

# MULTIFUNKTIONALE (METH)ACRYLAT- COPOLYMERE MIT PHOSPHONSÄUREDERIVATEN

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Dresden

von

M. Sc. Sandra B. Starke  
geboren am 07.02.1986 in Cottbus

Eingereicht am 20.07.2015

Diese Dissertation wurde in der Zeit von Februar 2012 bis Juli 2015 am Leibniz-Institut für  
Polymerforschung Dresden e.V. angefertigt.



1. Gutachter: Prof. Dr. Brigitte Voit
2. Gutachter: Prof. Dr. Katrin Salchert

Tag der Verteidigung: 17.11.2015



*When you have eliminated the impossible,  
whatever remains, however improbable, must be the truth.*

Sherlock Holmes in *The Sign of the Four* (1890)



## DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit entstand unter der Anleitung von Frau Prof. Dr. Brigitte Voit sowie Frau Dr. Doris Pospiech, PD, am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. in der Zeit von Februar 2012 bis Juli 2015. Speziell Frau Dr. Pospiech möchte ich an dieser Stelle für die vielen konstruktiven, stets motivierenden und gewinnbringenden Gespräche, nicht nur ausschließlich wissenschaftlicher Natur, danken.

Für die Erstellung der Gutachten bedanke ich mich bei Frau Prof. Dr. Brigitte Voit sowie meiner ehemaligen Professorin für Biopolymere von der BTU Cottbus-Senftenberg, Frau Prof. Dr. Kathrin Salchert.

Herrn Dr. Hartmut Komber danke ich insbesondere für die Aufnahme der NMR Spektren, für die Durchführung der sehr zeitaufwendigen kinetischen Studien und die fortwährende Betreuung bei NMR-spektroskopischen Fragestellungen.

Bei Herrn Andreas Korwitz möchte ich mich für die immerwährende Unterstützung während der Laborarbeit, den psychischen und physischen Rückhalt und den exzellent geführten Schlagabtausch bedanken („RubbeldieKatz“).

Das einzigartige Klima innerhalb des Arbeitsalltages im Labor trug sehr zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Meinem Bacheloranten Herrn Marcel Händler danke ich für die sehr gute Zusammenarbeit und für die Unterstützung bei der Umsetzung der kinetischen Untersuchungen sowie der Präparation der Polymerfilme.

Ferner gilt mein besonderer Dank Frau Christina Harnisch für die uneingeschränkte und ausdauernde Bereitschaft, zu meinen Zeitvorstellungen die synthetisierten Polymere mittels Gelpermeationschromatografie zu untersuchen. Dankbar anerkennen möchte ich auch die sachkundige Unterstützung von Frau Dr. Albena Lederer, welche bei der Feinjustierung der SEC eine große Hilfe war.

Außerordentlicher Dank gebührt auch Herrn Helfried Kunath sowie Frau Manuela Heber, für die Durchführungen der kinetischen Untersuchungen mittels pVT-Apparatur und Herrn Dr. Jürgen Pionteck für die stets freundliche Unterstützung bei der Auswertung der Umsatz-Zeit-Kurven. Für die unermüdlich durchgeführten DSC und TGA Untersuchungen möchte ich ganz herzlich Frau Liane Häussler und Frau Kerstin Arnhold danken.

Weiterer Dank gebührt auch Frau Kathrin Eckstein, für die akribische Unterstützung zur Bestimmung der Säurekonstanten. Für die Aufnahme von dynamischen Kontaktwinkeln möchte ich recht herzlich Frau Kathrin Pöschel bedanken.

Den anderen jetzigen, wie auch mittlerweile ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises innerhalb von „Polymerstrukturen“ möchte ich für die vielen schönen und erinnerungswürdigen Momente danken.

Für die Bereitstellung der Software welche auf einem stochastischen Modell beruht und zur Überprüfung der Copolymerisationsparameter eingesetzt wurde, den hilfreichen

Informationsaustausch und den theoretischen Untersuchungen bezüglich der Sequenzanalyse gebührt Herrn Dr. Marco Drache von der TU Clausthal besonderer Dank.

Herrn Prof. Dr. Moszner sowie Herrn Dr. Thorsten Bock und den jeweiligen Arbeitskreisen danke ich für die freundliche Aufnahme, die anregenden Diskussionen und die hervorragende Betreuung, welche mir während meiner Arbeitsaufenthalte bei der Ivoclar Vivadent AG, Liechtenstein, zuteil geworden sind.

Schließlich und keineswegs zuletzt, möchte ich meinen Freunden Natalie Thieme und Juliane Bunk ganz herzlich danken. Sie haben nicht nur unermüdlich und akribisch Kapitel für Kapitel Korrektur gelesen, sondern wussten mich auch in den richtigen Momenten zu motivieren. Danke!

---

**INHALTSVERZEICHNIS**

|   |             |
|---|-------------|
| <b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS</b>  | <b>XI</b>   |
| <b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS</b>  | <b>XIII</b> |
| <b>TABELLENVERZEICHNIS</b>  | <b>XIX</b>  |
| <b>1 EINLEITUNG</b>   | <b>1</b>    |
| <b>2 ZIELSTELLUNG</b>   | <b>3</b>    |
| <b>3 THEORETISCHE GRUNDLAGEN</b>  | <b>7</b>    |
| 3.1 Freie radikalische Polymerisation   | 7           |
| 3.2 Radikalische Copolymerisation und deren kinetische Beschreibung   | 12          |
| 3.3 Experimentelle Verfolgungsmöglichkeiten der radikalischen Polymerisation  | 18          |
| 3.4 Radikalische Copolymerisation von Phosphonsäurederivaten  | 20          |
| 3.5 Polymeranaloge Umsetzungen  | 24          |
| 3.6 Ausgewählte Anwendungsgebiete von Copolymeren mit Phosphonsäurederivaten  | 28          |
| 3.6.1 <i>Korrosionsschutz</i>   | 28          |
| 3.6.2 <i>Brennstoffzellenmembranen</i>  | 30          |
| 3.6.3 <i>Dentale Haftvermittler</i>   | 33          |
| 3.6.4 <i>Halogenfreier Flammschutz</i>  | 35          |
| <b>4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b>  | <b>39</b>   |
| 4.1 Übersicht über synthetisierte Polymerkombinationen, Ableitung ihrer Bezeichnungen und allgemeine Vorbemerkungen | 39          |
| 4.2 Kinetische Untersuchungen   | 44          |
| 4.2.1 <i>Dilatometrische Verfolgung des Polymerisationsverhaltens</i>   | 44          |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>4.2.2 Ermittlung der Copolymerisationsparameter mittels<br/>Inline-<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie</b>                 | <b>49</b> |
| 4.2.2.1 Copolymersystem HEMA/ECPPA  | 49        |
| 4.2.2.2 Copolymersystem HEMA/ECPPAE   | 57        |
| <b>4.2.3 Ableitung der Copolymerisationsneigung von HEMA/ECPPA und<br/>HEMA/ECPPAE aus dem Q-e-Schema</b>                 | <b>63</b> |
| <b>4.2.4 Stochastische Bestimmung der Sequenzverteilungen von ausgewählten<br/>HEMA-Copolymeren</b>                       | <b>64</b> |
| <b>4.2.5 Zwischenzusammenfassung Polymerisationsverhalten</b>   | <b>66</b> |
| <b>4.3 Polymerisationen</b>   | <b>68</b> |
| <b>4.3.1 Homopolymerisationen</b>   | <b>68</b> |
| 4.3.1.1 2-Hydroxyethylmethacrylat (Homo(1))   | 68        |
| 4.3.1.2 Acrylsäure (Homo(2))  | 69        |
| 4.3.1.3 (2-[[2-(Ethoxycarbonyl)prop-2-en-1-yl]oxy]ethyl)phosphonsäure<br>(ECPPA, Homo(3))                                 | 71        |
| 4.3.1.4 Ethyl-2-[[2-(dimethoxyphosphoryl)ethoxy]methyl]prop-2-en-ethylmethacrylat<br>(ECPPAE, Homo(4))                    | 72        |
| 4.3.1.5 2-[[2-(Dimethoxyphosphoryl)ethoxy]methyl]prop-2-ensäure<br>(DMPPA, Homo(5))                                       | 73        |
| 4.3.1.6 Zwischenzusammenfassung Homopolymere  | 74        |
| <b>4.3.2 Copolymere von HEMA mit funktionalisierten Monomeren</b>   | <b>75</b> |
| 4.3.2.1 Copolymere von HEMA mit ECPPA (Copo(1))   | 75        |
| 4.3.2.2 Kettengeregelte Copolymere von HEMA mit ECPPA (Copo(1)_ME,<br>Copo(1)_NAC)  | 77        |
| 4.3.2.3 Copolymere von HEMA mit ECPPAE (Copo(2))  | 80        |
| 4.3.2.4 Kettengeregelte Copolymere von HEMA mit ECPPAE (Copo(2)_NAC)  | 82        |
| 4.3.2.5 Zwischenzusammenfassung Copolymere von HEMA mit funktionalisierten<br>Monomeren und deren kettengeregelte Analoga | 84        |
| <b>4.3.3 Copolymere von Acrylsäure mit funktionalisierten Monomeren</b>   | <b>85</b> |
| 4.3.3.1 Copolymer von Acrylsäure mit ECPPA (Copo(3))  | 85        |
| 4.3.3.2 Kettengeregelte Copolymere von Acrylsäure mit ECPPA (Copo(3)_NAC)   | 85        |
| 4.3.3.3 Copolymere von Acrylsäure mit ECPPAE (Copo(4))  | 87        |
| 4.3.3.4 Kettengeregelte Copolymere von Acrylsäure mit ECPPAE (Copo(4)_NAC)  | 89        |
| 4.3.3.5 Copolymere von Acrylsäure mit DMPPA (Copo(5))   | 90        |

---

|              |   |            |
|--------------|---|------------|
| 4.3.3.6      | <i>Kettengeregelte Copolymere von Acrylsäure mit DMPPA (Copo(5)_NAC)</i>  | 91         |
| 4.3.3.7      | <i>Zwischenzusammenfassung Copolymere von Acrylsäure mit funktionalisierten Monomeren und deren kettengeregelte Analoga</i>                       | 92         |
| <b>4.3.4</b> | <b>Terpolymere von HEMA mit bifunktionalisierten Monomeren</b>  | <b>93</b>  |
| 4.3.4.1      | <i>Partielle polymeranaloge Umsetzungen von HEMA-Copolymeren mit 2-Isocyanatethylmethacrylat</i>  | 93         |
| 4.3.4.2      | <i>Partielle polymeranaloge Umsetzungen eines HEMA-Copolymers mit Glycidylmethacrylat (Ter(3))</i>  | 100        |
| 4.3.4.3      | <i>Zwischenzusammenfassung partielle polymeranaloge Umsetzungen von HEMA-Copolymeren mit 2-Isocyanatethylmethacrylat bzw. Glycidylmethacrylat</i> | 101        |
| <b>4.3.5</b> | <b>Terpolymere von Acrylsäure mit bifunktionalisierten Monomeren</b>  | <b>102</b> |
| 4.3.5.1      | <i>Partielle polymeranaloge Umsetzungen an AA/ECPPA-Copolymeren mit Glycidylmethacrylat (Ter(4))</i>  | 102        |
| 4.3.5.2      | <i>Partielle polymeranaloge Umsetzungen an AA/DMPPA-Copolymeren mit Glycidylmethacrylat (Ter(5))</i>  | 104        |
| 4.3.5.3      | <i>Partielle polymeranaloge Umsetzungen an AA/ECPPAE-Copolymeren mit Glycidylmethacrylat (Ter(6))</i>   | 105        |
| 4.3.5.4      | <i>Zwischenzusammenfassung partielle polymeranaloge Umsetzungen von Acrylsäure-Copolymeren mit Glycidylmethacrylat</i>                            | 110        |
| <b>4.3.6</b> | <b>Freisetzung der Phosphonsäuregruppen mit Trimethylsilylbromid und Methanol</b>   | <b>111</b> |
| 4.3.6.1      | <i>Phosphonsäureesterspaltung von HEMA/ECPPAE/IEMA-Terpolymeren</i>   | 111        |
| 4.3.6.2      | <i>Phosphonsäureesterspaltung von AA/ECPPAE/GDMA-Terpolymeren</i>   | 115        |
| 4.3.6.3      | <i>Zwischenzusammenfassung Phosphonsäureesterspaltung von modifizierten HEMA- bzw. Acrylsäure-Copolymeren</i>                                     | 118        |
| <b>4.4</b>   | <b>Untersuchungen der Eigenschaften ausgewählter Polymere</b>   | <b>119</b> |
| <b>4.4.1</b> | <b>Löslichkeitsuntersuchungen</b>   | <b>119</b> |
| 4.4.1.1      | <i>Löslichkeitsverhalten der Homopolymere</i>   | 119        |
| 4.4.1.2      | <i>Löslichkeitsverhalten der HEMA-Polymere</i>  | 120        |
| 4.4.1.3      | <i>Löslichkeitsverhalten der Acrylsäure-Polymere</i>  | 121        |
| 4.4.1.4      | <i>Zwischenzusammenfassung zum Löslichkeitsverhalten ausgewählter Co- und Terpolymere</i>   | 122        |
| <b>4.4.2</b> | <b>Untersuchung zum Erweichungsverhalten</b>  | <b>123</b> |
| 4.4.2.1      | <i>Untersuchungen zum Erweichungsverhalten der Homopolymere</i>   | 123        |

|              |   |            |
|--------------|---|------------|
| 4.4.2.2      | <i>Untersuchungen zum Erweichungsverhalten ausgewählter HEMA-Copolymersysteme</i>                   | 125        |
| 4.4.2.3      | <i>Untersuchungen zum Erweichungsverhalten ausgewählter Acrylsäure-Copolymersysteme</i>             | 126        |
| 4.4.2.4      | <i>Untersuchungen zum Erweichungsverhalten ausgewählter HEMA-Terpolymere (Ter(2))</i>               | 128        |
| 4.4.2.5      | <i>Untersuchungen zum Erweichungsverhalten ausgewählter Acrylsäure-Terpolymere (Ter(6))</i>         | 129        |
| 4.4.2.6      | <i>Zwischenzusammenfassung zum Erweichungsverhalten ausgewählter Polymere</i>                       | 129        |
| <b>4.4.3</b> | <b><i>Untersuchung zum thermischen Abbauverhalten</i></b>   | <b>130</b> |
| 4.4.3.1      | <i>Charakterisierung des Abbauverhaltens der Homopolymere</i>                                       | 130        |
| 4.4.3.2      | <i>Charakterisierung des Abbauverhaltens ausgewählter HEMA-Copolymersysteme</i>                     | 132        |
| 4.4.3.3      | <i>Charakterisierung des Abbauverhaltens ausgewählter Acrylsäure-Copolymersysteme</i>               | 135        |
| 4.4.3.4      | <i>Charakterisierung des Abbauverhaltens ausgewählter HEMA-Terpolymere (Ter(2))</i>                 | 138        |
| 4.4.3.5      | <i>Charakterisierung des Abbauverhaltens ausgewählter Acrylsäure-Terpolymere (Ter(6))</i>           | 139        |
| 4.4.3.6      | <i>Zwischenzusammenfassung zum thermischen Abbauverhalten ausgewählter Polymere</i>                 | 140        |
| <b>4.4.4</b> | <b><i>Bestimmung des sauren Verhaltens mittels Säure-Base-Titration</i></b>                         | <b>142</b> |
| <b>4.4.5</b> | <b><i>Evaluierung der Benetzbarkeit von (Co)polymeroberflächen</i></b>                              | <b>145</b> |
| <b>4.4.6</b> | <b><i>Untersuchungen zur photoinitierten Vernetzbarkeit eines HEMA-Terpolymers</i></b>              | <b>146</b> |
| <b>4.4.7</b> | <b><i>Haftuntersuchungen mit Dentaladhäsivformulierungen unter Zusatz von HEMA-Terpolymeren</i></b> | <b>148</b> |
| 4.4.7.1      | <i>Untersuchung der Scherhaftung von Adhäsivmischungen auf Dentin und Schmelz</i>                   | 148        |
| 4.4.7.2      | <i>Untersuchung der Schmelzrandqualitäten mittels Rasterelektronenmikroskopie</i>                   | 150        |
| <b>5</b>     | <b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b>   | <b>153</b> |

|          |   |              |
|----------|---|--------------|
| <b>6</b> | <b>EXPERIMENTELLER TEIL</b>   | <b>159</b>   |
| 6.1      | Materialien   | 159          |
| 6.2      | Allgemeine Darstellung der Polymersynthesen   | 161          |
| 6.2.1    | <i>Homopolymerisationen</i>   | 162          |
| 6.2.2    | <i>Copolymerisationen</i>   | 163          |
| 6.2.3    | <i>Kettengeregelte Copolymere</i>   | 168          |
| 6.3      | Partielle polymeranaloge Umsetzungen  | 170          |
| 6.3.1    | <i>Polymeranaloge Umsetzung von polymergebundenen Hydroxylgruppen mit 2-Isocyanethylmethacrylat</i> | 172          |
| 6.3.2    | <i>Polymeranaloge Umsetzung von polymergebundenen Carboxylgruppen mit Glycidylmethacrylat</i>       | 173          |
| 6.3.3    | <i>Phosphonsäureesterspaltung mit Trimethylsilylbromid</i>  | 176          |
| 6.4      | Experimentelle Verfolgung des Reaktionsverlaufes der radikalischen Polymerisation                   | 177          |
| 6.4.1    | <i>Kinetische Untersuchungen mittels Inline-<sup>1</sup>H-NMR-Monitoring</i>                        | 177          |
| 6.4.2    | <i>Untersuchungen des Reaktionsverlaufs mittels Dilatometrie</i>                                    | 179          |
| 6.5      | Präparation dünner Polymerfilme   | 181          |
| 6.6      | Analytische Messmethoden und Parameter  | 182          |
| <b>7</b> | <b>LITERATURVERZEICHNIS</b>   | <b>XXIII</b> |
| <b>8</b> | <b>ANHANG</b>   | <b>XLI</b>   |



**ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS**

|        |   |
|--------|---|
| AA     | Acrylsäure  |
| ABS    | Acrylnitril-Butadien-Styren   |
| ACC    | N-Acetylcystein   |
| ACN    | Acetonitril   |
| ADMET  | Acyclische Dien-Methathese (Acyclic Diene Metathesis)                                 |
| ADSA-P | Axisymmetric drop shape analysis profile  |
| AIBN   | 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril)   |
| ATRP   | Radikalische Polymerisation unter Atomtransfer (Atom Transfer Radical Polymerization) |
| BA     | n-Butylacrylat  |
| BTAB   | Benzyltrimethylammoniumbromid   |
| CC     | Campherchinon   |
| DABCO  | Diazobicyclo[2.2.2]octan  |
| DBPO   | Dibenzoylperoxid  |
| DBTDL  | Dibutylzinndilaurat   |
| DCM    | Dichlormethan   |
| DEVP   | Diethylvinylphosphonat  |
| DiAA   | Diacrylsäure  |
| DMAc   | N,N-Dimethylacetamid  |
| DMF    | N,N-Dimethylformamid  |
| DMMPA  | Dimethyl(2-methacryloyloxyethyl)phosphonsäure-Derivate                                |
| DMPPA  | 2-[[2-(Dimethoxyphosphoryl)ethoxy]methyl]prop-2-ensäure                               |
| DMSO   | Dimethylsulfoxid  |
| DSC    | Dynamische Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry)                  |
| DTBP   | Di-tert-butylperoxid  |
| EA     | Ethylacetat   |
| ECPPA  | (2-[[2-(Ethoxycarbonyl)prop-2-en-1-yl]oxy]ethyl)phosphonsäure                         |
| ECPPAE | Ethyl-2-[[2-(dimethoxyphosphoryl)ethoxy]methyl]prop-2-enoat                           |
| e-KT   | erweiterte Kelen-Tüdös Methode (extended Kelen-Tüdös)                                 |
| EMA    | Ethylmethacrylat  |
| EMBO   | 4-(Dimethylamino)benzoesäureethylester  |
| EtOH   | Ethanol   |
| FSM    | Flammschutzmittel   |
| FTIR   | Fourier-Transform-Infrarot (Fourier transform infrared)                               |
| FRP    | Freie radikalische Polymerisation   |
| GDMA   | Glycidylmethacrylat   |
| HEA    | 2-Hydroxyethylacrylat   |
| HEMA   | 2-Hydroxyethylmethacrylat   |
| HQ     | Hydrochinon   |

|         |   |
|---------|---|
| IEMA    | 2-Isocyanatethylmethacrylat   |
| LiCl    | Lithiumchlorid  |
| LM      | Lösungsmittel   |
| LOI     | begrenzender Sauerstoffindex (Limiting Oxygen Index)                                    |
| MA      | Methylacrylat   |
| Me      | Methyl  |
| MEK     | Methylethylketon  |
| MMA     | Methylmethacrylat   |
| MWCO    | Ausschlussgrenze von Dialysemembranen bezüglich der Molmasse (Molecular Weight Cut Off) |
| n. g.   | nicht gemessen  |
| NMR     | Magnetische Kernspinresonanz (Nuclear Magnetic Resonance)                               |
| PAA     | Polyacrylsäure  |
| PAN     | Polyacrylnitril   |
| PEMC    | Brennstoffzellenmembran (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)                            |
| PET     | Polyethylenterephthalat   |
| PMMA    | Polymethylmethacrylat   |
| PS      | Polystyren  |
| PVA     | Polyvinylalkohol  |
| PVAc    | Polyvinylacetat   |
| PVDF    | Polyvinylidenfluorid  |
| pVT     | Druck-Volumen-Zeit  |
| REM     | Rasterelektronenmikroskop   |
| RSH     | Thiol   |
| SEC     | Gelpermeationschromatografie (Size Exclusion Chromatography)                            |
| TBPB    | tert-Butylperoxybenzoat   |
| t-Butyl | tertiär-Butyl   |
| TFMSA   | Trifluormethansulfonsäure   |
| TGA     | Thermogravimetrie   |
| THF     | Tetrahydrofuran   |
| TMSBr   | Trimethylsilylbromid  |
| VPA     | Vinylphosphonsäure  |

