
94. Hölter, D.; Burgath, A.; Frey, H. *Acta Polym.* 1997, 48, 30-35.
95. Frey, H.; Hölter, D. *Acta Polym.* 1997, 48, 298-309.
96. Radke, W.; Litvinenko, G.; Müller, A. H. E. *Macromolecules* 1998, 31, 239-248.
97. Kambouris, P.; Hawker, C. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1993, 2717-2721.
98. Gao, C.; Yan, D. *Prog. Polym. Sci.* 2004, 29, 183-275.
99. Suzuki, M.; Ii, A.; Saegusa, T. *Macromolecules* 1992, 269, 7071-7072.
100. Chang, H.-T.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 2313-2314.
101. Jikei, M.; Chon, S.-H.; Kakimoto, M.-a.; Kawauchi, S.; Imase, T.; Watanebe, J. *Macromolecules* 1999, 32, 2061-2064.
102. Emrick, T.; Chang, H.-T.; Fréchet, J. M. J. *Macromolecules* 1999, 32, 6380-6382.
103. Yates, C. R.; Hayes, W. *Eur. Polym. J.* 2004, 40, 1257-1281.
104. Voit, B. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2000, 38, 2505-2525.
105. Sunder, A.; Heinemann, J.; Frey, H. *Chem. Eur. J.* 2000, 6, 2499-2506.
106. Stumpe, K.; Komber, H.; Voit, B. I. *Macromol. Chem. Phys.* 2006, 207, 1825-1833.
107. Malmström, E.; Hult, A., In *Dendrimers and Other Dendritic Polymers*, Fréchet, J. M. J.; Tomalia, D. A., Eds. John Wiley & Sons: Chichester, 2001; p 197.
108. Voit, B. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2005, 43, 2679-2699.
109. Percec, V.; Chu, P.; Kawasumi, M. *Macromolecules* 1994, 27, 4441-4453.
110. Chu, F.; Hawker, C. J.; Pomery, P. J.; Hill, D. J. T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1997, 35, 1627-1633.
111. Dušek, K.; Šomvářsky, J.; Smrčková, M.; Simonsick Jr., W. J.; Wilczek, L. *Polym. Bull.* 1999, 42, 489-496.
112. Bruchmann, B.; Voit, B., Applications of Hyperbranched Polymers in Coatings, as Additives, and in Nanotechnology. In *Hyperbranched Polymers: Synthesis, Properties, and Applications*, Yan, D.; Gao, C.; Frey, H., Eds. John Wiley & Sons: 2011; pp 415-440.
113. Di Gianna, A.; Trabelsi, S.; Rizza, G.; Sangermano, M.; Althues, H.; Kaskel, S.; Voit, B. *Macromol. Chem. Phys.* 2007, 208, 76-86.
114. Zhang, X. *Prog. Org. Coat.* 2010, 69, 295-309.
115. Trollsas, M.; Atthoff, B.; Claesson, H.; Hedrick, J. L. *Macromolecules* 1998, 31, 3439-3445.
116. Schlüter, D. A.; Rabe, J. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, 39, 864-883.
117. Frey, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37, 2193-2197.
118. Ivano, L.; Kasemi, E.; Storti, G.; Morbidelli, M.; Walde, P.; Schlüter, A. D. *Macromol. Rapid Commun.* 2008, 29, 1609-1613.
119. Barriau, E.; Marcos, A. G.; Kautz, H.; Frey, H. *Macromol. Rapid Commun.* 2005, 26, 862-867.
120. Hadjichristidis, N. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1999, 37, 857-871.
121. Kanaoka, S.; Higashimura, T. *Polym. Prepr.* 2000, 41, 1334-1335.
122. Kobayashi, S.; Uyama, H.; Narita, Y.; Ishiyama, J.-I. *Macromolecules* 1992, 25, 3232-3236.