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

|   |    |
|---|----|
| Abbildung 1: Polymer mit Organophosphor-Einheit in der Hauptkette (links) und in der Seitenkette (rechts).....  | 1  |
| Abbildung 2: Gewählte Vorgehensweise zur Erzeugung von reaktiven Terpolymeren (Schema).....   | 3  |
| Abbildung 3: Chemische Strukturen der in der Arbeit verwendeten (Meth)acrylat- und Phosphonsäure(derivat)-Comonomere [11 - 12]. ....  | 4  |
| Abbildung 4: Chemische Strukturen der zum Einsatz kommenden Moleküle für die Terpolymerisation.....   | 5  |
| Abbildung 5: Ideales Reaktionsschema zur Bildung endgruppenfunktionalisierter Polymere durch thiolhaltige Kettenüberträger (Schema in Anlehnung an [28]).....                         | 10 |
| Abbildung 6: Radikalische Polymerisation unter Einsatz von Thiomaleinsäure als Kettenregler (nach [37]). ....   | 11 |
| Abbildung 7: Zeitabhängige Abnahme des spezifischen Volumens einer Probe bei konstanter Temperatur und konstantem Druck (links), Gleichung zur Berechnung des Umsatzes (rechts). .... | 19 |
| Abbildung 8: (Mögliche) Reaktion von GDMA mit Polymeren über Umesterung und Ringöffnungsmechanismus (nach [96]). ....   | 25 |
| Abbildung 9: Schema der basenkatalysierten Umsetzung von Epoxid- mit Carboxylgruppen (nach [98]).....   | 26 |
| Abbildung 10: Bruttogleichung zur Reaktion von Isocyanat mit polymergebundenen Hydroxylgruppen. ....  | 27 |
| Abbildung 11: Di- (rechts) und Trimerisierung (links) von Isocyanaten (nach [20]). ....   | 27 |
| Abbildung 12: Strukturformel von DBTDL (links) und DABCO (rechts). ....   | 28 |
| Abbildung 13: Bindungsvariationen eines Phosphonates an einer Metalloxid-Oberfläche (nach [128]).....   | 29 |
| Abbildung 14: Acetalisierung von PVA mit 3-(Diethylphosphonat)propanal/ Butanal (nach [137]).....   | 29 |
| Abbildung 15: Allgemeine Struktur der Dimethyl(2-methacryloyloxyethyl)phosphonsäure-Derivate (nach [139]). ....   | 30 |
| Abbildung 16: Schematische Darstellung einer Brennstoffzelle (nach [142]). ....   | 31 |
| Abbildung 17: Chemische Struktur von Nafion® (nach [153]). ....   | 32 |
| Abbildung 18: REM-Aufnahme der mikromechanische Bindung eines Komposits an vorbehandeltes Zahnsupstrat (nach [164]). ....   | 33 |
| Abbildung 19: Phosphonsäure-/ und Dihydrogenphosphat-Monomere als Additive für dentale Adhäsive (Auswahl nach [175]).....   | 34 |
| Abbildung 20: Allgemeine Strukturen organophosphatischer Verbindungen (nach [182]). ....  | 35 |
| Abbildung 21: Allgemeine Struktur der phosphorhaltigen Monomere für den Flammenschutz von PAN-Geweben (nach [195]). ....  | 36 |
| Abbildung 22: Modifizierung von Epoxidharzen mit Dialkyl- bzw. Diarylphosphat-Komponenten (nach [197]).....   | 37 |

|  |    |
|--|----|
| Abbildung 23: Chemische Struktur der bicyclischen Phosphonate für die Verbesserung der Flammbeständigkeit in ABS-Polymeren (nach [193]).....   | 37 |
| Abbildung 24: Umsatz-Zeit-Kurven von Homo(1)_pVT (Homo(HEMA), oben links), Homo(3)_pVT (Homo(ECPPA), oben rechts) und Copo(1b)_pVT (HEMA/ECPPA, 70/30 mol%, unten links) und Gesamtübersicht (unten rechts), aufgenommen bei 65 °C, 10 MPa in EtOH/H <sub>2</sub> O.....   | 45 |
| Abbildung 25: Spezifische Volumenänderung ausgewählter HEMA- ((Homo(1)_pVT) und ECPPA-Polymere ((Homo(3)_pVT) über die Reaktionszeit (24 h).....   | 46 |
| Abbildung 26: Umsatz-Zeit-Kurven von Homo(1)_pVT (Homo(HEMA), oben links), Homo(4)_pVT (Homo(ECPPAE), oben rechts) und Copo(2b)_pVT (HEMA/ECPPAE, 70/30 mol%, unten links) und Gesamtübersicht (unten rechts), aufgenommen bei 65 °C, 10 MPa in EtOH/H <sub>2</sub> O..... | 47 |
| Abbildung 27: Spezifische Volumenänderung ausgewählter HEMA- ((Homo(1)_pVT) und ECPPAE-Polymere ((Homo(4)_pVT) über die Reaktionszeit (24 h).....  | 48 |
| Abbildung 28: <sup>1</sup> H-NMR-Spektren von Copo(1b)_kin nach 0, 8, 16, 24, 32 und 40 min (Abnahme Monomer → Zunahme Polymer).....   | 51 |
| Abbildung 29: Grafische Auftragung $\eta$ über $\xi$ für das HEMA/ECPPA-System zum Zeitpunkt t = 24 min.....   | 52 |
| Abbildung 30: Copolymerisationsdiagramm für das HEMA/ECPPA-System nach 24 min.....   | 54 |
| Abbildung 31: Vertrauensintervall (95 %) der Copolymerisationsparameter des HEMA/ECPPA-Systems zum Zeitpunkt t = 24 min.....   | 56 |
| Abbildung 32: <sup>1</sup> H-NMR-Spektren von Copo(2b)_kin nach 0, 12, 20, 32, 44 und 52 min (Abnahme Monomer → Zunahme Polymer).....  | 58 |
| Abbildung 33: Grafische Auftragung $\eta$ über $\xi$ für das HEMA/ECPPAE-System zum Zeitpunkt t = 32 min.....  | 60 |
| Abbildung 34: Copolymerisationsdiagramm für das HEMA/ECPPAE-System nach 32 min.....  | 61 |
| Abbildung 35: Vertrauensintervall (95 %) der Copolymerisationsparameter des HEMA/ECPPAE-Systems zum Zeitpunkt t = 32 min.....  | 62 |
| Abbildung 36: Einbauverhältnis von HEMA und ECPPA im Copolymer der Zusammensetzung 70/30 mol%.....   | 65 |
| Abbildung 37: Einbauverhältnis von HEMA und ECPPAE im Copolymer der Zusammensetzung 70/30 mol%.....  | 66 |
| Abbildung 38: Schema der DiAA-Bildung via Michael-Addition.....  | 70 |
| Abbildung 39: Schema der Bildung von 3-Hydroxypropionsäure via elektrophiler Addition.....   | 70 |
| Abbildung 40: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von Homo(2)-1 in DMSO-d <sub>6</sub> . ....  | 71 |
| Abbildung 41: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von Homo(5)-1 in D <sub>2</sub> O.....   | 74 |
| Abbildung 42: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von Copo(1c)-1 in DMSO-d <sub>6</sub> , angesäuert mit TFA-d.....  | 76 |
| Abbildung 43: Wasserlösliche Kettenregler für freie radikalische Polymerisation: NAC (links) und ME (rechts).....  | 77 |
| Abbildung 44: Grafische Bestimmung der Kettenübertragungskonstante von ME und NAC für das Copolymersystem HEMA/ECPPA (90/10 mol%). ....  | 78 |

|  |     |
|--|-----|
| Abbildung 45: Idealisiertes Reaktionsschema zur Bildung von Thiol-En-Produkten bei der kettengeregelten radikalischen Polymerisation (Schema in Anlehnung an [213]). | 79  |
| Abbildung 46: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von Copo(2c)-1 in DMSO-d <sub>6</sub> .  | 82  |
| Abbildung 47: Grafische Bestimmung der Kettenübertragungskonstante von NAC für das Copolymersystem HEMA/ECPPAE (50/50 mol%).   | 83  |
| Abbildung 48: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von Copo(3b)_NAC-1 in DMSO-d <sub>6</sub> , angesäuert mit TFA-d.  | 86  |
| Abbildung 49: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von Copo(4c)-1 in DMSO-d <sub>6</sub> , angesäuert mit TFA-d.  | 88  |
| Abbildung 50: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von Copo(5a)-1 in D <sub>2</sub> O.  | 91  |
| Abbildung 51: Bruttogleichung der polymeranalogen Umsetzung von HEMA/ECPPA(E) und IEMA.  | 93  |
| Abbildung 52: Schema der Umsetzung von Isocyanat mit Wasser und deren Folgereaktionen (nach [217]).  | 95  |
| Abbildung 53: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von Ter(2a)_30-1 in DMSO-d <sub>6</sub> .  | 96  |
| Abbildung 54: Bruttogleichung der polymeranalogen Umsetzung von HEMA/ECPPA und GDMA.   | 100 |
| Abbildung 55: Bruttogleichung der polymeranalogen Umsetzung von AA/ECPPA und GDMA.   | 103 |
| Abbildung 56: Bruttogleichung der polymeranalogen Umsetzung von AA/DMPPA und GDMA.   | 104 |
| Abbildung 57: Bruttogleichung der polymeranalogen Umsetzung von AA/ECPPAE und GDMA.  | 105 |
| Abbildung 58: Vorschlag für den Ablauf der Epoxid-Carboxyl-Reaktion mit Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -DMF-Katalyse.  | 108 |
| Abbildung 59: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von Ter(6c)_25_Mg-2 in DMSO-d <sub>6</sub> .   | 109 |
| Abbildung 60: Schema der Phosphonsäureestersterspaltung mit Trialkylhalogeniden (nach [231]).  | 111 |
| Abbildung 61: <sup>1</sup> H-NMR-Spektren vor (Ter(2c)_15-2 (schwarz)) und nach der Esterspaltung mit TMSBr (Ter(2c)_15_S-2 (rot)) in DMSO-d <sub>6</sub> .          | 114 |
| Abbildung 62: <sup>1</sup> H-NMR-Spektren vor (Ter(6c)_25_Mg-2 (schwarz)) und nach der Esterspaltung mit TMSBr (Ter(6c)_25_S-1 (rot)) in DMSO-d <sub>6</sub> .       | 116 |
| Abbildung 63: Mögliche Struktur der AA/ECPPA/GDMA-Terpolymere nach der Esterspaltung.  | 117 |
| Abbildung 64: Schematische Darstellung des Löslichkeitsverhaltens der HEMA-Polymere (t. l. = teillöslich).   | 120 |
| Abbildung 65: Schematische Darstellung des Löslichkeitsverhaltens der AA-Polymere (t. l. = teillöslich).   | 122 |
| Abbildung 66: DSC-Kurven des 2. Aufheizens für die Homopolymere (mit Homo(1)-3 = Homo(HEMA), Homo(2)-1 = PAA, Homo(3)-2 = Homo(ECPPA), Homo(5)-1 = Homo(DMPPA)).     | 124 |
| Abbildung 67: DSC-Kurven des 2. Aufheizens für die Copo(1)-Serie (HEMA/ECPPA) im Vergleich mit Homo(1)-3 (Homo(HEMA)).   | 125 |
| Abbildung 68: DSC-Kurven des 2. Aufheizens für die Copo(2)-Serie (HEMA/ECPPAE) im Vergleich mit Homo(1)-3 (Homo(HEMA)).  | 126 |

|  |     |
|--|-----|
| Abbildung 69: DSC-Kurven des 2. Aufheizens für die Copo(4)-Serie (AA/ECPPAE, links), im Vergleich mit Homo(2)-1 (PAA) und die $T_g$ -Werte in Abhängigkeit vom AA-Anteil (ungeregelt schwarz, kettengeregelt rot) (rechts). .....                    | 127 |
| Abbildung 70: DSC-Kurven des 2. Aufheizens für die Copo(5)-Serie (AA/DMPPA) im Vergleich mit Homo(2)-1 (PAA).....  | 127 |
| Abbildung 71: DSC-Kurven des 2. Aufheizens für ausgewählte HEMA-Terpolymere (HEMA/ECPPA(E)/IEMA) im Vergleich mit Copo(2a)-1 (HEMA/ECPPAE). .....  | 128 |
| Abbildung 72: DSC-Kurven des 2. Aufheizens für ausgewählte AA-Terpolymere (AA/ECPPA(E)/GDMA) im Vergleich mit Copo(4b)-1 bzw. Copo(4c)-1 (AA/ECPPAE).....  | 129 |
| Abbildung 73: TGA-Messungen für die Homopolymere (unter $N_2$ -Atmosphäre, mit Homo(1)-3 = Homo(HEMA), Homo(2)-1 = PAA, Homo(3)-2 = Homo(ECPPA), Homo(4)-1 = Homo(ECPPAE), Homo(5)-1 = Homo(DMPPA)). .....   | 131 |
| Abbildung 74: TGA-Messungen für die Copo(1)-Serie ((HEMA/ECPPA) unter $N_2$ -Atmosphäre). .....  | 133 |
| Abbildung 75: TGA-Messungen für die Copo(2)-Serie ((HEMA/ECPPAE) unter $N_2$ -Atmosphäre). .....   | 134 |
| Abbildung 76: TGA-Messungen für die Copo(4)-Serie ((AA/ECPPAE) unter $N_2$ -Atmosphäre). ....  | 136 |
| Abbildung 77: TGA-Messungen für die Copo(5)-Serie ((AA/DMPPA) unter $N_2$ -Atmosphäre). ....   | 137 |
| Abbildung 78: TGA-Messungen für die Ter(2a)-Serie ((HEMA/ECPPA(E)/IEMA) unter $N_2$ -Atmosphäre) und Copo(2a)-1 (HEMA/ECPPAE).....   | 139 |
| Abbildung 79: TGA-Messungen für die Ter(6)-Serie ((AA/ECPPA(E)/GDMA) unter $N_2$ -Atmosphäre) und Copo(4b)-1 (AA/ECPPAE). .....  | 140 |
| Abbildung 80: Titrationskurven von AA-, DMPPA-Monomer und den dazugehörigen Homopolymeren in EtOH/ $H_2O$ (50/50 Vol%/Vol%). .....   | 143 |
| Abbildung 81: Titrationskurven des ECPPA-Monomers, Homo(3)-1 (Homo(ECPPA) und Copo(1c)-1 (HEMA/ECPPA, 50/ 50 mol%) in EtOH/ $H_2O$ (1/1 Vol%/Vol%). .....  | 144 |
| Abbildung 82: Siliziumwafer nach Beschichtung mit Copo(1c)-1 (HEMA/ECPPA-Copolymer, 50/50 mol%), LM: Methanol).....  | 145 |
| Abbildung 83: Raman-Spektren (Bereich $1510 - 1840 \text{ cm}^{-1}$ ) der Probe Ter(2a)_15_S-2 vor der Photopolymerisation (blau, Referenz) und danach (rot, grün) mit rot (Versuch1) = 20 min bestrahlt und grün (Versuch2) = 5 min bestrahlt. .... | 147 |
| Abbildung 84: Struktur der für die Haftuntersuchungen eingesetzten IEMA-Terpolymere.....   | 149 |
| Abbildung 85: REM-Aufnahmen von adhäsiven Füllungsgrenzen, Vergleich von guter Randqualität (rechts) mit schlechter Randqualität (links) [Aufnahme: Ivoclar Vivadent AG]. .....  | 151 |
| Abbildung 86: Schematische Darstellung der Vorgehensweise zur Erzeugung von reaktiven Terpolymeren.....  | 153 |
| Abbildung 87: Strukturen der in dieser Arbeit eingesetzten phosphorhaltigen Comonomere. ....   | 154 |
| Abbildung 88: Erfolgreich synthetisiertes und mit IEMA-modifiziertes Terpolymer. ....  | 155 |
| Abbildung 89: Allgemeine Bruttogleichung der Copolymerisation.....   | 161 |

|   |     |
|---|-----|
| Abbildung 90: Copolymer HEMA/ECPPA (Copo(1)). .....   | 163 |
| Abbildung 91: Copolymer HEMA/ECPPAE (Copo(2)). .....  | 164 |
| Abbildung 92: Copolymer AA/ECPPA (Copo(3)). .....   | 165 |
| Abbildung 93: Copolymer AA/ECPPAE (Copo(4)). .....  | 166 |
| Abbildung 94: Copolymer AA/DMPPA (Copo(5)). .....   | 167 |
| Abbildung 95: Reaktion der polymeranalogen Umsetzung von HEMA/ECPPA(E) und IEMA. ....                 | 170 |
| Abbildung 96: Reaktion der polymeranalogen Umsetzung von AA/ECPPA(E) bzw.<br>AA/DMPPA und GDMA. ....  | 171 |
| Abbildung 97: Reaktion zur Phosphonsäureesterspaltung mit Trimethylsilylbromid. ....                  | 171 |
| Abbildung 98: 1,4-Benzendimethanol, interner Standard für Inline- <sup>1</sup> H-NMR-Monitoring. .... | 177 |



## TABELLENVERZEICHNIS

|  |    |
|--|----|
| Tabelle 1: Kettenübertragungskonstanten ( $C_i$ ) für Thiolverbindungen (X-SH) zu drei verschiedenen Monomeren, 60 °C, Massepolymerisation [19], [27].   | 10 |
| Tabelle 2: Copolymerisationsarten für die Copolymerisationsparameter $r_1$ und $r_2$ [51].   | 14 |
| Tabelle 3: Homopolymerisationsbedingungen und Strukturformeln ausgewählter Phosphon- bzw. Phosphorsäurederivate.   | 21 |
| Tabelle 4: Reaktionsbedingungen ausgewählter (Co)polymerisationen.   | 22 |
| Tabelle 5: Synthetisierte Homopolymere, ihre Strukturen und Bezeichnungen.   | 39 |
| Tabelle 6: Synthetisierte, auf HEMA-basierende Co- und Terpolymere, ihre Strukturen und Bezeichnungen.   | 40 |
| Tabelle 7: Synthetisierte, auf AA-basierende Copolymere, ihre Strukturen und Bezeichnungen.  | 42 |
| Tabelle 8: Synthetisierte Terpolymere auf Basis von AA, ihre Struktur und Bezeichnungen.   | 43 |
| Tabelle 9: Peakintensitäten und daraus ermittelte Stoffmengenkonzentrationen der Monomer- und Copolymerzusammensetzung am Beispiel von HEMA/ECPPA (90/10 mol%).                                | 49 |
| Tabelle 10: Notwendige Parameter zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter des HEMA/ECPPA-Systems zum Zeitpunkt $t = 24$ min (Reaktionszeit).  | 53 |
| Tabelle 11: Copolymerisationsparameter (Auswertung nach e-KT) für das HEMA/ECPPA-System (gültig für alle Copolymerzusammensetzungen).  | 54 |
| Tabelle 12: Copolymerisationsparameter (Auswertung mittels nicht-linearer, stochastischer Methode) für das HEMA/ECPPA-System (gültig für alle Copolymerzusammensetzungen).                     | 55 |
| Tabelle 13: Notwendige Parameter zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter des HEMA/ECPPAE-Systems zum Zeitpunkt $t = 32$ min (Reaktionszeit).   | 59 |
| Tabelle 14: Copolymerisationsparameter (Auswertung nach e-KT) für das HEMA/ECPPAE-System (gültig für alle Copolymerzusammensetzungen).   | 60 |
| Tabelle 15: Copolymerisationsparameter (Auswertung mittels nicht-linearer, stochastischer Methode) für das HEMA/ECPPAE-System (gültig für alle Copolymerzusammensetzungen).                    | 62 |
| Tabelle 16: Abgeschätzte $Q$ - und $e$ -Werte der Copolymere HEMA/ECPPA und HEMA/ECPPAE sowie deren Copolymerisationsparameter nach e-KT ( $Q/e$ -Wert von HEMA der Literatur entnommen (52)). | 63 |
| Tabelle 17: Ergebnisse der HEMA-Polymerisationen (Homo(1), 65 °C, 5 h in EtOH/H <sub>2</sub> O) und der Molmassenbestimmung.   | 68 |
| Tabelle 18: Ergebnisse der AA-Polymerisationen (Homo(2), 65 °C, 5 h in EtOH/H <sub>2</sub> O) und Molmassenbestimmung.   | 69 |
| Tabelle 19: Ergebnisse der ECPPA-Polymerisationen (Homo(3), 65 °C, 5 h in EtOH/H <sub>2</sub> O), Molmassenbestimmung und Elementaranalyse.  | 72 |
| Tabelle 20: Ergebnisse der ECPPAE-Polymerisationen (Homo(4), 65 °C, 5 h in EtOH/H <sub>2</sub> O), Molmassenbestimmung und Elementaranalyse.   | 73 |

|  |     |
|--|-----|
| Tabelle 21: Ergebnisse der DMPPA-Polymerisationen (Homo(5), 65 °C, 5 h in EtOH/H <sub>2</sub> O), Molmassenbestimmung. ....  | 73  |
| Tabelle 22: Ergebnisse der HEMA/ECPPA-Polymerisationen (Copo(1), 65 °C, 5 h in EtOH/H <sub>2</sub> O), Molmassenbestimmung und Elementaranalyse. ....  | 75  |
| Tabelle 23: Ergebnisse kettengeregelter HEMA/ECPPA-Polymerisationen (Copo(1)_ME- und Copo(1)_NAC, 65 °C, 5 h in EtOH/H <sub>2</sub> O) sowie Molmassenbestimmung. ....                       | 77  |
| Tabelle 24: Ergebnisse der HEMA/ECPPAE-Polymerisationen (Copo(2), 65 °C, 5 h in EtOH/H <sub>2</sub> O), Molmassenbestimmung und Elementaranalyse. ....                                       | 81  |
| Tabelle 25: Ergebnisse kettengeregelter HEMA/ECPPAE-Polymerisationen ((Copo(2)_NAC), 65 °C, 5 h in EtOH/H <sub>2</sub> O) sowie Molmassenbestimmung. ....                                    | 83  |
| Tabelle 26: Ergebnisse der AA/ECPPA-Polymerisation ((Copo(3c)-1), 65 °C, 5 h in EtOH/H <sub>2</sub> O) sowie Molmassenbestimmung. ....   | 85  |
| Tabelle 27: Ergebnisse kettengeregelter AA/ECPPA-Polymerisationen ((Copo(3)_NAC), 65 °C, 5 h in EtOH/H <sub>2</sub> O) sowie Molmassenbestimmung. ....                                       | 86  |
| Tabelle 28: Ergebnisse der AA/ECPPAE-Polymerisationen (Copo(4), 65 °C, 5 h in EtOH/H <sub>2</sub> O), Molmassenbestimmung und Elementaranalyse. ....   | 87  |
| Tabelle 29: Ergebnisse kettengeregelter AA/ECPPAE-Polymerisationen ((Copo(4)_NAC), 65 °C, 5 h in EtOH/H <sub>2</sub> O) sowie Molmassenbestimmung. ....                                      | 89  |
| Tabelle 30: Ergebnisse der AA/DMPPA-Polymerisationen (Copo(5), 65 °C, 5 h in EtOH/H <sub>2</sub> O), Molmassenbestimmung und Elementaranalyse. ....  | 90  |
| Tabelle 31: Ergebnisse kettengeregelter AA/DMPPA-Polymerisationen ((Copo(5)_NAC), 65 °C, 5 h in EtOH/H <sub>2</sub> O) sowie Molmassenbestimmung. ....                                       | 92  |
| Tabelle 32: Ergebnisse der polymeranalogen Umsetzungen von HEMA/ECPPA-Copolymeren mit IEMA (Ter(1)), DMSO, 48 h, 50 °C, Kat.: DBTDL, (vgl. mit den dazugehörigen Ausgangscopolymeren). ....  | 94  |
| Tabelle 33: Ergebnisse der polymeranalogen Umsetzungen von HEMA/ECPPAE-Copolymeren mit IEMA (Ter(2)), DMSO, 48 h, 50 °C, Kat.: DBTDL, (vgl. mit den dazugehörigen Ausgangscopolymeren). .... | 97  |
| Tabelle 34: Ergebnisse der polymeranalogen Umsetzungen von HEMA/ECPPA-Copolymeren mit GDMA (Ter(3), vgl. mit den dazugehörigen Ausgangscopolymeren). ....                                    | 101 |
| Tabelle 35: Ergebnisse der polymeranalogen Umsetzungen von AA/ECPPA-Copolymeren mit GDMA (Ter(4), vgl. mit den dazugehörigen Ausgangscopolymeren). ....                                      | 103 |
| Tabelle 36: Ergebnisse der polymeranalogen Umsetzungen von AA/DMPPA-Copolymeren mit GDMA (Ter(5), vgl. mit den dazugehörigen Ausgangscopolymeren). ....                                      | 105 |
| Tabelle 37: Ergebnisse der polymeranalogen Umsetzungen von AA/ECPPAE-Copolymeren mit GDMA (Ter(6), vgl. mit den dazugehörigen Ausgangscopolymeren). ....                                     | 107 |
| Tabelle 38: Ergebnisse der Phosphonsäureesterspaltung von HEMA/ECPPAE/IEMA-Terpolymeren mit TMSBr und anschließender Hydrolyse, 5 h, 30 °C. ....   | 112 |
| Tabelle 39: Ergebnisse der Phosphonsäureesterspaltung von AA/ECPPAE/GDMA-Terpolymeren mit TMSBr und Methanol, 5 h, 30 °C. ....   | 115 |
| Tabelle 40: Löslichkeiten ausgewählter Homopolymere. ....  | 119 |
| Tabelle 41: Ergebnisse der TGA-Messungen (Hauptabbaumaxima) der Homopolymere. ....   | 131 |

|  |     |
|--|-----|
| Tabelle 42: Ergebnisse der TGA-Messungen (Hauptabbaumaxima) geregelter und unregelter Copo(1)-Proben (HEMA/ECPPA).....                               | 132 |
| Tabelle 43: Ergebnisse der TGA-Messungen (Hauptabbaumaxima) geregelter und unregelter Copo(2)-Proben (HEMA/ECPPAE).....                              | 134 |
| Tabelle 44: Ergebnisse der TGA-Messungen (Hauptabbaumaxima) geregelter und unregelter Copo(4)-Proben (AA/ECPPAE). ....                               | 135 |
| Tabelle 45: Ergebnisse der TGA-Messungen (Hauptabbaumaxima) geregelter und unregelter Copo(5)-Proben (AA/DMPPA). ....                                | 137 |
| Tabelle 46: Ergebnisse der TGA-Messungen (Hauptabbaumaxima) von HEMA-basierenden Terpolymeren und ihren Hydrolyseprodukten (Ter(2)). ....            | 138 |
| Tabelle 47: Ergebnisse der TGA-Messungen (Hauptabbaumaxima) von AA-basierenden Terpolymeren und einem Hydrolyseprodukt (Ter(6)).....                 | 139 |
| Tabelle 48: Ergebnisse der Kontaktwinkelbestimmung (Messflüssigkeit n-Hexadecan).....  | 145 |
| Tabelle 49: Dentin- und Schmelzhaftwerte aus Scherhaftuntersuchungen. ....   | 149 |
| Tabelle 50: Randspaltvermessungen mittels Rasterelektronenmikroskop. ....  | 151 |
| Tabelle 51: Verwendete Materialien.....  | 159 |
| Tabelle 52: Homopolymerisationen, Synthese in EtOH/H <sub>2</sub> O, 65 °C, 5 h, 7 - 27 Ma%<br>Monomer in Lösung. ....                               | 162 |
| Tabelle 53: Copolymerisation Copo(1a-c) in EtOH/H <sub>2</sub> O, 65 °C, 5 h.....  | 163 |
| Tabelle 54: Copolymerisation Copo(2a-c) in EtOH/H <sub>2</sub> O, 65 °C, 5 h.....  | 164 |
| Tabelle 55: Copolymerisation Copo(3b-c) in EtOH/H <sub>2</sub> O, 65 °C, 5 h. ....   | 165 |
| Tabelle 56: Copolymerisation Copo(4a-c) in EtOH/H <sub>2</sub> O, 65 °C, 5 h.....  | 166 |
| Tabelle 57: Copolymerisation (Copo(5a-c) in EtOH/H <sub>2</sub> O, 65 °C, 5 h. ....  | 167 |
| Tabelle 58: Kettengeregelte HEMA/ECPPA-Copolymere, Synthese in EtOH/Wasser<br>(1/1 Vol/Vol), 5 h, 65 °C, Initiator: AIBN, Kettenregler: ME. ....     | 168 |
| Tabelle 59: Kettengeregelte Copolymere, Synthese in EtOH/Wasser (1/1 Vol/Vol),<br>5 h, 65 °C, Initiator: AIBN, Kettenregler: NAC. ....               | 169 |
| Tabelle 60: Katalysatoren für die GDMA-Umsetzung. ....   | 170 |
| Tabelle 61: HEMA/ECPPA/IEMA-Terpolymere (Ter(1b-c)), Umsetzung in DMSO, 48 h,<br>50 °C, Kat.: DBTDL.....   | 172 |
| Tabelle 62: HEMA/ECPPAE/IEMA-Terpolymere (Ter(2a, b)), Umsetzung in DMSO, 48 h,<br>50 °C, Kat.: DBTDL.....   | 172 |
| Tabelle 63: Polymeranaloge Umsetzungen mit GDMA, Umsetzungen mit variierender<br>Temperatur/Reaktionsdauer/Lösungsmitteln. ....                      | 174 |
| Tabelle 64: Phosphonsäureesterspaltung mit Trimethylsilylbromid in DMF bei 30 °C. ....   | 176 |
| Tabelle 65: Einwaagen zur Herstellung der Stammlösungen.....   | 178 |
| Tabelle 66: Monomerlösungen für die Dilatometrie, in EtOH/H <sub>2</sub> O (1:1 Vol%/Vol%)<br>[M] <sub>0</sub> /[I] <sub>0</sub> = 40 (konst.). .... | 180 |
| Tabelle 67: Übersicht der für die Kontaktwinkelmessungen vorbereiteten Proben und<br>deren Ausgangszusammensetzung. ....                             | 181 |

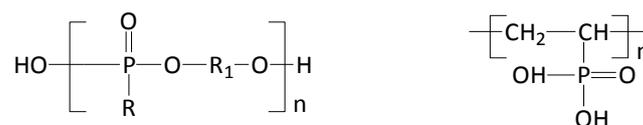


## 1 EINLEITUNG

In den letzten Jahren haben Organophosphorverbindungen durch ihre vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten außerordentliche wirtschaftliche Bedeutung erlangt. Phosphororganische Verbindungen sind Verbindungen, welche Kohlenstoff-Phosphor-Bindungen aufweisen, wobei speziell die Phosphonsäure und ihre Analoga hervorzuheben sind. Von den vielen verschiedenen Typen der Organophosphor-Moleküle sind sie - nicht zuletzt aufgrund ihrer großen strukturellen Vielfalt - diejenigen Verbindungen, welchen die größte technische Bedeutung beigemessen wird. Die hohe thermische Stabilität der C-P-Bindung macht die Phosphonsäuren (zweibasig,  $R-P(O)(OH)_2$ ) und ihre Derivate beispielsweise zu exzellenten Flammenschutzadditiven [1].

Zur Erzeugung neuer multifunktionaler Polymere können Organophosphor-Grundeinheiten in die Haupt- bzw. Seitenketten von Polymeren eingebaut werden. Damit können lineare oder vernetzte Produkte erzeugt werden, die eine Vielzahl interessanter Eigenschaften aufweisen, z. B. Hydrophilie, Biokompatibilität bzw. Bioaktivität.

Die durch den Einbau von Organophosphor-Strukturen in ein Polymer erzeugten Charakteristika erstrecken sich über einen weiten Bereich und umfassen neben dem Flammenschutz u. a. auch die Adhäsion an Glas und Metallen, einen hohen Brechungsindex, Resistenz gegen mechanischen Abrieb und Säuren und attraktive mechanische Eigenschaften. Ferner nehmen organische Polyphosphorverbindungen, z. B. Polyphosphate, aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit zu natürlich vorkommenden Biopolymeren eine zentrale Rolle in der Entstehung einer neuen Klasse von wasserlöslichen, nicht toxischen, biokompatiblen, bioabbaubaren und thermoresponsiven Polymeren ein [2 - 4]. Abbildung 1 zeigt zwei Möglichkeiten des Einbaus von phosphororganischen Komponenten in ein Polymer.



**Abbildung 1: Polymer mit Organophosphor-Einheit in der Hauptkette (links) und in der Seitenkette (rechts).**

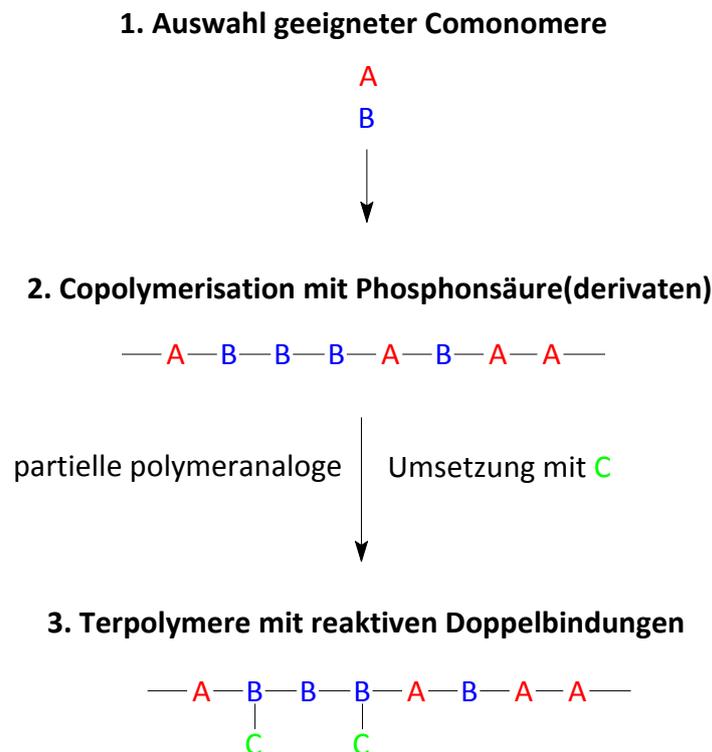
In dieser Arbeit sollen Phosphonsäure(derivat)-Copolymere mittels polymeranaloger Reaktion dahingehend zu Terpolymeren umgesetzt werden, dass die entstehenden Produkte neben den Phosphonsäuresubstituenten auch reaktive funktionelle Gruppen aufweisen. Polymeranaloge Umsetzungen werden zur chemischen Modifizierung, z. B. zum Einbau von ionischen Ladungen und funktionellen Gruppen in das schon vorhandene Makromolekül genutzt. Vorteilhafterweise können somit Polymere erzeugt werden, welche sich mittels Polymerisation nicht erschließen lassen. Ein klassisches Beispiel hierfür ist die Verseifung bzw. Umesterung von Polyvinylalkohol, ausgehend von Polyvinylacetat [20]. Modifizierungen der Poly-phosphoreinheiten nach der Polymerisation sind ebenfalls denkbar [5]. Mit Hilfe der neu eingebrachten (Multi-)funktionalitäten ist es möglich, gewünschte Materialeigenschaften zu steuern.



## 2 ZIELSTELLUNG

Ziel dieser Arbeit war es, neuartige Terpolymere mit Phosphonsäureeinheiten zu synthetisieren. Der Vorteil der angestrebten Systeme besteht in ihrer Multifunktionalität, die den entstehenden Polymeren umfangreiche Einsatzmöglichkeiten eröffnet.

Dazu sollten zunächst (meth)acrylathaltige Phosphonsäure(derivat)-Copolymere hergestellt werden, welche nachfolgend über vorhandene funktionelle Gruppen der (Meth)acrylat-Comonomere partiell polymeranalog umgesetzt werden sollten. Eine schematische Darstellung der zur Erzeugung der Terpolymere gewählten Vorgehensweise ist in Abbildung 2 gezeigt.



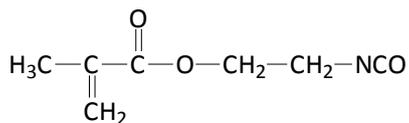
**Abbildung 2: Gewählte Vorgehensweise zur Erzeugung von reaktiven Terpolymeren (Schema).**

Die in Abbildung 3 dargestellten (Meth)acrylate und systematisch variierten Phosphonsäure(derivate) wurden als Comonomere für die Copolymerisation gewählt. All diese Monomere sind bereits publiziert bzw. patentiert [6 - 7]. Im Gegensatz zu phosphonatbasierenden Vinyl- und Allyl-Monomeren, welche für ihre geringe Reaktivität in (Co)polymerisationen bekannt sind [8], sollten in dieser Arbeit Monomere mit einer Ethylmethacrylat- bzw. Acrylsäuregruppe eingesetzt werden. Die dargestellten Phosphonsäure(derivate) sollten somit jeweils mit 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) bzw. Acrylsäure (AA) copolymerisiert werden. Diese Comonomere weisen Eigenschaften auf, die sie für Anwendungen, z. B. im biomedizinischen Bereich, prädestinieren. Poly(HEMA) ist bekannt für eine gute Biokompatibilität [9] und Hydrophilie (Polarität), wobei letzteres mit einer guten Haftvermittlung, z. B. auf Dentin, Glas und Metallen [10] einhergeht.

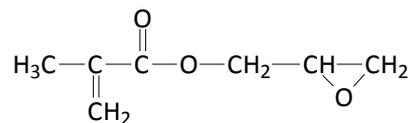


Die Reaktivität ausgewählter Comonomersysteme und somit deren Wachstumsgeschwindigkeit sollte in kinetischen Studien mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht und durch die Anwendung eines linearen Auswertungssystems nach Kelen-Tüdös [40] berechnet werden. Um im Vorfeld einen groben Überblick über den Reaktionsverlauf der Homo- und Copolymerisation zu erhalten, wurde ein spezielles Dilatometer (pVT-Apparatur) eingesetzt, da sich durch die so erhaltenen Umsatz-Zeit-Kurven allgemeine Rückschlüsse auf das Polymerisationsverhalten ziehen lassen.

Die polymeranalogen Umsetzungen der in den Copolymeren vorhandenen Hydroxyl- bzw. Carboxylgruppen stellten einen weiteren Bestandteil dieser Arbeit dar. Die Reaktionen wurden mit dem Ziel durchgeführt, reaktive Doppelbindungen in die Copolymere einzuführen und damit neuartige Terpolymere herzustellen, die eine nachträgliche Vernetzung der Produkte ermöglichen. Dazu sollten Glycidylmethacrylat (2,3-Epoxypropylmethacrylat) bzw. 2-Isocyanatethylmethacrylat zum Einsatz kommen und die Terpolymere anschließend in Bezug auf ihre Struktur, Molmasse und Löslichkeiten studiert werden. Die Einführung von reaktiven funktionellen Gruppen eröffnet den entstehenden Terpolymeren umfangreiche Einsatzmöglichkeiten, z. B. in der Lack- und Beschichtungs- sowie Korrosionsschutztechnologie.



2-Isocyanatethylmethacrylat (IEMA)



Glycidylmethacrylat (GDMA)

**Abbildung 4: Chemische Strukturen der zum Einsatz kommenden Moleküle für die Terpolymerisation.**

Der Vorteil der Terpolymere mit Phosphonsäuregruppierungen gegenüber herkömmlichen Systemen sollte in ihrer Multifunktionalität bestehen, die die Anzahl der Komponenten, z. B. in Lacken, reduzieren könnte und damit eine Entmischung verhindert. Ferner dienen die neuen Funktionalitäten der Löslichkeitsverbesserung. Wasserlösliche Terpolymere könnten ebenso als Emulsionsstabilisator eingesetzt werden, wie auch als Modifikator von Kopplungsreagenzien (z. B. zur Verbesserung der Haftfähigkeit auf Zusatz- und Füllstoffen) und Verträglichkeitsvermittlern [18].

Die Copolymere sollten nach der Synthese ein über die Zusammensetzung einstellbares Anforderungsprofil aufweisen. Dies umfasste zum einen die Reinheit der erhaltenen Copolymerproben, da diese nach ihrer Aufarbeitung monomerefrei erscheinen sollten. Zum anderen sollten die Copolymere in nicht toxischen Lösungsmitteln löslich sein. Zur Darstellung gut löslicher Polymere wurden mittlere Molmassen um 50 kg/mol ( $M_n$ ) angestrebt, wobei gegebenenfalls der Einsatz von Kettenreglern zur Kontrolle der Molmasse erfolgen sollte. Zur Bestimmung der chemischen Eigenschaften sollten  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektroskopie, Gelpermeationschromatografie, Kontaktwinkeluntersuchungen, Säure-Base-Titrationen und zur Evaluierung des thermischen Verhaltens dynamische Differenzkalorimetrie und thermogravimetrische Analysen eingesetzt werden. Weiterhin sollte untersucht werden, ob eine nachträgliche, photoinitierte Vernetzung der Terpolymere möglich ist.



### 3 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

#### 3.1 Freie radikalische Polymerisation

Die freie radikalische Polymerisation (FRP) ist eine klassische Polymerisationsmethode, der zahlreiche Monomere, die Doppelbindungen enthalten, zugänglich sind. Die Erzeugung von hochmolekularen Polymeren ist hierbei zum Beispiel auch möglich, wenn die Monomere vor ihrem Einsatz nicht entstabilisiert wurden und geringe Anteile von Sauerstoff im Reaktionsgemisch vorhanden sind. Weiterhin sind die Aufreinigung und insbesondere die Trocknung von Lösungsmitteln nicht notwendig, da diese Polymerisationsmethode auch in wässrigem Medium durchgeführt werden kann [19].

Als Ausgangsverbindungen für die radikalische Polymerisation werden zumeist Monomere mit Kohlenstoff-Doppelbindungen eingesetzt. Ein Großteil der heutzutage technisch hergestellten Polymere, z. B. Polyacrylnitril, Polystyren und Polyvinylacetat, werden aus der strukturellen Einheit  $\text{CH}_2=\text{CXY}$  erzeugt.

Die FRP ist eine Kettenwachstumsreaktion, bestehend aus mehreren Elementarreaktionen, welche im Folgenden näher erläutert werden.

##### 1. Kettenstart

Durch Zugabe oder Bildung der kettenstartenden Spezies - wie hier Radikale - wird die Startreaktion mit dem Monomer initiiert, wobei die radikalische Funktion auf das Monomer übergeht. Die Radikalbildungsreaktion ist geschwindigkeitsbestimmend, da sie langsamer verläuft als die Startreaktion [20].



Die Bildung von Radikalen kann unter Zuhilfenahme von  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Strahlung bzw. Licht, sowie häufiger auch thermisch initiiert werden. Persulfate, Dialkylperoxide, Azoverbindungen und Peroxyester sind u.a. typische Vertreter von Radikalbildnern. Der häufig eingesetzte thermolabile Initiator 2,2'-Azo-bis(2-methylpropionitril) (AIBN), wird allgemein in einem Temperaturbereich von 50 - 80 °C eingesetzt [21] und zerfällt unter Stickstoffabspaltung in zwei 2-Cyano-2-propyl-Radikale, welche ihrerseits mit dem Monomer reagieren. Nicht alle gebildeten Initiatorradikale lösen ein Kettenwachstum aus, da die Radikale nach der Dissoziation der Azoverbindung von einem Lösungsmittelkäfig umgeben sind, den sie zunächst verlassen müssen.

##### 2. Kettenwachstumsreaktion

Das Kettenwachstum (Propagation) erfolgt in Form von Additionsreaktionen des in Gleichung 2 gebildeten Radikals  $\text{RM}\cdot$  an die vorhandenen Monomere. In diesem Schritt wird die eigentliche Struktur des Polymermoleküls ausgebildet ( $\text{P}_n\cdot$ ).



Während der Wachstumsreaktion wird die Radikalkonzentration als konstant betrachtet, was dazu führt, dass die Radikale am Kettenende das Wachstum kontinuierlich fortführen. Bei Polymerisationsgraden größer 100 ist ein Großteil des vorhandenen Monomers durch die Wachstumsreaktion zum Makromolekül verbraucht, so dass die Wachstumsgeschwindigkeit  $v_w$  mit der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit  $v_{Br}$  gleichgesetzt werden kann:

$$v_{Br} = k_w \cdot [\text{P}_n\cdot][\text{M}] \quad (4)$$

Insgesamt wird die Wachstumsreaktion von sterischen und polaren Wechselwirkungen des Polymerradikals und des Monomers beeinflusst. Je besser das Polymerradikal mesomeriestabilisiert werden kann - beispielsweise durch das  $\pi$ -Elektronensystem von Styren - desto langsamer verläuft die Reaktion [22].

### 3. Abbruchsreaktion

Die Beendigung des Kettenwachstums wird hauptsächlich durch die Reaktion zweier Polymerradikale miteinander ausgelöst, wobei zwischen Disproportionierung und Rekombinationsreaktion unterschieden werden kann.  $k_{ab}$  bezeichnet die Geschwindigkeitskonstante beider Abbruchsreaktionen.



Die Disproportionierung ( $\text{P}_1^{\text{H}} + \text{P}_2^{\bar{}}$ ) führt zu Polymerketten, von denen die Hälfte Doppelbindungen aufweist. Handelt es sich dabei um kurzkettenige Polymermoleküle, können die Doppelbindungen analytisch nachgewiesen werden. Bei der Rekombination ( $\text{P}_1\text{P}_2$ ) reagieren zwei Polymerradikale miteinander, was zu einer Erhöhung des Polymerisationsgrades führt. Im Allgemeinen liegen beide Abbruchsmechanismen nebeneinander vor. Für Methacrylate ist bekannt, dass sie (bei höheren Temperaturen) bevorzugt durch Disproportionierung terminieren [23].

Bedingt durch die Uneinheitlichkeit der stattfindenden Abbruchsreaktionen entstehen Polymere, welche sich durch unterschiedliche Molmassenverteilungen und Heterogenitäten auszeichnen. Die Abbruchsreaktion kann ferner gezielt durch die Zugabe eines Inhibitors (z. B. Benzophenon) oder eines Retarders (z. B. Nitrobenzol) erfolgen bzw. durch Kettenübertragungen [20, 24].

### 4. Übertragungsreaktion

Zuweilen wird bei der radikalischen Polymerisation eine geringere Molmasse beobachtet, als erwartet [20]. Dies ist mit der verfrühten Terminierung wachsender Makromolekülketten begründet und erfolgt durch die Übertragung der Radikalfunktion auf ein anderes Molekül unter Austausch eines Atoms oder einer Gruppe desselben Moleküls. Der Überträger (HX) kann jede

Komponente im vorhandenen Polymerisationssystem darstellen: Lösungsmittel, Monomer, Initiator oder zugesetzter Kettenregler.



Der Polymerisationsgrad wird verringert, wenn es sich bei dem Überträger um ein niedermolekulares Molekül handelt. Die Polymerisationsgeschwindigkeit wird hierbei im Idealfall nicht beeinflusst. Die Effekte der Kettenübertragung auf den Polymerisationsgrad hängen maßgeblich von der Wachstumsgeschwindigkeit  $v_w$  der Übertragungsgeschwindigkeit  $v_{\bar{u}}$  und der Abbruchgeschwindigkeit  $v_a$  ab. Zusammengefasst ergibt sich der Polymerisationsgrad  $P_n$  zu:

$$P_n = \frac{v_w}{(v_a + v_{\bar{u}})} \quad (7)$$

bzw.

$$\frac{1}{P_n} = \frac{v_a}{v_w} + \frac{v_{\bar{u}}}{v_w} \quad (8)$$

Die Effektivität eines Kettenüberträgers wird mittels der Übertragungskonstante  $C_{\bar{u}}$  beschrieben und definiert sich aus dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von Übertragung zu Wachstum:

$$C_{\bar{u}} = \frac{k_{\bar{u}}}{k_w} \quad (9)$$

Durch Umformung von Gleichung 4 und Einsetzen von  $C_{\bar{u}}$ , welches den Einfluss der Übertragung auf den Polymerisationsgrad angibt, wird folgende Gleichung erhalten:

$$\frac{1}{P_n} - \frac{1}{P_{n,0}} = C_{\bar{u}} \frac{[HX]}{[M]} \quad (10)$$

Die Auftragung  $\frac{1}{P_n} - \frac{1}{P_{n,0}}$  gegen  $\frac{[HX]}{[M]}$  ergibt idealerweise eine Gerade durch den Bezugspunkt, deren Steigung den Wert für  $C_{\bar{u}}$  ergibt.

#### Kettenüberträger in radikalischen Polymerisationen - Cysteinderivate und Mercaptane

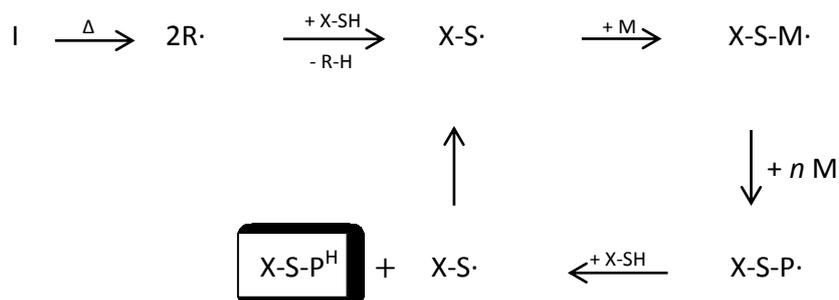
Übertragungsreaktionen zu Kettenreglern werden gezielt eingesetzt, um den Polymerisationsgrad so zu verringern, dass bevorzugte Werkstoffeigenschaften, insbesondere hinsichtlich der Verarbeitung, im Polymer erzeugt werden. Der Einsatz von Mercaptanen und Thiolen als Kettenüberträger in radikalischen Polymerisationsreaktionen ist weit verbreitet. In Tabelle 1 sind verschiedene Übertragungskonstanten für Thiole aufgelistet. Die Reaktionsbedingungen, aber insbesondere das jeweils eingesetzte Monomer, haben bedeutenden Einfluss auf den Wert der Kettenübertragungskonstante [25 - 26].

**Tabelle 1: Kettenübertragungskonstanten ( $C_{\bar{u}}$ ) für Thiolverbindungen (X-SH) zu drei verschiedenen Monomeren, 60 °C, Massepolymerisation [19], [27].**

| Kettenüberträger                         | $C_{\bar{u}}$     |               |        |
|--|-------------------|---------------|--------|
|  | Methylmethacrylat | Methylacrylat | Styren |
| $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-SH}$       | 0,67              | 1,70*         | 22,00  |
| $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{-SH}$ | 0,70              | 1,50          | 16,00  |
| $\text{CH}_3\text{OC(=O)CH}_2\text{-SH}$ | 0,30**            | 0,64**        | 1,40** |
| $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SH}$   | 0,62              | -             | -      |
| $\text{MeO}_2\text{CCH}_2\text{-SH}$     | 0,30              | -             | 1,40   |

\* in Ethylacetat polymerisiert; \*\* in Benzen polymerisiert

In Abbildung 5 ist der ideale Reaktionszyklus zur Bildung von endgruppenfunktionalisierten Polymeren durch thiolhaltige Kettenüberträger dargestellt. Der Kettenabbruch erfolgt durch die Übertragung des schwefelgebundenen Wasserstoffs des Kettenreglers auf die Polymerkette. Dadurch entsteht ein elektrophiles Thiylradikal, welches das Wachstum einer neuen Makromolekülkette startet und zur Funktionalisierung des Polymers führt. Innerhalb von Copolymerisationen reagiert das Thiylradikal bevorzugt mit dem elektronenreicheren Monomer.