123. Luxenhofer, R.; Bezen, M.; Jordan, R. *Macromol. Rapid Commun.* 2008, 29, 1509-1513.
124. Gao, H.; Min, K.; Matyjaszewski, K. *Macromol. Chem. Phys.* 2007, 208, 1370-1378.
125. Heise, A.; Trollsås, M.; Magbitang, T.; Hedrick, J. L.; Frank, C. W.; Miller, R. D. *Macromolecules* 2001, 34, 2798-2804.
126. Kricheldorf, H. R.; Stukenbrock, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1998, 36, 31-38.
127. Zhu, Z.; Pan, C. *Macromol. Chem. Phys.* 2007, 208, 1274-1282.
128. Beers, K. L.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K.; Sheiko, S. S.; Möller, M. *Macromolecules* 1998, 31, 9413-9415.
129. Pitto, V.; Voit, B.; Loontjens, T. J. A.; van Benthem, R. A. T. M. *Macromol. Chem. Phys.* 2004, 205, 2346-2355.
130. Däbritz, F.; Voit, B.; Naguib, M.; Sangermano, M. *Polymer* 2011, submitted.
131. Neiditch, D. S.; Bullano, G. A.; DiLullo, R. J.; Ofstein, E. Patent US4485210: Process for the Continuous Production of Star-Block Copolymers of a Monovinyl Aromatic Monomer and a Conjugated Diene. 1984.
132. Kennedy, J. P.; Marsalkó, T. M.; Majoros, I. J. Patent US5395885: Multi-Arm Cationic Star Polymers. 1995.
133. Warfel, D. R. Patent US4346193: Continuous Process for Making Star-Block Copolymers. 1982.
134. Cao, X.; Li, Z.; Song, X.; Cui, X.; Cao, P.; Liu, H.; Cheng, F.; Chen, Y. *Eur. Polym. J.* 2008, 44, 1060-1070.
135. Wang, F.; Rauh, R. D.; Rose, T. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 11106-11107.
136. Kreutzer, G.; Ternat, C.; Nguyen, T. Q.; Plummer, C. J. G.; Månson, J.-A. E.; Castelletto, V.; Hamley, I. W.; Sun, F.; Sheiko, S. S.; Herrmann, A.; Ouali, L.; Sommer, H.; Fieber, W.; Velazco, M. I.; Klok, H.-A. *Macromolecules* 2006, 39, 4507-4516.
137. Morell, M.; Voit, B.; Ramis, X.; Serra, A.; Lederer, A. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2011, 49, 3138-3151.
138. Kowalczyk-Bleja, A.; Trzebicka, B.; Komber, H.; Voit, B.; Dworak, A. *Polymer* 2004, 45, 9-18.
139. Kowalczyk, A.; Vandendriessche, A.; Trzebicka, B.; Mendrek, B.; Szeluga, U.; Cholewinski, G.; Smet, M.; Dworak, A.; Dehaen, W. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2009, 47, 1120-1135.
140. Fu, Y.; Van Oosterwijck, C.; Vandendriessche, A.; Kowalczyk-Bleja, A.; Zhang, X.; Dworak, A.; Dehaen, W.; Smet, M. *Macromolecules* 2008, 41, 2388-2393.
141. Weberskirch, R.; Hettich, R.; Nuyken, O.; Schmaljohann, D.; Voit, B. *Macromol. Chem. Phys.* 1999, 200, 863-873.
142. Hong, H.; Mai, Y.; Zhou, Y.; Yan, D.; Chen, Y. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2008, 46, 668-681.
143. Gottschalk, C.; Wolf, F. *Macromol. Chem. Phys.* 2007, 208, 1657-1665.
144. Jia, Z.; Zhou, Y.; Yan, D. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2005, 43, 6534-6544.
145. Burdyńska, J.; Cho, H. Y.; Mueller, L.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 2010, 43, 9227-9229.
146. Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Fréchet, J. M. J.; Harth, E.; Heumann, A.; Ranger, M.; van Horn, B.; Klaerner, G.; Benoit, D. *Polym. Prepr.* 2001, 42, 639-940.
147. Biela, T.; Polanczyk, I. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2006, 44, 4214-4221.

148. Kanaoka, S.; Fujita, Y.; Higashimura, T. *Macromol. Rapid Commun.* 2000, 21, 218-222.
149. Ranganathan, K.; Deng, R.; Kainthan, R. K.; Wu, C.; Brooks, D. E.; Kizhakkedathu, J. N. *Macromolecules* 2008, 41, 4226-4234.
150. Liu, C.; Zhang, Y.; Huang, J. *Macromolecules* 2008, 41, 325-331.
151. Gao, C.; Zheng, X. *Soft Matter* 2009, 5, 4788-4796.
152. Liu, C.; Wang, G.; Zhang, Y.; Huang, J. *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, 108, 777-784.
153. Müller, B.; Poth, U., *Lackformulierung und Lackrezeptur: Das Lehrbuch für Ausbildung und Praxis.* Curt R. Vincentz Verlag: Hannover, 2003.
154. Huybrechts, J.; Vaes, A.; Dušek, K.; Dušková-Smrčková, M.; Barsotti, R. *Surf. Coat. Int., B: Coat. Trans.* 2006, 89, 269-380.
155. Sangermano, M.; Amerio, E.; Priola, A.; Di Gianni, A.; Voit, B. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 102, 4659-4664.
156. Pietschmann, J., *Industrielle Pulverbeschichtungen.* Vieweg + Teubner, GWV Fachverlag GmbH: Wiesbaden, 2010; Vol. 3., überarb. Auflage.
157. Kubisa, P.; Penczek, S. *Prog. Polym. Sci.* 1999, 24, 1409-1437.
158. Sangermano, M., UV-Cured Nanostructured Epoxy Coatings. In *Epoxy Polymers*, Pascault, J.-P.; Williams, R. J. J., Eds. Wiley-VCH: Weinheim, 2010; pp 235-251.
159. Schmaljohann, D.; Voit, B. I.; Jansen, J. F. G. A.; Hendriks, P.; Loontjens, J. A. *Macromol. Mater. Eng.* 2000, 275, 31-41.
160. Morell, M.; Ramis, X.; Ferrando, F.; Yu, Y.; Serra, A. *Polymer* 2009, 50, 5374-5383.
161. Fernández-Francos, X.; Salla, J. M.; Cadenato, A.; Morancho, J. M.; Serra, A.; Mantecón, A.; Ramis, X. *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, 111, 2822-2829.
162. Yang, S.; Chen, J.-S.; Körner, H.; Breiner, T.; Ober, C. K. *Chem. Mater.* 1998, 10, 1475-1482.
163. Morell, M.; Erber, M.; Ramis, X.; Ferrando, F.; Voit, B.; Serra, A. *Eur. Polym. J.* 2010, 46, 1498-1509.
164. Pavlova, E.; Voit, B.; Dušková-Smrčková, M.; Dušek, K. *Polym. Prepr.* 2004, 45, 217-218.
165. Sangermano, M.; Messori, M. *Macromol. Mater. Eng.* 2010, 295, 603-612.
166. Amelie, K. *Farbe und Lack* 2010, 12, 46-47.
167. Müller, B. *Farbe und Lack* 2010, 12, 30-33.
168. Schwalm, R.; Enekel, P.; Menzel, K. *Farbe und Lack* 2010, 12, 34-37.
169. Bockmaier, G.; Kranzeder, K. *Farbe und Lack* 2011, 2, 28-31.
170. Sultan, J. N.; McGarry, F. J. *Polym. Eng. Sci.* 1973, 13, 29-34.
171. Williams, R. J. J.; Rozenberg, B. A.; Pascault, J.-P. *Adv. Polym. Sci.* 1997, 128, 95-156.
172. Liu, J.; Sue, H. J.; Thompson, Z. J.; Bates, F. S.; Dettloff, M.; Jacob, G.; Verghese, N.; Pham, H. *Polymer* 2009, 50, 4683-4689.
173. Bagheri, R.; Marouf, B. T.; Pearson, R. A. *Polym. Rev.* 2009, 49, 201-225.
174. Fischer, I., Erhöhung der Schlagzähigkeit. In *Kunststoffe - Eigenschaften und Anwendungen*, Domininghaus, H., Ed. Springer: Berlin Heidelberg, 2008; Vol. 7. Aufl., pp 367-374.
175. Vanhaecht, B.; Teerenstra, M. N.; Suwier, D. R.; Koning, C. E. *Pure Appl. Chem.* 2000, 37, 633-643.
176. Schmaljohann, D.; Komber, H.; Voit, B. I. *Acta Polym.* 1999, 50, 196-204.
177. Komber, H.; Georgi, U.; Voit, B. *Macromolecules* 2009, 42, 8307-8315.
178. Loupy, A.; Pardo, C. *Synth. Commun.* 1988, 18, 1275-1281.
179. Gózdź, A. S. *Polym. Bull.* 1981, 4, 577-582.