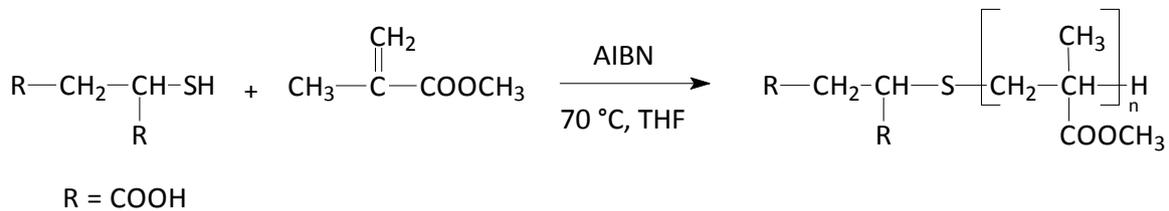


**Abbildung 5: Ideales Reaktionsschema zur Bildung endgruppenfunktionalisierter Polymere durch thiolhaltige Kettenüberträger (Schema in Anlehnung an [28]).**

Ein ähnlicher Kettenübertragungsmechanismus wurde von Rimmer *et al.* [29] vorgeschlagen und bezieht sich auf die Polymerisation von N-Vinylpyrrolidon mit 3-Methylbutan-2-on, wobei letzteres gleichzeitig als thiolefreier Kettenüberträger und als Lösungsmittel diente.

Da einige Mercaptane, wie beispielsweise 2-Mercaptoethanol, 2-Mercaptopropionsäure und Thioglycolsäure, wasserlöslich sind [30 - 32], lassen sich mit ihnen auch Polymerisationen in wässriger Lösung durchführen [31, 33 - 34]. Wittberg *et al.* [35] bestimmten die Kettenübertragungskonstante von 2-Mercaptoethanol für die Photopolymerisation von Methacrylsäure (Photoinitiator: Daracur 1173) im wässrigen Reaktionsmedium. Die ermittelte Übertragungskonstante für diese Reaktion betrug 0,12 bei 50 °C. Zusätzlich konnte eine gleichsam starke Abhängigkeit des Kettentransferkoeffizienten  $k_{\bar{t}}$  wie auch des Kettenwachstumskoeffizienten  $k_w$  von der Monomerausgangskonzentration nachgewiesen werden. De la Fuente *et al.* untersuchten die Abhängigkeit der Kettenübertragungskonstante für Dodecanthiol, bezogen auf die Ausgangskonzentration der bei dieser Copolymerisation verwendeten Monomere Methylmethacrylat und Butylacrylat [36]. Anfang der 80iger Jahre

beschrieben Yamashita *et al.* [37 - 38] die Herstellung verschiedener dicarboxylgruppenterminierter Makromonomere in Anwesenheit von Thioglycol- und Thiomaleinsäure (s. Abbildung 6). Hierbei konnten Ausbeuten von bis zu 61 % erzielt werden; das durchschnittliche  $M_n$  betrug 3,8 kg/mol.



**Abbildung 6: Radikalische Polymerisation unter Einsatz von Thiomaleinsäure als Kettenregler (nach [37]).**

Generell scheint die Kettenübertragung in polaren Lösungsmitteln, und insbesondere in Wasser, bezogen auf die Reaktion von kleinen Alkylradikalen mit Thiolen, beschleunigt abzulaufen [39]. Sollen Polymere synthetisiert werden, deren Anwendungsgebiet im medizinischen Bereich liegt, eignen sich insbesondere Cystein und sein N-acetyliertes Derivat zur Regulierung des Polymerisationsgrades, da es sich hierbei um wasserlösliche, nichtflüchtige und vor allem ungiftige Verbindungen handelt [31, 40 - 42]. Glöckner *et al.* beschrieben beispielsweise den Kettentransfer mittels N-Acetyl-L-Cystein bei der Polymerisation von Methylmethacrylat und Styren in methylierten  $\beta$ -Cyclodextrin-Komplexen in wässrigen Medien [43]. Die Abhängigkeit der Effektivität des Kettenreglers von dem jeweils eingesetzten Lösungsmittel wurde ebenfalls überprüft. In reinem Wasser betragen die Kettenübertragungskonstanten im Fall von MMA 1,7 und im Fall von Styren 2,6. Zum Vergleich wurden diese Reaktionen auch in einem DMF/Wasser-Gemisch (90/10 Vol%/Vol%) durchgeführt, bei dem für beide Monomere Kettenübertragungskonstanten um 0,7 erhalten wurden. Okaya *et al.* [44] führten Polymerisationen von Acrylamid im wässrigen Medium unter Verwendung von Kaliumbromat und Cystein durch. Es wurde bewiesen, dass die freie radikalische Polymerisation durch Einsatz eines niedermolekularen Thiols und eines Oxidanten [45] ebenfalls initiieren lässt. In weiterführenden Untersuchungen von Okaya *et al.* konnte dem verwendeten Cystein zudem kettenübertragende Eigenschaften zugeschrieben werden, welche den Polymerisationsgrad des Produktes eingrenzten und die Molmasse erfolgreich reduzierten.

Die Literatur beschreibt zudem noch weitere Kettenregler, wie z. B. Disulfide oder Halogenkohlenwasserstoffe, welche jedoch in dieser Arbeit nicht zum Einsatz kamen [27]. Die Kettenübertragung unter Zusatz eines Disulfids führt zu Produkten, welche eine Schwefelfunktionalität an beiden Kettenenden aufweisen.

#### Formalkinetische Darstellung der radikalischen Polymerisation

Zur Darstellung des mathematischen Zusammenhangs zwischen der Polymerisationsvariablen und der Polymerisationsgeschwindigkeit werden zunächst drei Gegebenheiten vorausgesetzt. Zum einen kann die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit ( $v_{Br}$ ) der Wachstumsgeschwindigkeit ( $v_w$ ) gleich gesetzt werden, da der Großteil des vorhandenen Monomers bereits während der Wachstumsreaktion verbraucht wird [20]:

$$\frac{d[M]}{dt} = v_{Br} = v_w \quad (11)$$

Ferner wird davon ausgegangen, dass die Radikalreaktivität von der Polymerkettenlänge unbeeinflusst ist. Eine weitere Voraussetzung stellt die Anwendung des *Bodensteinschen Quasistationaritätsprinzips* dar [46]. Hierbei werden die Geschwindigkeiten für Verbrauch (Abbruch) und Bildung der Radikale als gleich angenommen, wie auch die Radikalkonzentration:

$$\frac{d[R\cdot]}{dt} = \frac{d[P_n\cdot]}{dt} = 0 \quad (12)$$

Ausgehend von den Geschwindigkeitsgleichungen für Start  $v_{st}$ , Wachstum  $v_w$  und Abbruch  $v_a$  sowie der oben erwähnten Gleichsetzung von Bruttopolymerisations- und Wachstumsgeschwindigkeit ergibt sich:

$$v_{Br} \approx v_w = k_w \cdot [P_n\cdot][M] \quad (13)$$

Die Einbeziehung des *Bodensteinschen Quasistationaritätsprinzips* führt zu Gleichung 14:

$$2 f k_d [I] = 2 k_a [P_n\cdot]^2 \quad (14)$$

Daraus kann entnommen werden, dass die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit proportional zur Wurzel der Initiator- sowie zur Monomerkonzentration ist:

$$v_{Br} = k_w \left( f \frac{k_d}{k_a} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M] \quad (15)$$

Gleichung 15 beschreibt somit das Wurzelgesetz der radikalischen Polymerisation [20, 47].

### 3.2 Radikalische Copolymerisation und deren kinetische Beschreibung

Die Copolymerisation bezeichnet eine Reaktion, bei der zwei oder mehr Monomere kovalent in eine makromolekulare Kette eingebaut werden. Copolymerisationen bieten sich immer dann an, wenn Polymere mit einem genau zugeschnittenen Eigenschaftsprofil synthetisiert werden sollen, z. B. bei der Copolymerisation von Styren und Divinylbenzol oder für Ionenaustauscher [48]. Ein Copolymer aus zwei verschiedenen Monomeren kann statistisch, alternierend oder als Block- bzw. Pfropfcopolymer aufgebaut sein. Copolymere mit drei unterschiedlichen Monomereinheiten werden auch als Terpolymer bezeichnet. Ein bekanntes (technisches) Terpolymer ist das Acrylnitril/ Butadien/ Styren-Polymer (ABS), welches in der Fahrzeug- und Elektrotechnik-Industrie eingesetzt wird. Da in der vorliegenden Arbeit ausschließlich Terpolymere, welche mittels polymeranaloger Reaktion erzeugt wurden, vorkommen (s. Kapitel 3.5), wurde darauf verzichtet, genauer auf den Terpolymerisationsprozess einzugehen.

Der Copolymerisationsprozess unterscheidet sich von dem der Homopolymerisation. Deswegen kann das Copolymerisationsverhalten nicht von der Polymerisation eines einzelnen Monomers abgeleitet werden. Für die Interpretation des Verhaltens wurde das Terminal-Modell eingeführt,

welches zur Bestimmung der Copolymerisationszusammensetzung dient. Wenn bei einer Copolymerisation zwei Monomere des Typs A und B vorhanden sind, ergeben sich daraus vier Wachstumsschritte [22, 49]:



Die Geschwindigkeiten, mit der die Monomere in der Reaktionsmischung abnehmen und in das Polymer eingebaut werden, beschreiben sich durch:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{11} [A\cdot][A] + k_{21} [B\cdot][A] \quad (20)$$

und

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_{22} [B\cdot][B] + k_{12} [A\cdot][B] \quad (21)$$

Das Einbauverhältnis der Monomere entspricht dann der Copolymerzusammensetzung:

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \frac{(k_{11}[A\cdot] + k_{21}[B\cdot])}{(k_{22}[B\cdot] + k_{12}[A\cdot])} \quad (22)$$

Unter Anwendung des *Bodensteinschen Quasistationaritätsprinzips*, wonach die Radikalkonzentration vernachlässigt werden kann, und durch die Einführung der Copolymerisationsparameter, welche sich definitionsgemäß aus folgenden Gleichungen ergeben:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad (23)$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (24)$$

kann die allgemeine Copolymerisationsgleichung nach Mayo und Lewis [50] aufgestellt werden:

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \frac{(r_1[A] + [B])}{(r_2[B] + [A])} \quad (25)$$

Durch  $\frac{d[A]}{d[B]} (= y)$  wird hierbei das Molverhältnis der Monomere im Copolymer und durch  $\frac{[A]}{[B]} (= x)$  das Molverhältnis beider Monomere im Ausgangsgemisch beschrieben. Mittels der r-Parameter

lässt sich ableiten, ob das erste oder das zweite Monomer bevorzugt an das Copolymer angelagert wird. In Tabelle 2 sind die sechs bekanntesten Copolymerisationstypen dargestellt.

**Tabelle 2: Copolymerisationsarten für die Copolymerisationsparameter  $r_1$  und  $r_2$  [51].**

| Copolymerisationsfall       | $r_1$                      | $r_2$                           |
|-----------------------------|----------------------------|---------------------------------|
| Alternierend azeotrop       | 0                          | 0                               |
| Alternierend nicht-azeotrop | 0                          | $0 < r_2 < 1$                   |
| Statistisch azeotrop        | $0 < r_1 < 1$              | $0 < r_2 < 1$                   |
| Statistisch nicht-azeotrop  | $0 < r_1 \neq 1 / r_2 < 1$ | $1 < r_2 \neq 1 / r_1 < \infty$ |
| Ideal azeotrop              | 1                          | 1                               |
| Ideal nicht-azeotrop        | $0 < r_1 = 1 / r_2 < 1$    | $1 < r_2 = 1 / r_1 < \infty$    |

Die experimentelle Bestimmung der Copolymerisationsparameter aus der Monomerzusammensetzung im Reaktionsgemisch wurde in der Literatur bereits von verschiedenen Autoren beschrieben, u. a. von Mayo und Lewis [50], Finemann und Ross [52] sowie Kelen und Tüdös [53]. Finemann und Ross (FR) haben zur Vereinfachung zunächst die Linearisierung der Copolymerisationsgleichung (Gleichung 25) durch Umformung vorgeschlagen. Mithilfe einer grafischen Auswertung können die r-Parameter anschließend aus Anstieg und Ordinatenabschnitt der erhaltenen Gerade berechnet werden. Werden zur Vereinfachung x und y in die Copolymerisationsgleichung eingeführt, ergibt sich:

$$y = x \frac{1+r_1x}{r_2+x} \quad (26)$$

Die Linearisierung [37] von Gleichung 26 führt zu:

$$G = r_1F - r_2 \quad (27)$$

wobei G und F wie folgt definiert sind:

$$G = \frac{x(y-1)}{y} \quad (28)$$

und

$$F = \frac{x^2}{y} \quad (29)$$

Kelen und Tüdös stellten, basierend auf der durch Finemann und Ross linearisierten Copolymerisationsgleichung (Gleichung 27), ebenfalls eine Gleichung auf, mit der die r-Parameter bestimmbar sind:

$$\eta = \left( r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \xi - \frac{r_2}{\alpha} \quad (30)$$

mit

$$\xi = \frac{F}{\alpha + F} \quad (31)$$

und

$$\eta = \frac{G}{\alpha + F} \quad (32)$$

Die Einführung der beliebig wählbaren Konstante  $\alpha$  (mit  $\alpha > 0$ ) dient dazu, eine optimale Verteilung der Wertepaare  $(\eta, \xi)$  innerhalb eines genau definierten Intervalls zu erzielen.  $\alpha$  setzt sich aus der Wurzel des kleinsten und größten F-Wertes (geometrisches Mittel) zusammen:

$$\alpha = \sqrt{F_{\min} \cdot F_{\max}} \quad (33)$$

Bei der grafischen Auftragung von  $\xi$  gegen  $\eta$  wird eine Gerade erhalten, welche extrapoliert auf  $\xi = 0, \frac{-r_2}{\alpha}$ , und mit  $\xi = 1$  den Parameter für  $r_1$  ergibt.

Die hier beschriebenen Gleichungen lassen sich jedoch nur auf einen Umsatz von max. 5 % anwenden, da sonst die Monomerkonzentration zum Zeitpunkt des Reaktionsabbruchs nicht mit der Ausgangsmonomerkonzentration gleich gesetzt werden kann. Ferner muss bei einer gering gewählten Ausgangskonzentration eines Monomers (A oder B) von einem großen Näherungsfehler (in Bezug auf die r-Parameter) ausgegangen werden, da ebendiese Grenzwerte einen großen Einfluss auf die Steigung der erhaltenen Gerade besitzen [54].

Kelen und Tüdös haben daher einen erweiterten Ansatz (e-KT) entwickelt, welcher bis zu einem Umsatz von 50 % angewandt werden kann und an die obigen beschriebenen Gleichungen (30 - 33) anknüpft [55 - 56]. Durch die Einführung des Parameters  $z$  in die Gleichung 25 und deren Integration wird folgender Term erhalten:

$$z = \frac{\log(1-\zeta_A)}{\log(1-\zeta_B)} \quad (34)$$

Mit den Ausdrücken  $\zeta_A$  und  $\zeta_B$  lassen sich die Teilumsätze für jedes Monomer einzeln berechnen:

$$\zeta_A = 1 - \frac{[A]}{[A_0]} \quad (35)$$

und

$$\zeta_B = 1 - \frac{[B]}{[B_0]} \quad (36)$$

Ersatz des Terms  $\frac{d[A]}{d[B]}$  durch  $y$  und  $\frac{1+r_1x}{r_2+x}$  durch den mittleren umsatzabhängigen Parameter  $z$  ergibt  $\bar{x}$  für  $\frac{[A]}{[B]}$ , wobei  $\bar{x}$  näherungsweise das mittlere Verhältnis der Zusammensetzung in der Reaktionslösung beschreibt:

$$\bar{x} = \frac{y}{z} \quad (37)$$

Für  $G$  und  $F$  ergibt sich demnach:

$$G = \frac{y-1}{z} \quad (38)$$

und

$$F = \frac{y}{z^2} \quad (39)$$

Die grafische Auswertung nach e-KT basiert auf den gleichen Bedingungen, welche auch für die KT-Methode gelten. Durch die Auftragung von  $\xi$  gegen  $\eta$  können die  $r$ -Werte mit den Gleichungen 44 - 45 ermittelt werden.  $\xi$  und  $\eta$  ergeben sich durch folgende Terme:

$$\xi = \frac{y}{\alpha \cdot z^2 + y} \quad (40)$$

und

$$\eta = \frac{z(y-1)}{(\alpha \cdot z^2 + y)} \quad (41)$$

Die Gleichung zur Berechnung der Copolymerisationsparameter setzt sich dann wie folgt zusammen:

$$\eta = \left( r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \xi - \frac{r_2}{\alpha} \quad (42)$$

Nach Einsatz der Geradengleichung  $y = mx + n$  kann Gleichung 42 umgeschrieben werden zu:

$$\eta = m \cdot \xi - n \quad (43)$$

mit

$$r_1 = m - \frac{r_2}{\alpha} \quad (44)$$

und

$$r_2 = n (-\alpha) \quad (45)$$

Ein großes Problem der bisher beschriebenen linearen Methoden zur Bestimmung der r-Parameter ist die Gegebenheit, dass die ermittelten Werte aufgrund von Messunsicherheiten und hoher Standardabweichungen eher qualitativer Natur sind. Ein nicht-lineares Verfahren, das auf explorativer statistischer Analyse zur Bestimmung der r-Parameter aufbaut, wurde von Tidwell und Mortimer entwickelt [54, 57]. Dieses Verfahren, auch Methode der kleinsten Fehlerquadrate genannt (nonlinear least square procedure), erlaubt es, die durchgeführten Berechnungen quantitativ zu analysieren. Dabei wird, näherungsweise ausgehend von ausgewählten  $r_1$ - und  $r_2$ -Werten (z. B. aus Tabellenwerken [58] oder den o. g. Methoden), die Fehlerquadratsumme der Differenzen zwischen der beobachteten und der berechneten Polymerzusammensetzung minimiert. Die Summe ( $n$  Messpunkte) der Fehlerquadrate ( $ss$ ) als Funktion der beiden r-Parameter ( $r_1, r_2$ ) definiert sich über:

$$ss(r_1, r_2) = \sum_{i=1}^n \{w_i [y_i - f(x_i, r_1, r_2)]^2\} \quad (46)$$

mit  $f(x_i, r_1, r_2)$  als diejenige Funktion, die die unabhängige Variable  $x_i$  und die abhängige Variable  $y_i$  (Antwort) verbindet.  $w_i$  beschreibt den Wichtungsfaktor für den jeweiligen Messpunkt  $i$ . Ein auf Gleichung 46 basierendes, von van Herck *et al.* veröffentlichtes Computerprogramm dient der (schnellen) Berechnung der Copolymerisationsparameter sowie deren quantitativer Überprüfung [59]. Letzteres erfolgt durch die Validierung der ermittelten theoretischen und praktischen Daten innerhalb eines Vertrauensintervalls (joint confidence interval). Gemäß dem Fall, dass alle Messfehler gleich, aber unbekannt sind, kann die Bestimmung des Vertrauensbereichs über einen F-Test erfolgen [60], welcher die statistische Signifikanz von Ausreißern überprüft. Die jeweiligen wahrscheinlichen F-Werte werden im Bereich  $z$  eingesetzt ( $z$  beinhaltet 95 % Wahrscheinlichkeit):

$$ss(r_1, r_2) \leq ss(\hat{r}_1, \hat{r}_2) + p \cdot s^2 \cdot F_z(p, n - p) \quad (47)$$

wobei der Term  $F_z(p, n - p)$  den Wert repräsentiert, den die F-Verteilung des Bereiches  $z$  bei  $p$  und  $(n - p)$  einnimmt.  $p$  stellt die Anzahl der Parameter im System dar, im Fall von Gleichung 47 sind es 2 ( $r_1, r_2$ ). Die Summe der Fehlerquadrate des Minimums wird durch  $ss(\hat{r}_1, \hat{r}_2)$ , und die Schätzung der tatsächlichen Abweichung ( $\sigma^2$ ) durch ( $s^2$ ) beschrieben:

$$s^2 = \frac{ss(\hat{r}_1, \hat{r}_2)}{(n-p)} \quad (48)$$

Das 95 %ige Vertrauensintervall gibt genau den Bereich an, in dem die r-Parameter mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % auftreten [61]. Durch den nicht-linearen Hintergrund der Berechnungen werden bei einer grafischen Auftragung der r-Werte von Monomer 1 gegen Monomer 2 im Allgemeinen elliptische Formen erhalten [54].

Abschließend muss in Bezug auf die experimentell ermittelten Copolymerisationsparameter erwähnt werden, dass diese sehr stark von den jeweils eingesetzten Lösungsmitteln abhängen,

in dem die Polymerisation durchgeführt wird [62- 65]. Dies trifft insbesondere auf diejenigen Monomere zu, die Wasserstoffbrücken ausbilden können und ionisierbar sind.

Das Auftreten von sterischen und vor allem polaren Wechselwirkungen während der radikalischen Copolymerisation kann durch die wirkenden Akzeptor-/ Donor-Kräfte zu einer alternierenden Anordnung der Monomerbausteine innerhalb eines Copolymers führen. Um die Beziehung der Radikal-Monomer Reaktion auf halbquantitativer Ebene zu verstehen, wurden mehrere Schemata entwickelt, welche die Reaktionsbereitschaft eines Monomers mit einem spezifischen Makromolekülradikal beschreiben [66 - 67]. Bei der wohl bekanntesten, 1947 von Alfred und Price [68 - 69], vorgeschlagenen Methode, wird jedem Reaktanten eine Polarität  $e$  und eine bestimmte Reaktivität  $Q$  zugeordnet. Durch diese Zuordnung lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten für die Wachstumsreaktionen  $k_{RM}$  ermitteln:

$$k_{RM} = P_R Q_M \exp^{-e_R e_M} \quad (49)$$

Mit  $P_R$  wird die intrinsische Reaktivität des Radikals beschrieben,  $Q_M$  ist ein Maß für die Monomerreaktivität und  $e$  steht für die jeweiligen Polaritäten des Radikals und des Monomers [70]. Davon ausgehend, dass der gleiche  $e$ -Wert für das Monomer und das dazugehörige Radikal gilt ( $e_A$  definiert die Polarität von A und A $\cdot$ ), können die Copolymerisationsparameter  $r_1$  und  $r_2$  wie folgt berechnet werden:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{Q_A}{Q_B} \exp^{-e_A(e_A - e_B)} \quad (50)$$

und

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{Q_B}{Q_A} \exp^{-e_B(e_B - e_A)} \quad (51)$$

Die Genauigkeit, mit der die Bestimmung von  $Q$  und  $e$  für verschiedene Monomerpaare möglich ist, wird jedoch durch diverse Gründe eingegrenzt. So hängen beide Parameter stark von der Qualität der experimentellen Daten ab, mit denen die  $r$ -Werte kalkuliert wurden. Zusätzlich wird die Abhängigkeit der Copolymerisationsparameter von den Reaktionsbedingungen vernachlässigt und die sterischen Effekte nicht explizit beachtet. Das  $Q$ - $e$ -Schema dient somit viel mehr der Abschätzung des Verhaltens eines Comonomerpaares, als dessen exakter Bestimmung [49].