180. Stadermann, J.; Komber, H.; Erber, M.; Däbritz, F.; Ritter, H.; Voit, B. *Macromolecules* 2011, 44, 3250-3259.
181. Saegusa, T.; Kobayashi, S.; Yamada, A. *Makromol. Chem.* 1976, 177, 2271-2283.
182. Saegusa, T.; Ikeda, H. *Macromolecules* 1973, 6, 808-811.
183. Dworak, A. *Macromol. Chem. Phys.* 1998, 199, 1843-1849.
184. Groß, A.; Maier, G.; Nuyken, O. *Macromol. Chem. Phys.* 1996, 197, 2811-2826.
185. Nuyken, O.; Maier, G.; Groß, A. *Macromol. Chem. Phys.* 1996, 197, 83-95.
186. Grob, C. A.; Fischer, B. *Helv. Chim. Acta* 2004, 38, 1794-1802.
187. Beers, K. L.; Boo, S.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 1999, 32, 5772-5776.
188. Liu, H.; Zhang, Y.; Hu, J.; Li, C.; Liu, S. *Macromol. Chem. Phys.* 2009, 210, 2125-2137.
189. Altuntas, E.; Kempe, K.; Crecelius, A.; Hoogenboom, R.; Schubert, U. S. *Macromol. Chem. Phys.* 2010, 211, 2312-2322.
190. Mokhtari, B.; Azhdari, A.; Azadi, R. *J. Sulfur Chem.* 2009, 30, 585-589.
191. Nieddu, G.; De Luca, L.; Giacomelli, G. *Synthesis* 2008, 3937-3940.
192. Shimomura, O.; Lee, B. S.; Meth, S.; Suzuki, H.; Mahajan, S.; Nomura, R.; Janda, K. D. *Tetrahedron* 2005, 61, 12160-12167.
193. Kad, G. L.; Singh, V.; Kaur, K. P.; Singh, J. *Tetrahedron Letters* 1997, 38, 1079-1080.
194. Zhang, F.; Xu, F. J.; Kang, E. T.; Neoh, K. G. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45, 3067-3073.
195. Georgi, U.; Erber, M.; Stadermann, J.; Abulikemo, M.; Komber, H.; Lederer, A.; Voit, B. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2010, 48, 2224-2235.
196. Durmaz, Y. Y.; Kumbaraci, V.; Demirel, A. L.; Talinli, N.; Yagci, Y. *Macromolecules* 2009, 42, 3743-3749.
197. Sharma, R.; Goyal, A.; Caruthers, J. M.; Won, Y.-Y. *Macromolecules* 2006, 39, 4680-4689.
198. Khalyavina, A.; Schallausky, F.; Komber, H.; Samman, M. A.; Radke, W.; Lederer, A. *Macromolecules* 2010, 43, 3268-3276.
199. Khalyavina, A. *PhD thesis TU Dresden* 2010.
200. Burchardt, W., Solution Properties of Branched Macromolecules. In *Advances in Polymer Science*, Roovers, J., Ed. Springer: Berlin Heidelberg, 1999; Vol. Branched Polymers II, pp 113-194.
201. Sindelfingen, D. W. Prüfanweisung PBODC390.
202. Magonov, S. N.; Elings, V.; Whangbo, M.-H. *Surf. Sci.* 1997, 375, L385-L391.
203. Moore, J. S.; Stupp, S. I. *Macromolecules* 1990, 23, 65-70.
204. Derwing, C.; Hoppe, D. *Synthesis* 1996, 149-154.
205. Danishefsky, S. J.; Garbaccio, R. M.; Stachel, S. J.; Baeschlin, D. K. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 10903-10908.
206. Sugi, R.; Hitaka, Y.; Yokoyama, A.; Yokozawa, T. *Macromolecules* 2005, 38, 5526-5531.

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich sehr bei allen bedanken, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben.

Im Besonderen möchte ich mich bedanken bei Frau Prof. Voit für die Aufnahme in ihren Arbeitskreis und das interessante und abwechslungsreiche Promotionsthema.

Bezüglich der photohärtenden Epoxyformulierungen gilt mein Dank Herrn Dr. Sangermano von der Polytecnico in Torino, der diese Untersuchungen durchführte. Herrn Dr. Koch danke ich für die Untersuchungen der Kratzfestigkeit der 2K-PUR-Formulierung.

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Ritter und den Kollegen vom IPF, mit denen die interessanten Untersuchungen an Cyclodextrin-Adamantan-komplexierten Blockcopolymeren möglich waren.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Herrn Dr. Komber für zahlreiche NMR-spektroskopische Untersuchungen an den verschiedensten Polymerproben, bei Frau Dr. Lederer für die umfangreiche Auswertung und Interpretation der SEC-Ergebnisse und bei Frau Häussler für alle thermischen Untersuchungen. Mein Dank gilt weiterhin Dr. Schneider für die unkomplizierte und schnelle Präparation eines Negativs zur Herstellung von Gießformen für die Epoxyhärtung und für Zug-Dehnungs- und DMTA-Untersuchungen. Ich danke Dr. Formanek und Frau Reuter für TEM-Aufnahmen, Frau Caspari für Untersuchungen mittels dynamischer Lichtstreuung, Frau Dr. Scheffler für zahlreiche Diskussionen rund um DMTA-Ergebnisse und nicht zuletzt Frau Christine Krause und Frau Gudrun Adam als zwei sehr hilfsbereite und freundliche Kolleginnen.

Bei Jan Hasselmeyer und Niklas Gangloff möchte ich mich für die Unterstützung bei den Syntheseversuchen zu Poly(vinylbenzylbromid) herzlich bedanken.

## Publikationsliste

Däbritz, F., Voit, B., Naguib, M., Sangermano, M.

*Polymer* **2011**, accepted:

“Hyperstar poly(ester-methacrylate)s as toughening agents in thermally and photocured epoxy resins”

Stadermann, J., Komber, H., Erber, M., Däbritz, F., Ritter, H., Voit, B.

*Macromolecules* **2011**, 44, 3250:

„Diblock copolymer formation via self-assembly of cyclodextrin and adamantyl end-functionalized polymers“

Martin, R., Entchev, E. V., Däbritz, F., Kurzchalia, T. V., Knölker, H.-J.

*Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 3703:

“Synthesis and Hormonal Activity of the (25S)-Cholesten-26-oic Acids - Potent Ligands for the DAF-12 Receptor in *Caenorhabditis elegans*”

Däbritz, F., Gruner, M., Bauer, I.

*Tetrahedron* **2009**, 65, 2995:

“New Conformational Flexible Phosphane and Phosphane Oxide Macrobicycles”

Däbritz, F., Jäger, A., Bauer, I.

*Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 5571:

“Synthesis, Derivatisation and Structural Characterisation of a New Macrobicyclic Phosphane Oxide Cryptand”

Martin, R., Däbritz, F., Entchev, E. V., Kurzchalia, T. V., Knölker, H.-J.

*Org. Biomol. Chem.* **2008**, 6, 4293:

“Stereoselective synthesis of the hormonally active (25S)- $\Delta^7$ -dafachronic acid, (25S)- $\Delta^4$ -dafachronic acid, (25S)-dafachronic acid, and (25S)-cholestenoic acid”

Forke R., Krahl, M. P., Däbritz, F., Jäger, A., Knölker, H.-J.

*Synlett* **2008**, 1870:

“Transition Metals in Organic Synthesis, Part 87. An Efficient Palladium-Catalyzed Route to 2-Oxygenated and 2,7-Dioxygenated Carbazole Alkaloids – Total Synthesis of 2-Methoxy-3-methylcarbazole, Glycosinine, Clausine L, Mukonidine, and Clausine V”

**Versicherung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von Juni 2008 bis August 2011 am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden unter der wissenschaftlichen Betreuung von Prof. Brigitte Voit angefertigt.

Frühere Promotionsverfahren haben nicht stattgefunden.

Hiermit erkenne ich die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden in der Fassung vom 23.02.2011 an.

Datum, Unterschrift