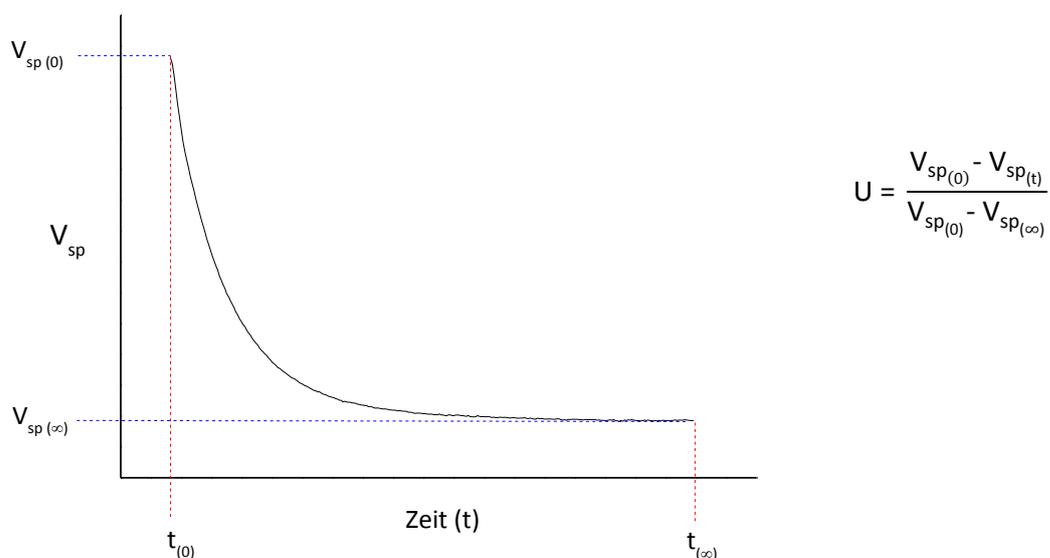
### 3.3 Experimentelle Verfolgungsmöglichkeiten der radikalischen Polymerisation

Die Verfolgung des Reaktionsverlaufes einer Polymerisation kann mit verschiedenen physikochemischen Analysenmethoden vorgenommen werden. Dabei muss vorausgesetzt sein, dass während der Untersuchungen eindeutig zwischen Monomer und Polymer unterschieden werden kann. Die Abnahme der Konzentration des Monomers bzw. die Bildung des Polymers

kann beispielsweise durch Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) verfolgt werden. Gramm *et al.* führten kinetische Untersuchungen der Copolymerisation von Diethylenglycolmonomethylethermonomethacrylat und N-Isopropylacrylamid mittels Inline  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie in einem NMR-Röhrchen durch [71]. Da die Reaktion somit in Echtzeit überwacht wurde, war eine kontinuierliche Probenahme des Reaktionsmediums, wie sie z. B. von Ziaee *et al.* bei der Bestimmung der Copolymerisationsparameter von Styren/Butylacrylat-Copolymeren durchgeführt wurden, nicht notwendig [72].

Neben NMR-Spektroskopie sind auch *in situ*-Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopische Untersuchungen (FTIR) des Polymerisationsverhaltens, z. B. von Maleinsäureanhydrid/Norbornen-Copolymeren durch die Arbeitsgruppe Pasquale *et al.* beschrieben worden [73]. Die Experimente hierzu wurden an Batches mit variierender Monomerausgangskonzentration in speziellen Copolymerisationsreaktoren, gekoppelt mit einem FTIR-Spektrometer, durchgeführt. Auch die Photo-DSC (Dynamische Differenzkalorimetrie) [74], die potentiometrische Titration, z. B. von Acrylamid/Itaconsäure-Copolymeren [75] und die Dilatometrie lassen sich zur Verfolgung des Reaktionsverlaufes einer Polymerisation einsetzen.

Bei der Dilatometrie wird die Tatsache ausgenutzt, dass während des Kettenwachstums der radikalischen Polymerisation Volumenkontraktionen auftreten, unabhängig davon, ob das Polymer in Lösung verbleibt oder nicht. Die Größe des Monomermoleküls lässt auf die Stärke der Kontraktionen schließen, da bei strukturell kleineren Monomeren mehr Van-der-Waals Wechselwirkungen überwunden werden müssen - und somit verstärkt Kontraktionen auftreten - als bei Molekülen mit voluminösen funktionellen Gruppen. Ferner wird davon ausgegangen, dass die kontinuierliche Volumenänderung auf den Umsatz des Polymers bezogen werden kann, da dieser direkt proportional zur Kontraktion ist [76 - 78].



**Abbildung 7: Zeitabhängige Abnahme des spezifischen Volumens einer Probe bei konstanter Temperatur und konstantem Druck (links), Gleichung zur Berechnung des Umsatzes (rechts).**

Eine Auftragung des spezifischen Volumens in Abhängigkeit der Reaktionszeit unter isothermen und isobaren Bedingungen ist in Abbildung 7 dargestellt.  $t_{(0)}$  und  $t_{(\infty)}$  spiegeln jeweils das spezifische Volumen der Probe zu den Zeitpunkten  $t = 0$  (vor Reaktionsstart) und  $t = \infty$  wieder, wobei  $t_{(\infty)}$  auch mit dem Reaktionsende bzw. mit vollständigem Umsatz gleichzusetzen ist.

Spezielle Dilatometer (z. B. die pVT-Apparatur) haben den Vorteil, dass mit ihnen neben flüssigen Proben auch Feststoffe bzw. Untersuchungen an Schmelzen durchgeführt werden können [79 - 80].

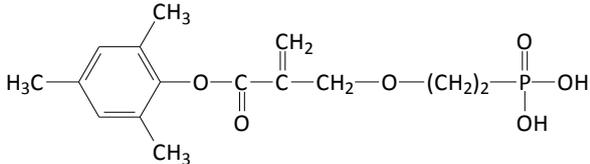
#### 3.4 Radikalische Copolymerisation von Phosphonsäurederivaten

Obwohl neben der radikalischen Copolymerisation noch weitere Möglichkeiten zur Erzeugung von Copolymeren mit Phosphonsäurederivaten bekannt sind (z. B. Pfropfcopolymerisation bzw. polymeranaloge Einführung von phosphorhaltigen Komponenten in bereits bestehende Polymere), wird in diesem Kapitel nur die Synthese mittels freier radikalischer Polymerisation näher beschrieben, da die radikalische Copolymerisation in der vorliegenden Arbeit als wesentliche Synthesemethode verwendet wurde. Sie bietet den Vorteil, auch in wässrigen Systemen und unter stark variierenden Prozessbedingungen durchgeführt werden zu können [81].

1999 wurde von Moszner *et al.* das Phosphonsäuremonomer 2-(Methacryloyloxy)ethylphosphonsäure (s. Tabelle 3, Monomer **1**) mittels Lösungspolymerisation mit AIBN als Radikalstarter polymerisiert. Nach der Reaktion wurden die Polymere in Hexan bzw. Diethylether (welches sich insbesondere für säurehaltige Polymere eignet) gefällt [82]. Das ebenfalls in Tabelle 3 dargestellte Monomer **2** (2,4,6-Trimethylphenyl-2-[4-(dihydroxyphosphoryl)-2-oxa-butyl]-acrylat) wurde unter Polymerisationsbedingungen analog zu den in [82] beschriebenen polymerisiert. Als Initiator für die Copolymerisationen von **2**, u. a. mit MMA, wurden Dibenzoylperoxid (DBPO) bzw. AIBN zugegeben. Der als Fällmittel verwendete Diethylether wurde, um ein Abstoppen der radikalischen Polymerisationsreaktion zu gewährleisten, mit Hydrochinon versetzt [83]. Die Autoren vermittelten weiterhin, dass Phosphonsäuregruppen im Monomer zu einer „Bipolarität“ führten und die Polymerisationsaktivität von dem Grad der Ionisierung und den Wechselwirkungen mit den umgebenen Molekülen abhängt.

Bei Monomer **3** handelt es sich um das in dieser Arbeit verwendete ECPPA ((2-{{2-(Ethoxycarbonyl)prop-2-en-1-yl}oxy}ethyl)phosphonsäure) [12]. Die radikalische Polymerisation von ECPPA ergibt ein wasserlösliches Produkt. Es ist möglich, ein hochmolekulares Homopolymer zu erhalten, wenn die Reaktion in wässriger Lösung mit 2,2'-Azo-bis(2-methylpropion-amidin)dihydrochlorid (AIBA) durchgeführt wird. Unter diesen Bedingungen kann ein nahezu 100 %iger Monomerumsatz innerhalb einer Stunde Reaktionszeit erzielt werden [12].

Tabelle 3: Homopolymerisationsbedingungen und Strukturformeln ausgewählter Phosphon- bzw. Phosphorsäuresäurederivate.

| Struktur  | Lösungsmittel                             | Temp. (°C) / Reaktionszeit (h)              | Ausbeute (%)                        | Literatur                   |
|---|---|---|-------------------------------------|-----------------------------|
| <b>1</b><br>$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_2}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}-\text{OH}$  | THF                                       | 65/ 2                                       | 99                                  | Moszner <i>et al.</i> [82]  |
| <b>2</b><br>   | THF                                       | 55-75/ 4                                    | k. A.                               | Pavlinec <i>et al.</i> [83] |
| <b>3 (ECPPA)</b><br>$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\underset{\text{CH}_2}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}-\text{OH}$ | THF,<br>EtOH,<br>H <sub>2</sub> O,<br>DMF | 65/ k. A.                                   | k. A.                               | Moszner <i>et al.</i> [12]  |
| <b>4</b><br>$\text{RO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\underset{\text{CH}_2}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}-\text{OEt}$  | THF                                       | R = Et: 64/<br>5<br>R = t-Butyl:<br>64/ 35  | R = Et: 30<br>R = t-Butyl:<br>k. A. | Avci <i>et al.</i> [84]     |
| <b>5</b><br>$\text{OEt}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\underset{\text{CH}_2}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}-\text{OH}$  | THF                                       | 56-64/<br>k. A.                             | k. A.                               | Avci <i>et al.</i> [84]     |
| <b>6</b><br>$\text{RO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\underset{\text{CH}_2}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}-\text{OEt}$  | THF                                       | R = Et: 56/<br>17<br>R = t-Butyl:<br>63/ 22 | R = Et: 51<br>R = t-Butyl: 16       | Avci <i>et al.</i> [84]     |
| <b>7</b><br>$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_2}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}-\text{OMe}$   | ACN                                       | 80/ 2                                       | k. A.                               | Asri <i>et al.</i> [85]     |

\*k. A. = keine Literaturangabe; \*\* Et = Ethyl, Me = Methyl

Bei der Homo- und Copolymerisation (mit MMA) der ebenfalls in Tabelle 3 gezeigten Monomerverbindungen **4** - **6** (Diethylphosphat-Derivate) konnten Polymere erzeugt werden, die löslich waren. Die Arbeitsgruppe um Avci *et al.* beschrieb zudem, dass die Synthese der Polymere in Masse oder in Lösung (THF) durchgeführt werden kann. Die viskosen Polymergemische wurden anschließend in Diethylether, Hexan oder Cyclohexan gefällt [84]. Eine nachfolgende Spaltung des Phosphonsäureesters (von **6** nach Polymerisation) wurde in Anwesenheit von Trimethylsilylbromid und Methanol realisiert. Asri *et al.* ermittelten spektroskopisch (<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie) die Copolymerisationsparameter von Dimethyl(methacryloxy)methylphosphonat (**7**) und MMA. Das Produkt der Copolymerisationsparameter ergab  $\sim 1$  (r-Parameter lagen nah beieinander), was auf ein statistisch aufgebautes Copolymer hindeutet [85].

**Tabelle 4: Reaktionsbedingungen ausgewählter (Co)polymerisationen.**

| Reaktion | (Co)monomere                                    | Lösungsmittel        | Temp. (°C) / Reaktionszeit (h) | Literatur                                |
|----------|---|----------------------|--------------------------------|--|
| <b>a</b> | 2-Hydroxyethylmethacrylat/<br>t-Butylacrylat    | DMF,<br>Butylacetat  | 60-65/<br>k. A.                | Ataseven<br><i>et al.</i> [88]           |
| <b>b</b> | 2-Hydroxyethylacrylat/<br>Methylacrylat         | 2-Ethoxy-<br>ethanol | 60/ k. A.                      | Catala<br><i>et al.</i> [89]             |
| <b>c</b> | 2-Hydroxyethylmethacrylat/<br>Methylmethacrylat | DMF                  | 70/ 48                         | Nasirtabrizi<br><i>et al.</i> [90]       |
| <b>d</b> | 2-Hydroxyethylmethacrylat/<br>Ethylmethacrylat  | DMF                  | 70/ 48                         | Nasirtabrizi<br><i>et al.</i> [90]       |
| <b>e</b> | 2-Hydroxyethylmethacrylat/<br>Ethylacrylat      | DMF                  | 70/ 48                         | Nasirtabrizi<br><i>et al.</i> [90]       |
| <b>f</b> | 1-Octen/<br>t-Butylacrylat                      | Toluol               | 50-165/<br>19                  | Fu <i>et al.</i><br>[91]                 |
| <b>g</b> | Acrylsäure                                      | Wasser               | 90/ 4                          | Alexandro-<br>wicz <i>et al.</i><br>[86] |
| <b>h</b> | Metharylsäure (Catechol)                        | DMAc,<br>Wasser, DMF | 35/ 5                          | Saito <i>et al.</i><br>[87]              |

\*k. A. = keine Literaturangabe

Die Copolymerisation von HEMA (und strukturell ähnlichen Monomeren) wurde ebenfalls häufig untersucht. So untersuchten Ataseven *et al.* die freie radikalische Polymerisation von HEMA mit Butylacrylat (s. Tabelle 4, Reaktion **a**), welche mit AIBN durchgeführt wurde. Bei diesen Untersuchungen stand die kinetische Bestimmung der Copolymerisationsparameter im Vordergrund [88]. Für Butylacrylat konnten nach der Methode von Finemann und Ross  $r$ -Parameter von 0,674 und 45,7 für HEMA in dem Lösungsmittel Butylacetat bestimmt werden. Der viel größere Copolymerisationsparameter von HEMA im Vergleich zu dem des Butylacrylates deutet auf einen viel schnelleren Einbau dieses Monomers in das Copolymer hin.

Analog dazu wurde die Copolymerisation (s. Tabelle 4, Reaktion **b**) von 2-Hydroxyethylacrylat (HEA) mit Methylacrylat (MA) unter Schutzgasatmosphäre (Argon) und in Anwesenheit von AIBN durchgeführt, wobei Catala *et al.* ebenfalls Copolymerisationsparameter ermittelten [89]. Die Parameter betragen  $1,0 \pm 0,10$  für beide Comonomere, was auf eine annähernd gleiche Reaktivität schließen lässt.

Die Polymerisationen von HEMA mit entweder MMA, Ethylmethacrylat (EMA) und Ethylacrylat (EA) führten laut Nasirtabrizi *et al.* [90] ebenfalls zum Erfolg. Die Fällung der Lösungen erfolgte in einem Überschuss an Diethylether und die nach Trocknung erhaltenen Produkte waren in dipolar aprotischen Lösungsmitteln löslich. Fu *et al.* beschrieben 2011 die radikalische Polymerisation von Poly(1-octen-co-t-butylacrylat)en (Reaktion **f**), welche unter Einsatz von drei verschiedenen Initiatoren (AIBN, tert-Butylperoxybenzoat (TBPB) und Di-tert-butylperoxid (DTBP)) bei Temperaturen bis 165 °C durchgeführt wurden. Die Reaktion wurde terminiert und das Polymer anschließend in Hexan aufgelöst. Nach der Fällung in 2-Propanol erfolgte die Trocknung über Nacht im Vakuum bei 50 °C [91].

Die Polymerisation von AA (Reaktion **g**) ist bereits seit den 50iger Jahren bekannt und wurde unter anderem von Alexandrowicz *et al.* untersucht [86]. Der Autor führte die Reaktion in wässriger Lösung durch und initiierte sie durch den Zusatz von einer äquimolaren Menge an Wasserstoffperoxid (bezogen auf die AA-Ausgangskonzentration). Die Aufarbeitung erfolgte mittels fraktionierter Fällung in Salzsäure und ferner durch Dialyse, da sich die Fraktionierung als nicht effizient genug erwies. Saito *et al.* erzeugten syndiotaktische Polymethacrylsäure [87], indem sie Methacrylsäure (MAA) zusammen mit 1,4-Anhydroerythritol (Catechol) in DMAc reagieren ließen. Als Initiator wurde 2,2'-Azobis(2,4-dimethyl-4-methoxyvaleronitril) eingesetzt. Die Syndiotaktizität wurde erzeugt, indem Catechol über Wasserstoffbrücken an den Carbonyl-Sauerstoff der MAA bindet. Die Polymerisation in wässriger Lösung brachte Ausbeuten um 70 % hervor.

Für die beabsichtigten Synthesen wurde aus den genannten Publikationen abgeleitet, dass die Polymerisationsreaktionen zunächst in einem Ethanol/Wasser-Gemisch (1:1 Vol%/Vol%) mit dem Initiator AIBN bei einer konstanten Temperatur von 65 °C durchgeführt werden sollen. Ferner lassen sich Rückschlüsse bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeiten und  $r$ -Parameter der während der Dissertation synthetisierten Copolymere ziehen, da die Reaktivität strukturell ähnlicher Comonomere beschrieben wurde. Somit kann angenommen werden, dass bei der

Copolymerisation von HEMA und z. B. ECPPA in Ethanol/Wasser ein statistisch aufgebautes Copolymer erhalten wird, wobei das HEMA-Comonomer möglicherweise schneller reagiert als die Phosphonsäure.

### 3.5 Polymeranaloge Umsetzungen

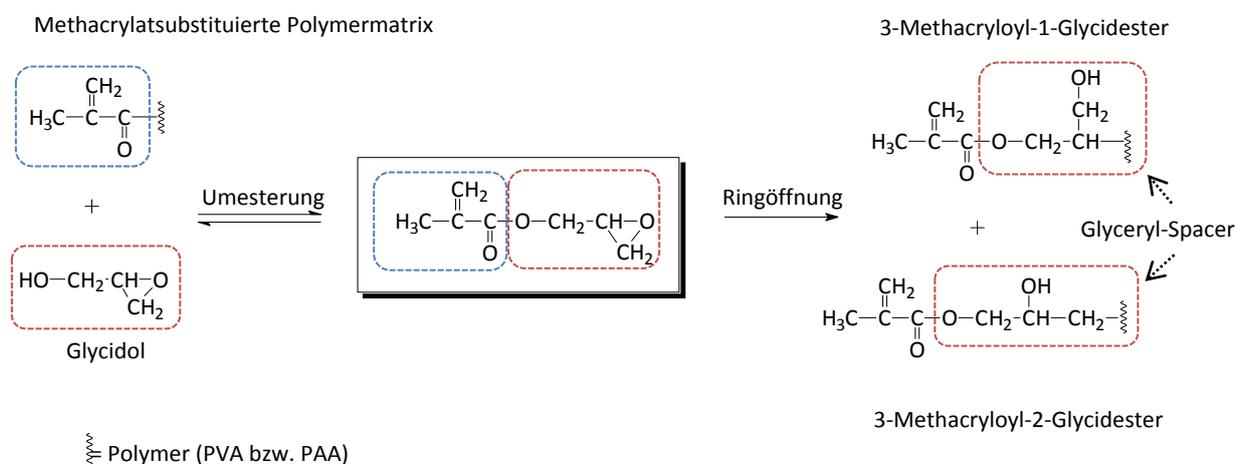
Polymeranaloge Umsetzungen können als Reaktionen klassifiziert werden, die der Modifizierung einer bereits vorhandenen Polymermatrix dienen, jedoch ohne deren Polymerisationsgrad zu verändern. Die funktionellen Atome oder Gruppen, die sich entlang des Polymers befinden, reagieren intermolekular mit einem anderen Molekül, oder aber intramolekular mit derselben Polymerkette. Großtechnisch wird überwiegend die „Modifizierung“ von Biopolymeren durchgeführt. Zum einen führt dies zu nützlichen Produkten, wie Celluloseacetat, aus dem Fasern gesponnen werden können oder Gummi (Vulkanisierung von Naturkautschuk), zum anderen sind Reaktionen an synthetischen Makromolekülen verhältnismäßig aufwändige Prozesse, da sie die vorhergehende Polymersynthese dieser Moleküle erfordern. Andererseits gibt es diverse technische Polymere, die durch direkte Synthesen nicht zugänglich sind und nur durch polymeranaloge Umsetzungen erzeugt werden können, z. B. Polyvinylamin (Hydrolyse von Polyvinylformamid) [20, 51] und EVA (Ethylen/Vinylalkohol-Copolymere).

Die Einführung reaktiver Gruppen in Polymere unterscheidet sich nicht von den Reaktionen, die im gleichen Stil an niedermolekularen Substanzen durchgeführt werden; es wird aber vorausgesetzt, dass die sterische Zugänglichkeit zu den funktionellen Gruppen gewahrt ist. Die polymeranalogen Umsetzungen weisen einige Besonderheiten auf. Eventuell entstehende Nebenprodukte können mitunter nicht abgetrennt werden, da diese ein Teil der makromolekularen Struktur darstellen können. Die so entstehenden zusätzlichen Struktureinheiten haben einen „verunreinigenden Effekt“ auf das Endprodukt und wirken sich nahezu immer negativ auf die Werkstoffeigenschaften aus. Weiterhin kann es zu einem sogenannten Nachbargruppeneffekt kommen, welcher aus der direkten räumlichen Nähe und Fixierung der funktionellen Gruppen entlang der Polymerkette entsteht. Zusätzlich liegt das Polymer in Knäuelform vor, was zu einer höheren Konzentration an funktionellen Gruppen innerhalb des Knäuels führt, wohingegen der Bereich zwischen zwei Makromolekülketten nur sehr geringe Konzentrationen an reaktiven Gruppen aufweist. Die hohe lokale Konzentration derselben Struktureinheiten kann zu physikalischen Wechselwirkungen führen und die Reaktionsgeschwindigkeiten erniedrigen oder gegebenenfalls erhöhen [20, 92]. Die Morphologie des Polymers hat ebenfalls Einfluss auf das Verhalten während der polymeranalogen Reaktion. Um die polymeranaloge Umsetzung von Polymeren im technischen Maßstab so ökonomisch wie möglich zu gestalten, werden nur diejenigen Reaktionen durchgeführt, welche nicht zu Nebenprodukten, bzw. nur zu im Nachhinein noch verwertbaren Nebenprodukten, führen. Dazu gehören insbesondere Cyclisierungen, Chlorierungen, Sulfochlorierungen, Veretherungen, Umesterungen, Verseifungen und Hydrierungen [51].

Aufgrund der Vielzahl an möglichen Reaktionen, die an funktionellen Gruppen durchgeführt werden können, werden im Nachfolgenden nur diejenigen dargestellt, die in der vorliegenden Arbeit zur Anwendung kamen. So wurden die funktionellen Seitengruppen (Hydroxyl- und Carbonsäuregruppen) von Meth(acrylat)/Phosphonsäure(derivat)-Copolymeren im Rahmen von polymeranalogen Reaktionen umgesetzt, um gezielt reaktive Gruppen einzuführen. Das Ziel dieser Synthesen war es, die Seitengruppen der Copolymere nicht vollständig, sondern nur teilweise umzusetzen, um so Terpolymere zu erzeugen, welche neben den bereits vorhandenen zwei Funktionalitäten (Hydroxyl-, bzw. Carboxygruppe und Phosphonsäure(derivat)) zur Löslichkeits- und beispielsweise Haftverbesserung, zusätzlich reaktive Doppelbindungen aufweisen sollten. Die neu eingeführten Doppelbindungen sollten so zu einem Produkt führen, welches ohne Schrumpf und gegebenenfalls durch den Zusatz eines Photoinitiators ausgehärtet und/ oder zur Erzeugung stabiler Schichten vernetzt werden kann.

#### Umsetzung von Hydroxyl- und Carboxylgruppen mit Glycidylmethacrylat (GDMA)

Die Reaktion der Epoxidgruppe des GDMA mit polymergebundenen Hydroxyl- und Carboxylgruppen (Seitenkettenfunktionalität) bringt Methacrylat-Makromoleküle hervor, welche z. B. im Bereich von Hydrogelen oder Drug-Delivery-Systemen von Interesse sind [93- 95]. Abbildung 8 zeigt schematisch die Reaktionsmechanismen der GDMA-Umsetzung.

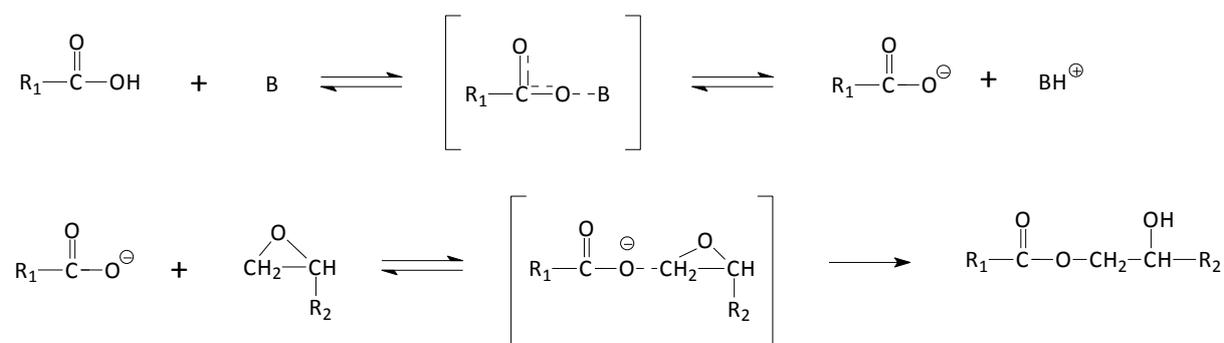


**Abbildung 8: (Mögliche) Reaktion von GDMA mit Polymeren über Umesterung und Ringöffnungsmechanismus (nach [96]).**

Die Reaktion des hydrophilen und kommerziell leicht verfügbaren GDMA mit den oben genannten funktionellen Gruppen ist in der Literatur bereits mehrfach untersucht worden. Laut Reis *et al.* gibt es zwei Reaktionsmechanismen, die während des Einbaus der Epoxidgruppe auftreten können [96] - zum einen die Umesterung, zum anderen die Öffnung des Epoxidringes. Dijk-Wothuis *et al.* fanden heraus, dass während der 4-(N,N)-Dimethylaminopyridin-katalysierten Reaktion von GDMA mit Dextran in DMSO die Umesterung bevorzugt wird [93]. Dies ist nach Meinung der Autoren auf die Nutzung des dipolar aprotischen Lösungsmittels zurückzuführen. Es wurde ferner angeführt, dass der Reaktionsmechanismus stark pH-abhängig ist.

Bei Modelluntersuchungen zur Reaktion des GDMA mit den Säurefunktionalitäten von PAA und den Hydroxylgruppen von Polyvinylalkohol in wässrigem Medium und unter basischen bzw. sauren Konditionen konnte dies bestätigt werden [96]. Bei saurem pH-Wert (pH = 3,5) reagieren sowohl Carboxyl- wie auch Hydroxylgruppen via Ringöffnungsmechanismus, wohingegen bei basischen Bedingungen (pH = 10,5) das GDMA hydrolysiert und mit den OH-Gruppen unter den beiden oben dargestellten Mechanismen reagiert. Die PAA reagierte bei pH 10,5 nicht mit dem GDMA. Die mit tertiären Aminen (u. a. Triethylamin) durchgeführte - und somit basenkatalysierte - Reaktion von Epoxid- mit Carboxylgruppen wurde jedoch bereits 1986 von Matejka *et al.* beschrieben [97]. Allerdings sind diese Untersuchungen in Benzol (aprotisch unpolar) und bei 80 °C durchgeführt worden, was starken Einfluss auf den Reaktionsverlauf haben kann.

Für die basenkatalysierte Reaktion wird ein anionischer Mechanismus angenommen (s. Abbildung 9), wobei die Reaktionsgeschwindigkeit maßgeblich durch Art und Konzentration des Katalysators bestimmt wird.

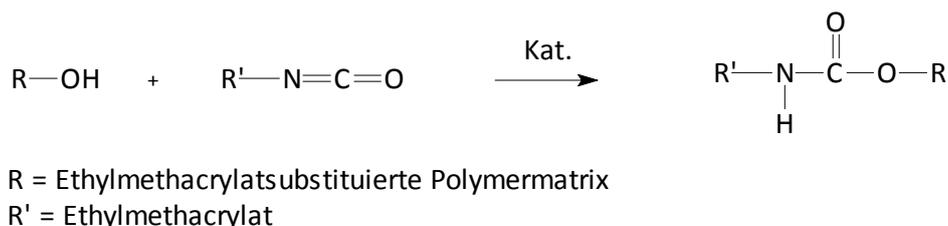


**Abbildung 9: Schema der basenkatalysierten Umsetzung von Epoxid- mit Carboxylgruppen (nach [98]).**

Die Effektivität des Katalysators kann durch den Verbrauch des sauren Salzes, welches durch die Reaktion der Carboxylgruppe und des basischen Katalysators entsteht, ermittelt werden [98]. Pyridin [99] und Imidazole (z. B. 2-Methylimidazol [100]) sind für ihre guten katalytischen Eigenschaften für die Epoxy-/ Carboxyl-Reaktion genauso bekannt, wie einige kationische Katalysatoren, z. B. Bortrifluorid oder Zinkacetat [98, 101]. In Anwesenheit eines kationischen Katalysators verläuft die Reaktion mit Hydroxylgruppen unter Bildung einer Etherbrücke. Metallkatalysatoren, insbesondere Komplexbildner, z. B. auf Aluminium basierend oder Metalloxide, wurden mit Erfolg für die polymeranaloge Umsetzung von GDMA getestet [102].

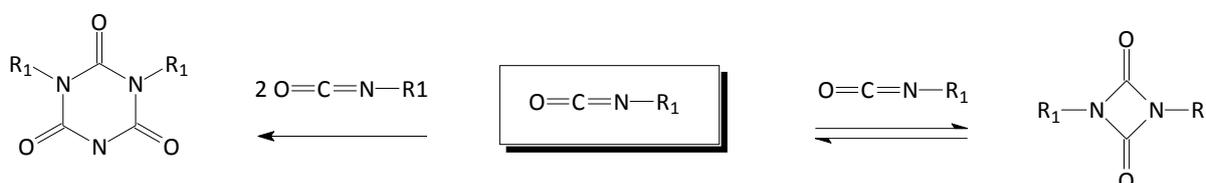
#### Umsetzung von Hydroxylgruppen mit 2-Isocyanatethylmethacrylat (IEMA)

Die Reaktion von Isocyanaten mit Hydroxylgruppen wird sehr häufig für polymeranaloge Reaktionen eingesetzt [103 - 106]. Abbildung 10 gibt einen Überblick über die Bruttogleichung dieser Umsetzung. Obwohl die Reaktion mitunter autokatalysiert abläuft, werden u. a. zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit Katalysatoren zugesetzt [107]. Je nach Art des Katalysators können diese auch andere (Neben)reaktionen unterstützen, z. B. die Reaktion von Isocyanat und Wasser, welche zielgerichtet in der Polymerchemie eingesetzt wird, aber in der vorliegenden Arbeit unerwünscht war [108].



**Abbildung 10: Bruttogleichung zur Reaktion von Isocyanat mit polymergebundenen Hydroxylgruppen.**

Nebenreaktionen können ebenfalls dann auftreten, wenn das Isocyanat mit sich selbst reagiert und zu einem Uretidion (Dimer) oder einem Isocyanurat (Trimer), wie es in Abbildung 11 dargestellt ist, reagiert.



**Abbildung 11: Di- (rechts) und Trimerisierung (links) von Isocyanaten (nach [20]).**

Ferner ist bekannt, dass Isocyanate mit Phosphorkomponenten bereits bei Raumtemperatur zu Carbodiimiden umgesetzt werden können, welche ihrerseits ggf. wiederum mit einem Isocyanat-Molekül reagieren [47]. Die direkte Reaktion eines (Di)isocyanates mit einer Phosphonsäure ist ebenfalls beschrieben worden [109 - 110].

Zur Erzeugung von polymeren Materialien, die die Eigenschaften der Polyurethane, z. B. ihre Zähigkeit, Zug- und Abriebfestigkeit sowie die Witterungsbeständigkeit, mit den optischen Eigenschaften der Poly(meth)acrylate verbindet [111], wurden extensive Forschungen an Urethan(meth)acrylat-Systemen betrieben. Diese Verbindungen werden insbesondere als vernetzbare Schichten (Lacke), als Kleb- bzw. Dichtstoffe und Photoresists eingesetzt [112 - 114]. Sie können zum einen durch eine Zwei-Stufen-Reaktion synthetisiert werden, in der aromatische Diisocyanate mit Polyesterdiol oder einem Polyether reagieren und anschließend eine Terminierung (endcapping) mit einem Meth(acrylat) erfolgt [115]. Zum anderen kann die Reaktion zwischen einem difunktionellen Isocyanat, wie es IEMA darstellt, und Diolen ebenfalls eintreten [116 - 117]. In Anlehnung daran, wurde IEMA zur Herstellung von Urethanhaltigen-Systemen im Rahmen dieser Arbeit verwendet.

Zinnorganische Verbindungen (z. B. Dibutylzinn-dilaurat, DBTDL) sind dafür bekannt, das Aufschäumen (Reaktion von Wasser und Isocyanat führt zu Decarboxylierung) zu verhindern, während tertiäre Amine (z. B. Diazobicyclo[2.2.2]octan, DABCO) sowohl die Reaktion zwischen Isocyanat- und Hydroxylgruppen wie auch Isocyanat- und Wassermolekülen katalysieren [118 - 119].

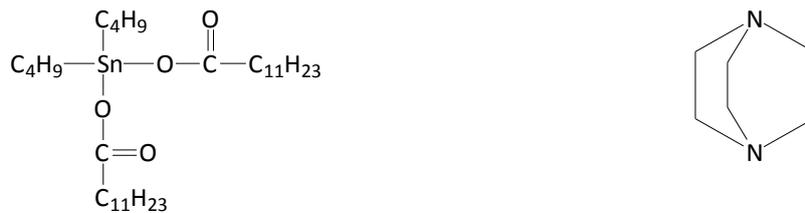


Abbildung 12: Strukturformel von DBTDL (links) und DABCO (rechts).

Untersuchungen zur katalytischen Aktivität von DBTDL (s. Abbildung 12, links) an dem Modellsystem Isocyanat/ n-Butanol ergaben, dass die Hydroxylgruppe des Alkohols das zentrale Zinn-Ion „löst“ und so eine Separation des Carboxylat-Anions vom verbleibenden DBTDL-Molekül herbeiführt, woraufhin sich ein Komplex zwischen dem Zinn-Ion und den Isocyanatgruppen ausbildet [120]. Dieser Komplex verstärkt die positive Ladung am Carbonylkohlenstoff des Isocyanats, wodurch die Reaktion mit der Hydroxylgruppe und die Bildung der Urethanbindung beschleunigt wird [121].

### 3.6 Ausgewählte Anwendungsgebiete von Copolymeren mit Phosphonsäurederivaten

Copolymere mit Phosphonsäure- bzw. Phosphonsäureester-Einheiten finden in verschiedenen Technologien Anwendung. Die Phosphonsäurederivate sind bekannt für ihre Fähigkeit Komplexe zu bilden, was sie zu guten Inhibitoren, Korrosionsschutz- und Dispergiermitteln, Ionentauschern sowie Bindnern von Metall-Ionen macht. Ferner werden Copolymere des o. g. Typs als Flammenschutzmittel z. B. für Textilien eingesetzt, da sie keine Halogene enthalten.

Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet ist die Biomedizintechnik. Hier sind einige Eigenschaften der phosphorhaltigen Materialien, z. B. Bioabbaubarkeit, geringe Proteinadsorption und Blutkompatibilität, eine dringende Voraussetzung bei dem Zusammenspiel von Blut und Gewebe. In den folgenden Kapiteln werden einige ausgewählte Anwendungsgebiete für Copolymere mit Phosphonsäuren und Phosphonsäurederivaten näher erläutert.

#### 3.6.1 Korrosionsschutz

Die Korrosion von metallischen Werkstoffen ist ein weitverbreitetes Phänomen, mit dem sich viele interdisziplinäre Bereiche, z. B. Elektrochemie, Metallurgie, Organische/ Anorganische Chemie usw. beschäftigen. Unter dem Begriff Korrosion wird die physikochemische Wechselwirkung von Metallen mit der Umgebung verstanden, die zu veränderten Eigenschaften des Metalls führen und somit eine Beeinträchtigung der Funktionsweise des mechanischen Bauteils bzw. des kompletten Systems zur Folge haben kann (DIN EN ISO 8044). Die Kontrolle und/ oder Vermeidung von Korrosion kann auf verschiedenen Wegen erfolgen [122, 123 - 125], beispielsweise durch den Einsatz von chemischen Additiven (Inhibitoren), welche durch Kontakt mit der Metalloberfläche ihre Wirkung entfalten und somit eine Art Schutzfunktion aufweisen. Auf Phosphonsäure-Derivaten basierende Inhibitoren bilden hierbei Komplexe mit Metall-Ionen aus, wobei die Stärke der Verbindung von phosphonsaurer Gruppe und Metallsubstrat von

Umgebungsbedingungen sowie Oxidationsstufe und Art des Metalls abhängt. Die Korrosion von diversen Metallen, wie Baustahl, Kupfer und Aluminium konnte durch den Einsatz von Phosphonsäuren bereits vermieden werden [126]. In ihrer deprotonierten Form bilden Phosphonsäuren in Anwesenheit von Metall-Ionen schwerlösliche Verbindungen (s. Abbildung 13), welche als Fällung an der metallischen Oberfläche eine dünne Schutzschicht ausbilden [127].

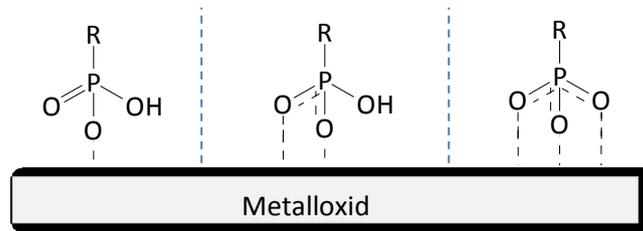


Abbildung 13: Bindungsvariationen eines Phosphonates an einer Metalloxid-Oberfläche (nach [128]).

Generell sind dazu vergleichsweise hohe Konzentrationen an Inhibitor erforderlich [129 - 130]. Dies führte dazu, dass niedermolekulare Phosphonate mit Polymeren vermischt wurden (Blend), da dies in einem synergistischen Effekt resultiert, welcher mit der Senkung der notwendigen Inhibitor-Konzentration einhergeht [131]. Ferner kann die Adhäsion des Polymers an das Metallsubstrat durch die herausragenden Hafteigenschaften der phosphonsauren Gruppen gewährleistet werden [132 - 134]. Kommerzielle Korrosionsschutzmittel bestehen z. B. aus Sipomer® und Phosmer® Monomeren, bei denen es sich um phosphatbasierende Methacrylate handelt [129, 135].

Methacrylate mit einer Phosphonat-Funktionalisierung für den Einsatz als Korrosionsschutz sind in der Literatur ebenfalls bekannt. So haben Lam *et al.* methacrylathaltige Phosphonat-Terpolymer synthetisiert, basierend auf MMA, Butylacetat und einem methacrylierten Phosphonsäurederivat PM(B), welche in eine Acrylat-Formulierung eingearbeitet wurden. Die erhaltenen Schichten wiesen eine gute Resistenz gegen Stahlkorrosion bei einem geringen Zusatz von methacryliertem Phosphonsäurederivat (3 Ma%) auf [136]. Die Arbeitsgruppe David *et al.* untersuchte stattdessen die Korrosionsschutzeigenschaften von – im Gegensatz zu MMA - hydrolysestabilem Polyvinylalkohol (PVA), der mit 3-(Diethylphosphonat)propanal und Butanal gepfropft wurde (s. Abbildung 14).

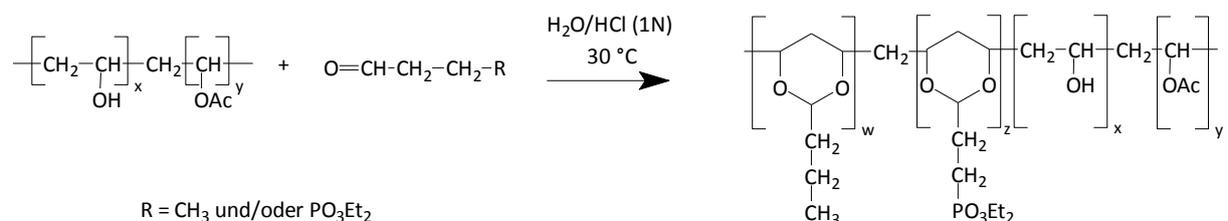
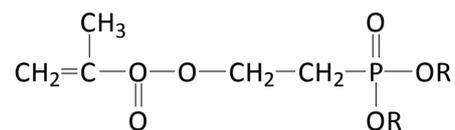


Abbildung 14: Acetalisierung von PVA mit 3-(Diethylphosphonat)propanal/ Butanal (nach [137]).

Das Pfropfcopolymer wurde als Schicht auf einem eisenlegierten Stahlblech aufgebracht und einem mehrstündigen Salzsprühtest nach DIN 50021 SS (ISO 9227) unterzogen. Im Vergleich zu dem mit reinem PVA beschichteten Stahlblech, welches bereits nach 20 Stunden starke

Korrosion zeigte, wies das Blech mit Pflropfcopolymer mit einem Gehalt von 20 mol% an 3-(Diethylphosphonat)propanal erst nach 90 Stunden Spuren von Zersetzung auf [137]. Viele Beschichtungen, die dem Korrosionsschutz von Metallen dienen, basieren auf Polymerblends. Chougrani *et al.* synthetisierten zwei methacrylathaltige Bisphosphonat-Monomere, von denen eines mit einer Aminophosphonat-Endgruppe ausgestattet war. Beide Monomere wurden hydrolysiert und zur Erzeugung von dünnen Schichten auf Stahlblech mit Acrylaten und photosensitiven Initiatoren gemischt. Der Salzprühtest zeigte, dass insbesondere das Bisphosphonat-Monomer ohne die Amino-Funktionalität exzellente Korrosionsschutzeigenschaften erbrachte, da erst nach 38 Tagen Anzeichen von Korrosion beobachtet werden konnten. Die Autoren beschreiben das Ergebnis als unvermutet, da eine derart lange und zersetzungsfreie Lagerdauer unter kontinuierlicher Salzbesprühung nur bei Polymerschichten bekannt ist, die über eine halogenierte Polymermatrix, z. B. Polyvinylidenfluorid (PVDF), verfügen [138].

Eine Methode zur Herstellung von neuen Polyvinylidenfluorid/Phosphonat-Copolymer Blends wurde von Bressy-Brondino *et al.* beschrieben. Dimethyl(2-methacryloyloxyethyl)phosphonsäure-Derivate (DMMPA-Derivate, s. Abbildung 15) wurden mit MMA copolymerisiert, in eine PVDF-Matrix eingemischt und die Lösung anschließend auf ein verzinktes Stahlblech aufgebracht. Die Arbeitsgruppe fand heraus, dass bei einem Zusatz von 10 Ma% eines DMMPA/MMA-Copolymers (10/90 mol%/mol%, DMMPA Phosphonat teilhydrolysiert) in das PVDF die besten Resultate hinsichtlich des Korrosionsschutzes erzielt wurden [139]. Ausgehend von dem gleichen o. g. Copolymergemisch (DMMPA/MMA) wurden kinetische Untersuchungen von El Asri *et al.* durchgeführt [85].



R = H und/ oder Me

**Abbildung 15:** Allgemeine Struktur der Dimethyl(2-methacryloyloxyethyl)phosphonsäure-Derivate (nach [139]).

### 3.6.2 Brennstoffzellenmembranen

Aufgrund des stetig wachsenden Energiebedarfs und der Endlichkeit der auf Erdöl basierenden Energieressourcen besteht seit mehreren Jahren ein erhöhtes Interesse an der Entwicklung und Erforschung alternativer Energiequellen bzw. Energieträgern. Wasserstoff stellt z. B. einen Energieträger dar, dessen Verfügbarkeit unbegrenzt scheint - nicht zuletzt, da es sich hierbei um das am häufigsten vorkommende Element unseres Sonnensystems handelt. Zur Umwandlung der im Wasserstoff enthaltenen, chemischen Energie werden Brennstoffzellen genutzt, welche eine hocheffiziente und emissionsarme Möglichkeit darstellen, ebendiese Energie direkt in elektrischen Strom umzuwandeln [140 - 141].

Es sind verschiedene Arten von Brennstoffzellen bekannt, die sich hinsichtlich Anwendungsgebiet, Elektrolytmaterial und Betriebstemperatur unterscheiden. Die Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMC), wie sie in Abbildung 16 schematisch dargestellt ist, findet derzeit am häufigsten Verwendung. Die elektrochemische Zelle besteht aus zwei, durch ein ionisch leitfähiges Medium oder eine ionisch leitfähige Membran separierte, Elektroden. Durch die katalytische Wirkung der Elektroden (z. B. durch Platin) zerfällt Wasserstoff bei Kontakt mit der Anode in Elektronen und Protonen.

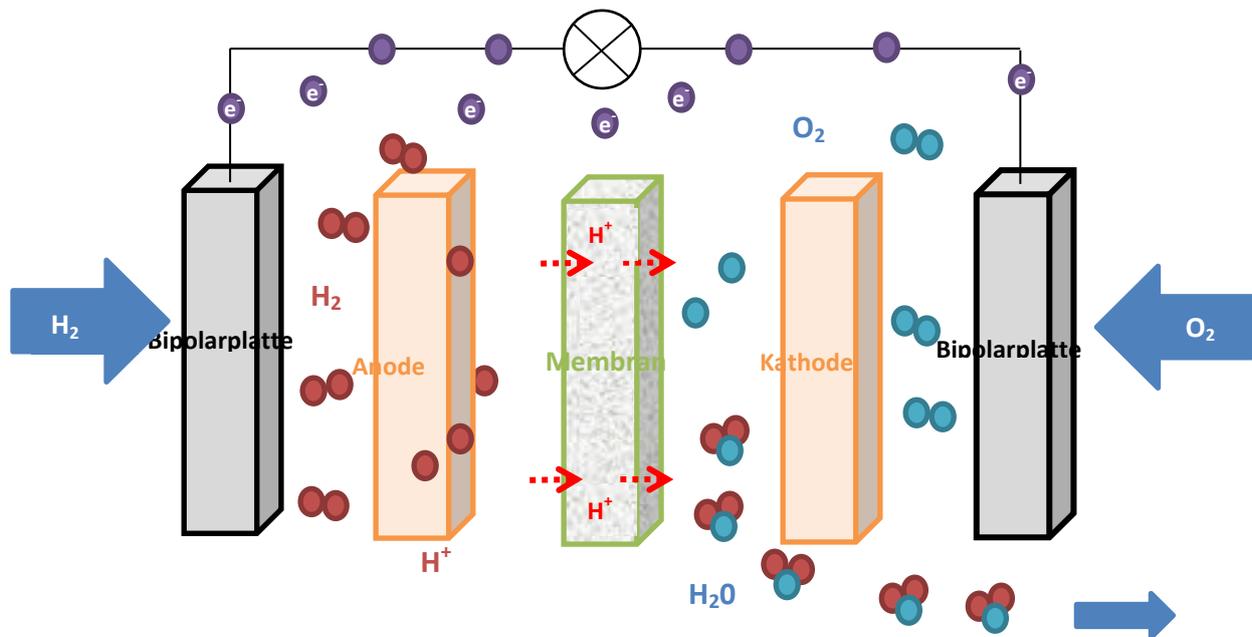


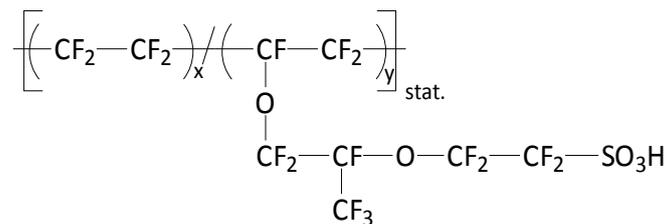
Abbildung 16: Schematische Darstellung einer Brennstoffzelle (nach [142]).

Die so erzeugten Elektronen wandern unter Verrichtung von elektrischer Arbeit bei geschlossenem Stromkreis zur Kathode. Durch die protonenleitende Membran gelangen die Protonen auf die Seite der Kathode, wo sie sich zusammen mit den Elektroden und dem Sauerstoff zu Wasser verbinden. Die Bipolarplatten werden zur Abtrennung der einzelnen Brennstoffzellen eingesetzt und übernehmen die Aufgabe der Gaszuführung, dienen ferner der Abdichtung der einzelnen Kammern sowie der Wärmeableitung [142 - 143].

Der wichtigste Bestandteil einer PEMC, die ionisch leitfähige Membran bzw. das ionisch leitfähige Medium, besteht häufig aus einer Säure, einer Base, einem Salz oder einem keramischen Werkstoff; die Wahl des Elektrolyten hängt hierbei von der Natur des Kraftstoffes, der Arbeitstemperatur und der jeweiligen Anwendung ab. Das Anforderungsprofil für diese Membranen ist sehr spezifisch und umfasst u. a. Protonen- und Elektronenleitfähigkeit, oxidative und thermische Beständigkeit, mechanische Belastbarkeit und Produktionskosten [143 - 144].

Derzeit gehört Nafion® (s. Abbildung 17), eine in den 60iger Jahren von DuPont entwickelte protonenleitfähige Membran, zu den wohl am häufigsten eingesetzten Membranen für die PEMC. Das auf Perfluorsulfonsäure basierende Nafion® zeigt jedoch Schwächen bezüglich Fertigungskosten, Membrandicke, Feuchtigkeitsregelung, Durchlässigkeit gegenüber

Ethanol/Methanol (nur bei Anwendung ethanolischer oder methanolischer Brennstoffzellen) und Protonenleitfähigkeit [145 - 146]. Eine exzellente Protonenleitfähigkeit kann hierbei ausschließlich unter feuchten Bedingungen gewährleistet werden, was die Betriebstemperatur einer PEMC mit Nafion® auf unter 100 °C senkt [147 - 148]. Um diese Limitierungen zu umgehen, wurden verschiedene Untersuchungen, u. a. von auf Phosphor- und Phosphonsäure basierenden Systemen [149, 150 - 152] durchgeführt, um neue Polymermembranen zu erzeugen, welche in der Lage sind, unter wasserfreien Bedingungen den Protonentransport zu gewährleisten. Phosphorsäure erweist sich aufgrund ihrer extensiven Neigung zur Autoprotolyse und ihres niedrigen  $pK_s$  als guter Protonenleiter.



**Abbildung 17: Chemische Struktur von Nafion® (nach [153]).**

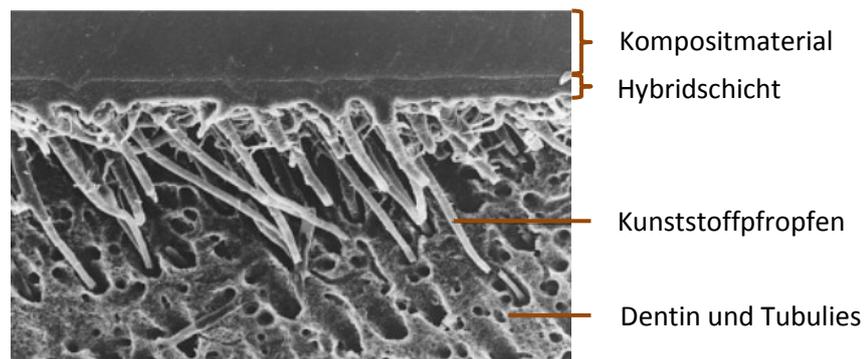
Bereits 1996 wurde Polybenzimidazol mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  dotiert, was zu einem temperaturstabilen (ca. 150 – 200 °C) Polymerelektrolyten führte, dessen Einsatz in Hochtemperatur-Brennstoffzellen denkbar scheint [154]. Eine chemische oder physikalische Verblendung einer phosphor- bzw. phosphonsauren Verbindung mit einem weiteren Polymer, z. B. Polyglycidylmethacrylat, welches sich seinerseits positiv auf die physikochemischen Eigenschaften des Elektrolytmaterials auswirkt, wurde in der Literatur mehrfach dargestellt. Aslan *et al.* publizierten 2009 einen Artikel, in dem die Pfropfung von Polyvinylphosphonsäure mit Polyglycidylmethacrylat beschrieben wurde [148]. Nach der Homopolymerisation beider Monomere wurde durch Ringöffnung der Ethylenoxidgruppen die Pfropfung erzielt. Die optimale Zusammensetzung des Pfropfpolymeres konnte, bezogen auf mechanische Stärke und Thermostabilität, bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:10 (P(GMA)-Pfropf-P(VPA)<sub>10</sub>) gefunden werden. Die Protonenleitfähigkeitsuntersuchungen ergaben mit Nafion® vergleichbare Ergebnisse [148 - 153]. Vinylphosphonsäure wurde gleichfalls von Sinirlioglu *et al.* [155] eingesetzt, in diesem Fall jedoch nicht als Pfropf- sondern als Copolymer, zusammen mit 5-(Methacrylamido)tetrazol (MTet). Die thermogravimetrischen Untersuchungen bestätigten die Thermostabilität des Copolymeres bis 185 °C.

Die Protonenleitfähigkeit steigt mit höherem Phosphonsäure-Anteil [156 - 157]. Neben dem Gehalt an Phosphon- bzw. Phosphorsäure spielt die molekulare Architektur ebenfalls eine bedeutende Rolle für die Elektrolytmembranen. Markova *et al.* [158] konnten nachweisen, dass mit Polyvinylbenzylphosphonsäure/Polyolefin-Graftpolymeren, welche mit einer Kombination von ADMET (Acyclic diene metathesis) und ATRP synthetisiert wurden, makromolekulare Strukturen zugänglich sind, die eine bedeutende Rolle bezüglich Protonenleitfähigkeit und Hochtemperaturbeständigkeit spielen. Die Leitfähigkeiten dieser Pfropfpolymeren erscheinen vielversprechend, womit sie eine bedeutende zukünftige Rolle in der PEMC einnehmen könnten.

### 3.6.3 Dentale Haftvermittler

2007 definierten Hellwig *et al.* den Begriff „Dentales Adhäsiv“ als ein System, welches eine Kombination aus einer Säure bzw. einem Komplexbildner (Konditionierer), einem hydrophilen Monomer in einem Lösungsmittel (Primer) sowie diversen anderen Monomeren (Adhäsive) darstellt, dass der dauerhaften und randdichten Verbindung des Zahnhartgewebes mit dem Kompositmaterial dient [159].

Adäquate dentale Adhäsive zu erzeugen, stellt eine große Herausforderung dar, da das hydrophile Zahnhartgewebe (Hydroxylapatit, Wasser und organische Bestandteile (vorwiegend Kollagen)) [160] und das hydrophobe Restaurationsmaterial (u. a. Keramik- und Quarzpartikel) für einen Verbund denkbar ungeeignet sind. Das Haftvermittler-System muss dementsprechend in der Lage sein, die Zahnoberfläche zu konditionieren (Ätzen) und das freiliegende Dentin bzw. Kollagenetzwerk für die Aufnahme von hydrophilem Monomer, z. B. HEMA [161], vorzubereiten (Primen). Ferner soll durch die Anwendung eines Adhäsivs (Monomergemisch) eine Hybridschicht erzeugt werden, in der es zu einer Infiltration der durch das Konditionieren und Primen entstandenen Mikroporositäten durch die Monomere kommt. Wie aus Abbildung 18 entnommen werden kann, bilden sich nach der Polymerisation Kunststoffpfropfen aus, die der mikromechanischen „Verankerung“ dienen [162 - 163].

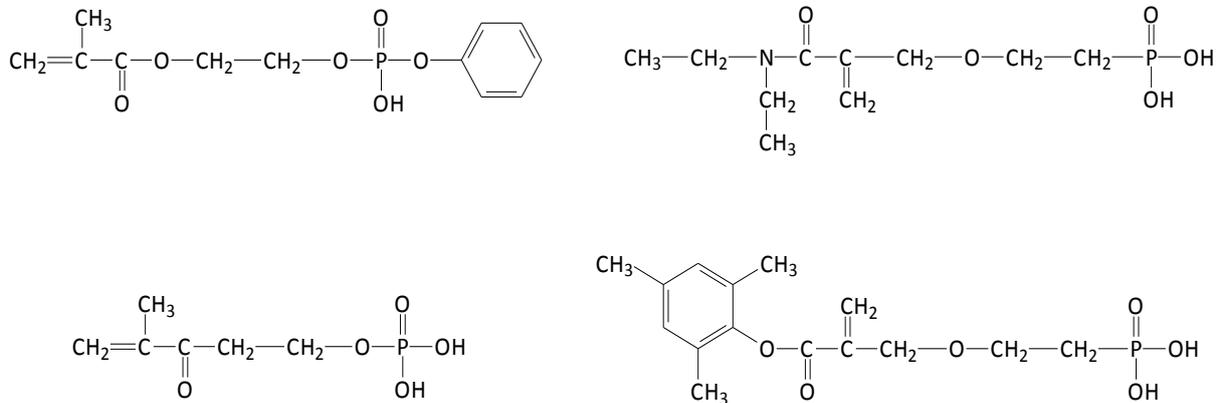


**Abbildung 18:** REM-Aufnahme der mikromechanische Bindung eines Komposits an vorbehandeltes Zahnsubstrat (nach [164]).

Die Haftung ist jedoch nicht ausschließlich mikromechanischer Natur. 2002 wurde ein Konzept veröffentlicht, welches beschreibt, dass neben der mikromechanischen auch eine chemische Adhäsion vorliegt [160]. Die säurehaltige Gruppe des bei der Konditionierung eingesetzten Monomers wechselwirkt mit der Hydroxylapatit-Zahnoberfläche. Dies kann entweder zu einem instabilen Komplex führen, in dessen Folge die betreffende Oberfläche demineralisiert wird oder aber zu einer stabilen Komplexierung.

Liegt letzteres vor, wird das Zahnsubstrat nur geringfügig demineralisiert, was in der Ausbildung von Porositäten resultiert, die der oben beschriebenen mikromechanischen Haftung dienen [160, 165]. Diverse Untersuchungen zeigten, dass zwischen der Struktur des bei der Konditionierung (Demineralisierung) verwendeten sauren Monomers und der chemischen Adhäsion eine deutliche Abhängigkeit besteht [166 - 167]. Die säurehaltigen Monomere beinhalten zumeist eine Sulfon-, Phosphon-, Carbonsäure- oder Phosphat-Funktionalität [168]. Die Anwendung von photopolymerisierbaren Phosphonsäuren und deren Derivaten für die

dentale Adhäsive wurde intensiv untersucht [169-172, 173]. Anbar *et al.* bewiesen, dass Vinylphosphonsäure (VPA) und Vinylbenzylphosphonsäure (VBPA) die Haftung verbessern, wenn die Zahnhartsubstanz mit VPA oder VBPA vorbehandelt wurde [174]. In Abbildung 19 sind einige ausgewählte phosphorhaltige (Meth)acrylatmonomere dargestellt, welche als Additiv für haftvermittelnde Systeme genutzt werden.



**Abbildung 19: Phosphonsäure-/ und Dihydrogenphosphat-Monomere als Additive für dentale Adhäsive (Auswahl nach [175]).**

Ein großes Problem der für die Adhäsiv-Systeme verwendeten Methacrylatmonomere ist die Lagerstabilität. Da sie unter sauren, wässrigen Bedingungen gelagert werden, besteht die Möglichkeit der Esterhydrolyse. Moszner *et al.* nahmen sich dieser Problematik an, indem sie eine neue Klasse von  $\alpha$ -Methylsubstituierten Phosphonsäure-Acrylaten, z. B. 2-[4-(Dihydroxyphosphoryl)-2-oxa-butyl]acrylat, synthetisierten, welche hydrolysestabile Etherbindungen aufwiesen. Neben Etherbrücken haben sich auch Verbindungen mit sterisch anspruchsvollen Resten als hydrolysestabil erwiesen. Allerdings erschien die Reaktivität dieser lagerstabilen Strukturen während der freien radikalischen Polymerisation verringert [83].

Phosphorhaltige Methacrylamide wurden ebenfalls von verschiedenen Arbeitsgruppen synthetisiert und in Hinblick auf ihre Stabilität untersucht. Klee *et al.* stellten polymerisierbare, hydrolysestabile, auf 1,2-Bis-(2-Aminoethoxy)ethan basierende Monomere mit Phosphon- oder Sulfonsäurefunktionalisierung her. Diese sollten im Bereich der Einkomponenten-Dentaladhäsive (Kombination von Konditionierer und Primer) eingesetzt werden [176 - 177]. Catel *et al.* beschrieben 2008 die Synthese von neuen N-Methylacrylamiden und untersuchten ferner deren Stabilität. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Lagerdauer der phosphorhaltigen Monomere unter wässrigen, sauren Bedingungen verlängert werden kann, wenn die Methacrylatgruppe mit einer N-Methylacrylamidgruppe ersetzt wird [178].

Um die Härtungszeit der Adhäsive zu verbessern, können kleine Moleküle mit reaktiven Endgruppen (z. B. reaktiven Doppelbindungen) polymeranalog in bereits vorhandene Monomere oder gegebenenfalls Polymere eingeführt werden. Diese Reaktionen werden beispielsweise an den Carboxylgruppen von PAA mit IEMA bzw. GDMA durchgeführt [179 - 180]. GDMA eignet sich

insbesondere auch, um die Löslichkeit der dentalen Adhäsive in wässrigen Systemen zu verbessern und deren Benetzungsfähigkeit zu steigern.

### 3.6.4 Halogenfreier Flammenschutz

Ein weiteres Anwendungsgebiet von phosphonsauren Polymeren ist ihr Einsatz im Bereich des halogenfreien Flammenschutzes von Kunststoffen oder als Beschichtung von Textilien und Holz. Flammenschutzmittel (FSM) werden als additive (physikalische Wechselwirkungen) oder reaktive (kovalente Anbindung an Haupt- oder Seitenkette) Komponente in Polymeren eingesetzt, um die Zersetzung, die Entflamm- und Brennbarkeit sowie die Rauchentwicklung und ein mögliches Abtropfen des Polymermaterials herabzusetzen, oder bestenfalls komplett zu verhindern.

Da Phosphor als Element in verschiedenen Oxidationsstufen vorkommt, sind eine Vielzahl an organischen und anorganischen phosphor- und phosphonhaltigen Verbindungen bekannt, welche als Flammenschutzmittel eingesetzt werden können [181]. Abbildung 20 zeigt die Strukturen niedermolekularer phosphorhaltiger FSM.

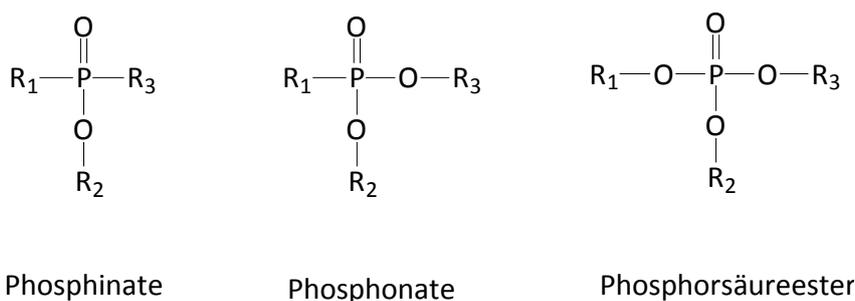


Abbildung 20: Allgemeine Strukturen organophosphatischer Verbindungen (nach [182]).

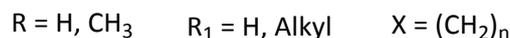
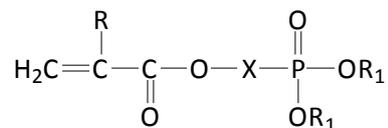
Hierbei sind neben Phosphonaten und Phosphaten unter anderem auch Phosphinoxide und elementarer roter Phosphor zu nennen [183-186]. Diese werden vorzugsweise für Polyester und Polycarbonate eingesetzt. Die Wirkung des Flammenschutzmittels kann, je nach dessen Beschaffenheit, auf chemischem und/ oder physikalischem Weg in der kondensierten Phase bzw. in der Gasphase erfolgen, wobei eine Unterscheidung zwischen den jeweiligen Reaktionsarten sehr komplex, aber möglich [187]. Bei der chemischen Wirkungsweise in der Gasphase fungiert das Flammenschutzmittel als Radikalfänger (hier: Phosphorylradikal,  $\cdot\text{P}=\text{O}$ ), womit die Radikalkettenreaktion der Verbrennung unterbrochen und der Brand eingedämmt wird [188].



Die Reaktion in der Festphase hingegen beinhaltet unter anderem die Bildung einer inerten Schutzschicht, so dass kein weiterer Wärme- bzw. Stoffaustausch erfolgen kann. Häufig eingesetzte halogenhaltige Flammenschutzmittel, wie z. B. bromierte Polystyrene [189] und Chlorparaffine [190] weisen den Nachteil auf, dass bei einem Brandszenario ätzende

Halogenwasserstoffsäure und giftige Rauchgase erzeugt werden, da diese FSM überwiegend in der Gasphase wirken. Der reaktive Einbau einer phosphonsauren Gruppierung mittels Homo- bzw. Copolymerisation, polymeranaloger Anbindung und Kondensation an die Seitenkette oder das Rückgrat eines Polymers wurde in der Literatur vielfach beschrieben. So wurden beispielsweise flammgeschützte Copolymere mittels freier radikalischer Polymerisation synthetisiert [191], bestehend aus Diethylvinylphosphonat (DEVP) und (wahlweise) Styren bzw. Methylmethacrylat, Acrylnitril oder Acrylamid. Bei allen Copolymerzusammensetzungen konnte, ein zuweilen deutlicher, Anstieg der brandhemmenden Eigenschaften verzeichnet werden, obwohl lediglich 10 mol% DEVP in die Copolymere eingebaut wurde. Hervorzuheben ist hierbei insbesondere der bereits in der Literatur bekannte Stickstoff-Phosphor-Synergismus [192], wie er bei dem Acrylamid/DEVP-Copolymer auftrat und in einem bedeutend höheren „Limiting Oxygen Index“ (LOI, begrenzender Sauerstoffindex [193]) resultierte.

Die radikalische Polymerisation von Dialkyl-p-Vinylbenzylphosphonaten mit Acrylnitril zur Erzeugung flammgeschützter phosphorhaltiger Polyacrylnitril (PAN)-Fasern wurde von Wyman *et al.* untersucht [194]. Während eines Brandes soll so die intramolekulare Cyclisierung der  $-C\equiv N$  Gruppierung durch das phosphorhaltige Comonomer katalysiert und die Bildung der Schutzschicht gefördert werden.

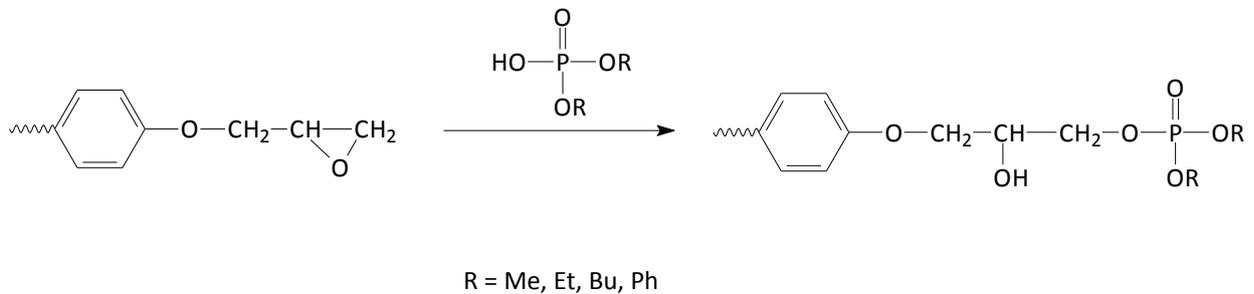


**Abbildung 21: Allgemeine Struktur der phosphorhaltigen Monomere für den Flammschutz von PAN-Gewebe (nach [195]).**

Da PAN-Fasern häufig in der Heimtextilindustrie ihre Anwendung finden, erfolgt die Einführung einer flammhemmenden Komponente überwiegend durch Oberflächenmodifizierung der Textilien. Tsafack *et al.* haben dazu die plasma-induzierte Ppropfpolymerisation von flammhemmenden Monomeren, wie sie in Abbildung 21 dargestellt sind, an PAN-Gewebe ( $300 \text{ g/m}^2$ ) untersucht. Hierzu wurde das PAN-Gewebe kurzzeitig in ethanolischer Lösung, welche Monomer, Vernetzer und Photoinitiator enthielt, getaucht und anschließend mittels Argon-Plasma behandelt. Neben einer deutlichen Verbesserung der Flammschutzeigenschaften im Vergleich zu unmodifizierten PAN erwies sich das oberflächenmodifizierte Textilgewebe durch die während der plasma-induzierten Ppropfpolymerisation erzeugten kovalenten Bindungen, als waschbeständig bei  $40 - 95 \text{ }^\circ\text{C}$  [195].

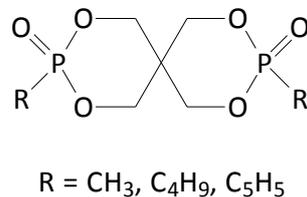
2001 wurde von Shu *et al.* [196] die Kondensation von Diethylchlorphosphonat und *N*-Hydroxyphenylmaleimid beschrieben. Das daraus resultierende phosphorhaltige Monomer konnte anschließend polymerisiert werden. Die Einführung des Phosphonates in die Seitenketten der Maleimid-Einheit führte sowohl zu einem veränderten thermischen

Abbaumechanismus als auch zu einer vermehrten Bildung einer Schutzschicht, welches für einen effektiven Flammenschutz wünschenswert ist. Ferner kann das FSM zur Verbesserung der Thermostabilität von duroplastischen Epoxidharzen eingesetzt werden, indem die P-OH Reaktivität von Diaryl- oder Dialkylphosphat-Komponenten gegenüber Oxiranen ausgenutzt wird [197].



**Abbildung 22: Modifizierung von Epoxidharzen mit Dialkyl- bzw. Diarylphosphat-Komponenten (nach [197]).**

Die Zugabe von neuen bicyclischen Phosphonaten als Additiv zu einem Acrylnitril-Butadien-Styren-Polymer (ABS) wurde von Hoang *et al.* untersucht [193] um die Temperatur- und Brandbeständigkeit des ABS zu verbessern, einen wichtigen polymeren Werkstoff, z. B. für den Fahrzeugbau oder die Elektronik. Abbildung 23 zeigt die strukturellen Besonderheiten dieser Additive.



**Abbildung 23: Chemische Struktur der bicyclischen Phosphonate für die Verbesserung der Flammbeständigkeit in ABS-Polymeren (nach [193]).**

Obwohl der Phosphorgehalt der bicyclischen Phosphonate um 16 - 24 Ma% betrug, beschreiben die Autoren, dass bis zu 35 Ma% des jeweiligen Additivs zugesetzt werden müssen, um einen hinreichenden Flammschutz des ABS-Polymers zu erzielen.



## 4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### 4.1 Übersicht über synthetisierte Polymerkombinationen, Ableitung ihrer Bezeichnungen und allgemeine Vorbemerkungen

In der vorliegenden Arbeit wurden Polymere synthetisiert, die auf HEMA bzw. AA basieren. Die hier aufgeführten, tabellarischen Übersichten dienen dazu, die Ableitung der jeweiligen Probenbezeichnung zu verdeutlichen.

Tabelle 5: Synthetisierte Homopolymere, ihre Strukturen und Bezeichnungen.

| Bezeichnung<br>(Trivialname) | Homo(1)-n*<br>(Homo<br>(HEMA))   | Homo(2)-n*<br>(PAA)  | Homo(3)-n*<br>(Homo<br>(ECPPA))  | Homo(4)-n*<br>(Homo<br>(ECPPAE))  | Homo(5)-n*<br>(Homo<br>(DMPPA))  |
|------------------------------|--|--|--|---|--|
| <b>Struktur</b>              | $\left( \text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \text{C} \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{OH} \end{array}}{\text{C}} \right)_n$ | $\left( \text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \text{CH} \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{OH} \end{array}}{\text{C}} \right)_n$ | $\left( \text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \text{C} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{HO}-\text{P}=\text{O} \\   \\ \text{OH} \end{array}}{\text{C}} \right)_n$ | $\left( \text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \text{C} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{P}=\text{O} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}}{\text{C}} \right)_n$ | $\left( \text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \text{C} \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{OH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{HO}-\text{P}=\text{O} \\   \\ \text{OH} \end{array}}{\text{C}} \right)_n$ |
| <b>Monomer</b>               | HEMA   | Acrylsäure<br>(AA)   | ECPPA  | ECPPAE  | DMPPA  |

\*) fortlaufende Versuchsnummer, mit n = 1, 2, 3...

Den Tabellen 5 - 8 kann die Aufschlüsselung der synthetisierten Produkte, insbesondere in Hinblick auf ihre in der Arbeit verwendeten Bezeichnungen, entnommen werden. Die Bezeichnung **Copo(1a)\_NAC-2** würde beispielsweise darauf hinweisen, dass es sich um ein Copolymer des Typs HEMA/ECPPA (**Copo(1)**) handelt, welches die Zusammensetzung 90/10 mol% (**a**) aufweist und unter Zusatz des Kettenreglers N-Acetylcystein (**NAC**) polymerisiert wurde. Zudem beschreibt die **2** am Ende der Bezeichnung die laufende Versuchsnummer. Es würde sich somit um den zweiten Versuch innerhalb dieser Polymerserie handeln. Analog verhält es sich mit den Bezeichnungen der Terpolymere. Hier würde z. B. der Name **Ter(6c)\_25\_Mg-1** angeben, dass dieses Terpolymer auf einem AA/ECPPAE-Copolymer (**Ter(6)**) der Zusammensetzung 50/50 (**c**) mol% basiert. **Mg** steht in diesem Fall für Magnesiumperchlorat und beschreibt den Katalysator, der für die polymeranaloge Umsetzung verwendet wurde.

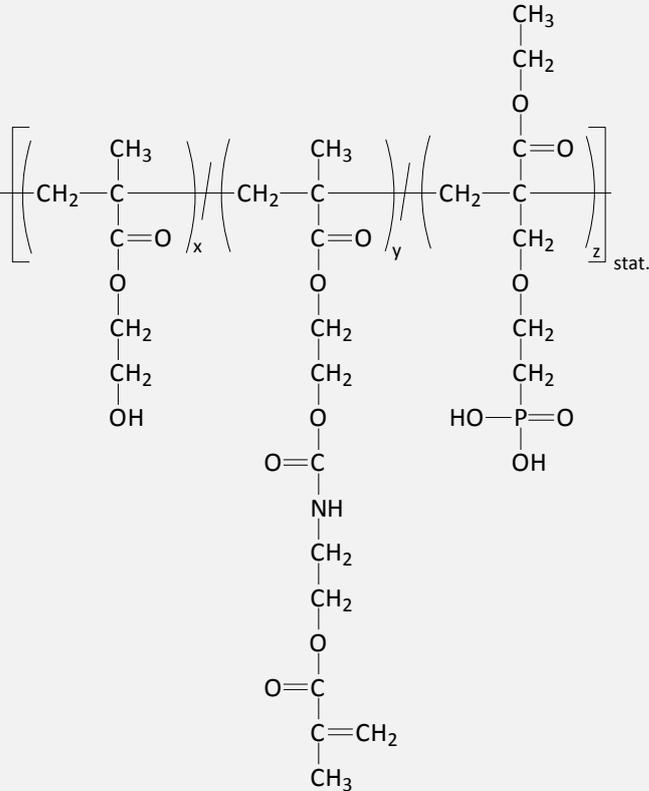
In Tabelle 6 sind die Strukturen und Bezeichnungen der HEMA-basierenden Co- und Terpolymere aufgelistet.

Tabelle 6: Synthetisierte, auf HEMA-basierende Co- und Terpolymere, ihre Strukturen und Bezeichnungen.

| Bezeichnung<br>(Trivialname)   | Copo(1a, b, c)-n*<br>(HEMA/ECPPA)                  | Copo(2a, b, c)-n*<br>(HEMA/ECPPAE) |
|--------------------------------|--|------------------------------------|
| Struktur                       |  |                                    |
| Kettengeregelte Copolymere     | Copo(1a, b, c)_NAC-n* bzw.<br>Copo(1a, b, c)_ME-n* | Copo(2a, b, c)_NAC-n*              |
| Zusammensetzung<br>(mol%/mol%) | a = 90/10;      b = 70/30;      c = 50/50          |                                    |
| Polymeranaloge<br>Umsetzung    | Ter(2a, c)_xx-n*<br>((HEMA/ECPPAE)/IEMA)           |                                    |
| Struktur                       |  |                                    |

n\*) fortlaufende Versuchsnummer, mit n = 1, 2, 3...; xx) Zielsubstitutionsgrad (in %); a-c) Monomerausgangszusammensetzung, mit a = 90/10; b = 70/30; c = 50/50 mol%/mol%; NAC) Kettenregelung mit N-Acetylcystein; ME) Kettenregelung mit 2-Mercaptoethanol

Fortsetzung Tabelle 6: Synthetisierte, auf HEMA-basierende Co- und Terpolymere, ihre Strukturen und Bezeichnungen.

| Hydrolyse ECPPAE | Ter(2a, c)_xx_S-n*<br>(HEMA/ECPPE/HEMA)   |
|------------------|---|
| Struktur         |  |

n\*) fortlaufende Versuchsnummer, mit n = 1, 2, 3...; xx) Zielsubstitutionsgrad (in %); a-c) Monomerausgangszusammensetzung, mit a = 90/10; b = 70/30; c = 50/50 mol%/mol%

Die auf AA basierenden Co- und Terpolymere sind in Tabelle 7 bzw. Tabelle 8 aufgeführt. Ihre Bezeichnung lässt sich auf die gleiche Art ableiten, wie es für das obige Beispiel Copo(1a)\_NAC-2 erläutert wurde.

Für alle in der Arbeit aufgeführten und charakterisierten Homo, Co- und Terpolymere gilt zudem, dass die jeweils erhaltenen relativen Molmassen (GPC) schwerlich miteinander verglichen werden können, da alle synthetisierten Polymere ein unterschiedliches Kuhn-Mark-Houwink-Verhältnis aufweisen. Ein Vergleich der relativen Molmassen, z. B. eines Terpolymers vor und nach der Esterhydrolyse oder eines Copolymers vor und nach der polymeranalogen Umsetzung sollte somit nur mit äußerster Bedachtsamkeit erfolgen.

Weiterhin können Veränderungen bezüglich der Molmassen durch die gewählte Aufarbeitung auftreten, die zu Abweichungen des Erwartungswerts innerhalb der relativen Molmassen führen.

Tabelle 7: Synthetisierte, auf AA-basierende Copolymere, ihre Strukturen und Bezeichnungen.

| Bezeichnung<br>(Trivialname)   | Copo(3b ,c)-n*<br>(AA/ECPPA)          | Copo(4a, b, c)-n*<br>(AA/ECPPAE) | Copo(5a, b, c)-n*<br>(AA/DMPPA) |
|--------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| Struktur                       |                                       |                                  |                                 |
| Kettengeregelte Copolymere     | Copo(3b, c)_NAC-n*                    | Copo(4a, b, c)_NAC-n*            | Copo(5a, b, c)_NAC-n*           |
| Zusammensetzung<br>(mol%/mol%) | a = 90/10;    b = 70/30;    c = 50/50 |                                  |                                 |

n\*) fortlaufende Versuchsnummer, mit n = 1, 2, 3...; a-c) Monomerausgangszusammensetzung, mit a = 90/10; b = 70/30; c = 50/50 mol%/mol%; NAC) Kettenregelung mit N-Acetylcystein; ME) Kettenregelung mit 2-Mercaptoethanol

Tabelle 8: Synthetisierte Terpolymere auf Basis von AA, ihre Struktur und Bezeichnungen.

| Polymeranaloge<br>Umsetzung | Ter(6b, c)_xx_Kat-n*<br>(AA/ECPPAE)/GDMA) |
|-----------------------------|---|
| Struktur                    |   |
| Hydrolyse ECPPAE            | Ter(6b, c)_xx_S-n*<br>(AA/ECPPA/GDMA)     |
| Struktur                    |   |

n\*) fortlaufende Versuchsnummer, mit n = 1, 2, 3...; xx) Zielsubstitutionsgrad (in %); Kat.) beschreibt für Umsetzung eingesetzter Katalysator, z. B. Mg für Magnesiumperchlorat; 2a, c/ 6b, c) beschreibt Ausgangscopolymerotyp und dessen prozentuale Zusammensetzung, s. Tabelle 6, Tabelle 7; S) z. B. bei Ter(6b, c)\_xx\_S-n: Kennzeichnung, dass diese Proben freie Phosphonsäuren tragen

Im sich anschließenden Kapitel 4.2, welches die kinetischen Untersuchungen beschreibt, wurde den jeweiligen Homo- bzw. Copolymerbezeichnungen eine zusätzliche Endung angefügt, z. B. Copo(1a)\_kin. *kin* steht für Proben, an denen kinetische Untersuchungen mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie durchgeführt wurden und *pVT* (z. B. Copo(1b)\_pVT) beschreibt diejenigen Proben, welche dilatometrisch charakterisiert wurden.

## 4.2 Kinetische Untersuchungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden kinetische Studien zur freien radikalischen Polymerisation von HEMA/ECPPA und HEMA/ECPPAE angefertigt, um deren Reaktionsverlauf zu charakterisieren und die entsprechenden Copolymerisationsparameter zu bestimmen. Zunächst wurde der Reaktionsverlauf mittels Dilatometrie untersucht, um eine erste Bewertung des Copolymerisationsverhaltens vornehmen zu können. Für einen besseren Vergleich wurden ebenfalls Untersuchungen zur Homopolymerisation von HEMA, ECPPA und ECPPAE separat durchgeführt (s. Kapitel 4.2.1).

Weiterhin wurde zur Beschreibung der Reaktionsbereitschaft von z. B. HEMA mit dem Makromolekülradikal von ECPPA bzw. ECPPAE das *Q-e*-Schema verwendet. Die beiden genannten Methoden (Dilatometrie, *Q-e*-Schema) dienen allerdings mehr der Abschätzung des Polymerisationsverhaltens, als zur tatsächlichen, quantitativen Beschreibung dessen. Dementsprechend wurde die Inline-<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie eingesetzt, um die *r*-Parameter zu bestimmen. Hierzu wurden die genannten Monomere in verschiedenen Stoffmengenverhältnissen miteinander umgesetzt und aus den erhaltenen Daten die Copolymerisationsparameter berechnet (s. Kapitel 4.2.2). Ferner erfolgte die Analyse der Ergebnisse aus der Inline-NMR-Untersuchung mittels eines nicht-linearen Verfahrens (stochastische Optimierungsmethode), das der quantitativen Überprüfung der Ergebnisse diente sowie der Bestimmung der Sequenzverteilung.

### 4.2.1 Dilatometrische Verfolgung des Polymerisationsverhaltens

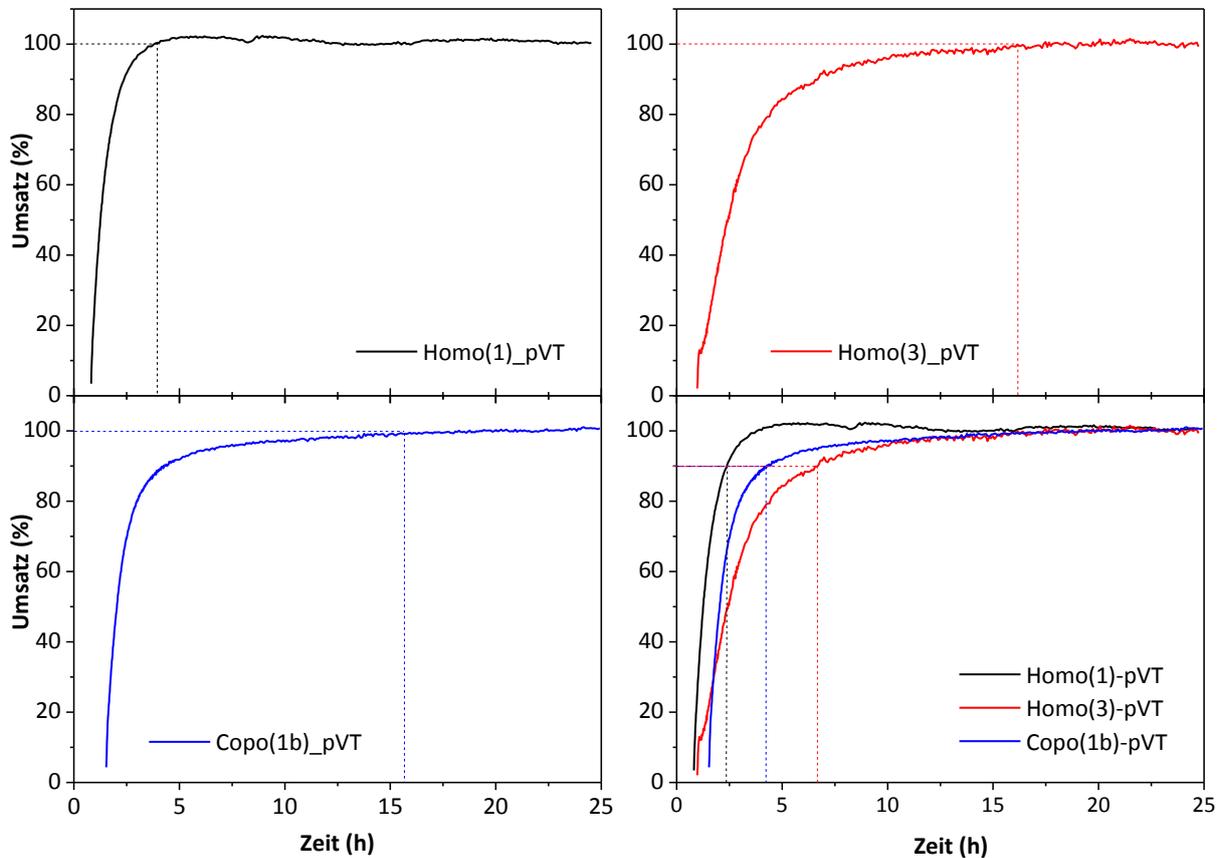
Die dilatometrische Verfolgung des Polymerisationsverhalten von HEMA, ECPPA, ECPPAE und den Comonomermischungen HEMA/ECPPA bzw. HEMA/ECPPAE (Zusammensetzung je 70/30 mol%) erfolgte innerhalb eines definierten Zeitraums von je 24 Stunden unter isothermen und isobaren Bedingungen (65 °C, 10 MPa). Während dieses Zeitraums wurde die Volumenänderung  $\Delta V_{sp}$  aufgezeichnet, welche sich aus den Volumenkontraktionen ableitet, die während des Kettenwachstums der radikalischen Polymerisation auftreten.  $V_{sp}$  ergibt sich aus der Summe von  $\Delta V_{sp}$  und der jeweiligen vor Versuchsbeginn pyknometrisch bestimmten Mischungsdichte bei 30 °C. Aus den so berechneten Werten für  $V_{sp}$  ergibt sich der Umsatz nach folgender Gleichung:

$$U = \frac{V_{sp(0)} - V_{sp(t)}}{V_{sp(0)} - V_{sp(\infty)}} \quad (54)$$

Hierbei beschreiben  $t_{(0)}$  und  $t_{(\infty)}$  das spezifische Volumen der Probe zu den Zeitpunkten  $t = 0$  (vor Reaktionsstart) und  $t = \infty$  (Reaktionsende bzw. vollständiger Umsatz).

HEMA/ECPPA-Copolymerisationsverhalten (70/30 mol%)

Nachfolgend ist die Umsatz-Zeit-Kurve des Copolymers HEMA/ECPPA (Zusammensetzung 70/30 mol%) zusammen mit den jeweiligen Umsatz-Zeit-Kurven der Homopolymere dargestellt.

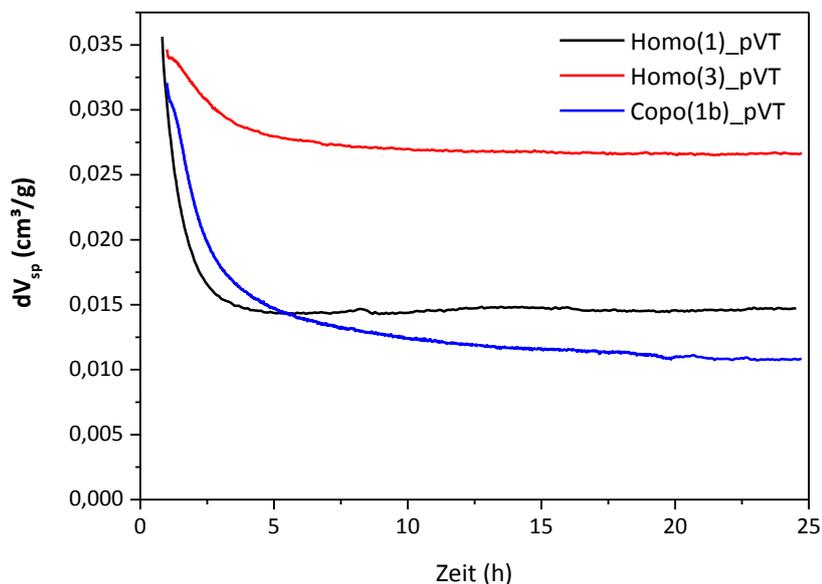


**Abbildung 24:** Umsatz-Zeit-Kurven von Homo(1)\_pVT (Homo(HEMA), oben links), Homo(3)\_pVT (Homo(ECPPA), oben rechts) und Copo(1b)\_pVT (HEMA/ECPPA, 70/30 mol%, unten links) und Gesamtübersicht (unten rechts), aufgenommen bei 65 °C, 10 MPa in EtOH/H<sub>2</sub>O.

Die zusätzliche Aufnahme von den Umsatz-Zeit-Kurven der Homopolymere diente einem direkten Vergleich des Polymerisationsverhaltens. Aus Abbildung 24 kann entnommen werden, dass das HEMA (Homo(1)\_pVT) seinen vollständigen Umsatz (100 %) bereits nach ungefähr 3,5 h erreicht, während 100 % Umsatz bei dem phosphorhaltigen ECPPA (Homo(3)\_pVT) erst nach 17 h erzielt werden. Die Comonomermischung mit der Zusammensetzung 70/30 mol% weist ebenfalls erst nach 15,5 h einen kompletten Monomerumsatz. Somit kann vermutet werden, dass das ECPPA eine geringere Polymerisationsneigung aufweist, als das HEMA bzw. dass die Reaktivität dieses Makromoleküls bedeutend geringer ist. Der direkte Vergleich der Umsatz-Zeit-Kurven (Abbildung 24, unten rechts) zeigt, dass 90 % Umsatz in allen Polymerisationsversuchen innerhalb von 7 h erreicht werden konnte, der vollständige Monomerverbrauch jedoch im Falle des phosphorhaltigen Homo- bzw. Copolymers eine bedeutend länger Reaktionszeit erfordert. Es kann zudem beobachtet werden, dass die Umsatz-Zeit-Kurven des Copolymers zwischen denen der beiden Homopolymere liegt. Somit ist zu vermuten, dass der Anteil an HEMA im Copolymer die Polymerisation beschleunigt.

Da den Polymerisationen im Labormaßstab eine Reaktionsdauer von 5 h zugewiesen wurde (basierend auf dem Literaturvergleich, s. Kapitel 3.4), ist es möglich, dass die betreffenden Reaktionen mit dem ECPPA keinen vollständigen Umsatz aufwiesen. Allerdings wurden diesbezüglich keine Untersuchungen angestellt. Es muss auch beachtet werden, dass die pVT-Studien nur indirekt mit den Versuchen im Labormaßstab verglichen werden können, da die exakte Einhaltung der Reaktionsbedingungen nicht gegeben war. So wurden beispielsweise die Laborversuche unter Normaldruck durchgeführt, während die dilatometrischen Untersuchungen bei 10 MPa realisiert wurden. Es ist bekannt, dass Druck die Reaktionskinetik ändert [198]. Eine Verlangsamung der Polymerisation ist somit denkbar, da durch den Druck die Moleküle zusammengepresst werden, und weniger Molekülbewegung möglich ist.

Eine Auftragung bezüglich der Abnahme des spezifischen Volumens der Polymere über die Reaktionszeit ist in Abbildung 25 dargestellt. Für das HEMA-Homopolymer ist die größte Änderung des spezifischen Volumens über 24 Stunden hinweg beobachtbar, während das ECPPA-Homopolymer nur eine geringe Volumenabnahme zeigt. Dies lässt sich mit der Molekülgröße beider Substanzen erklären, da erwartungsgemäß bei einer geringeren Molmasse der Verbindung, z. B. HEMA (130,14 g/mol) im Vergleich zum ECPPA (238,16 g/mol), mehr van-der-Waals-Kräfte überwunden werden müssen und somit stärkere Volumenkontraktionen auftreten. Die Kombination beider Comonomere (Copo(1b)\_pVT) führt zu Änderungen innerhalb des spezifischen Volumens, welche ungefähr mit denen des HEMA-Homopolymers vergleichbar sind. Der Anteil von 30 mol% ECPPA im Copolymer ist dementsprechend nicht ausreichend, um den Polymerisationsschrumpf positiv zu beeinflussen.



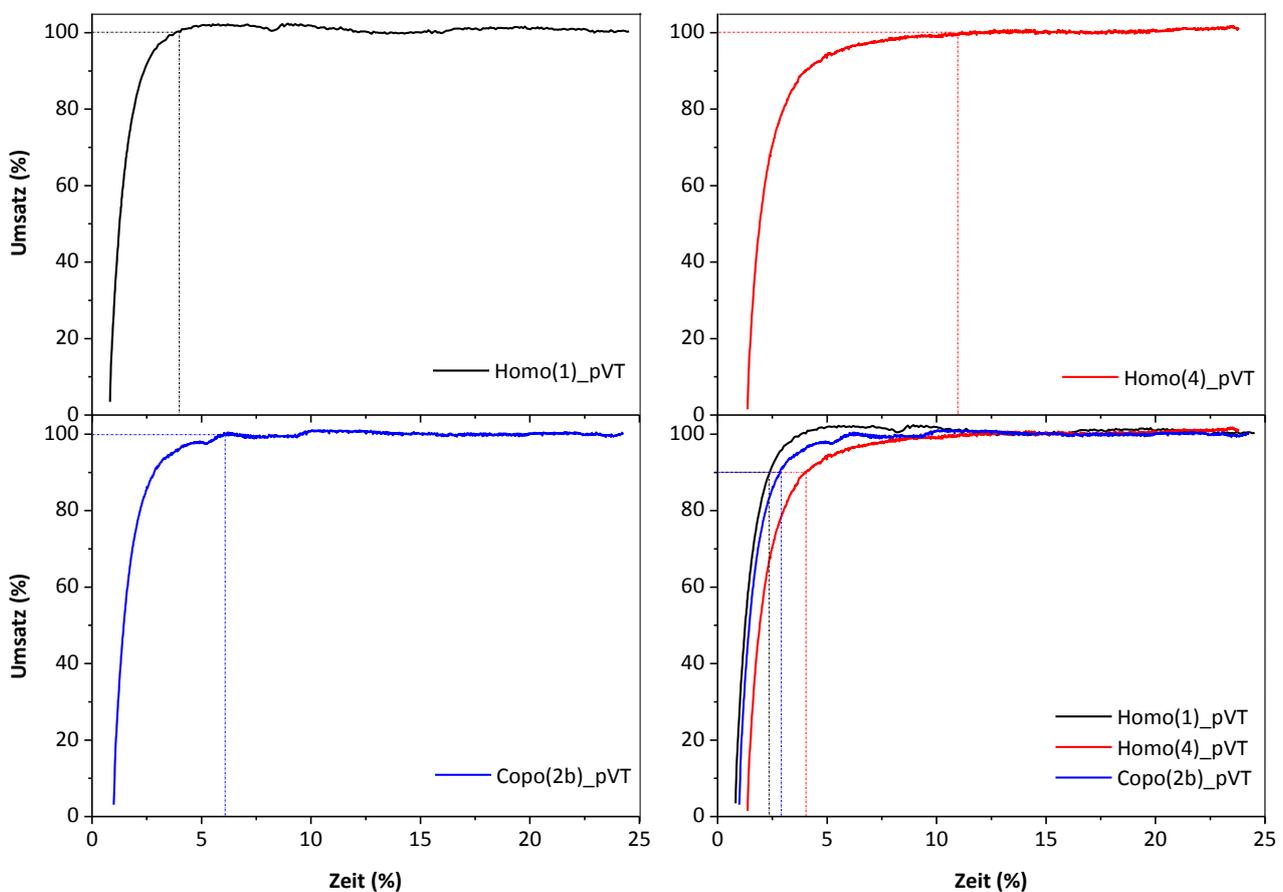
**Abbildung 25: Spezifische Volumenänderung ausgewählter HEMA- ((Homo(1)\_pVT) und ECPPA-Polymere ((Homo(3)\_pVT) über die Reaktionszeit (24 h).**

Die Volumenkontraktionen haben diverse Auswirkungen auf polymere Materialien. Durch den Schrumpf können z. B. Mikrorisse und Fehlstellen entstehen, die die Werkstoffeigenschaften teilweise beträchtlich einschränken und zu Qualitätsminderungen führen. Insbesondere bei auf

Metallen aufgetragenen Lacke und Schichten sind durch die Kontraktionen entstehende Fehlstellen oft ein Grund für Korrosion. Weiterhin ist bekannt [199 - 200], dass der Schrumpf z. B. in Substanzpolymerisationen innerhalb des Dentalbereiches (Kompositfüllungen) zu geringerer Adhäsion mit dem umgebenden (Zahn)-Material („Abhebungen“) führt, was die Bildung von kariesfördernden Randspalten verursacht.

#### HEMA/ECPPAE-Copolymerisationsverhalten (70/30 mol%)

Die Umsatz-Zeit-Kurve des HEMA/ECPPAE-Copolymers der Zusammensetzung 70/30 mol% kann Abbildung 26 entnommen werden. Das Polymerisationsverhalten von HEMA und ECPPAE wurde ebenfalls dargestellt.

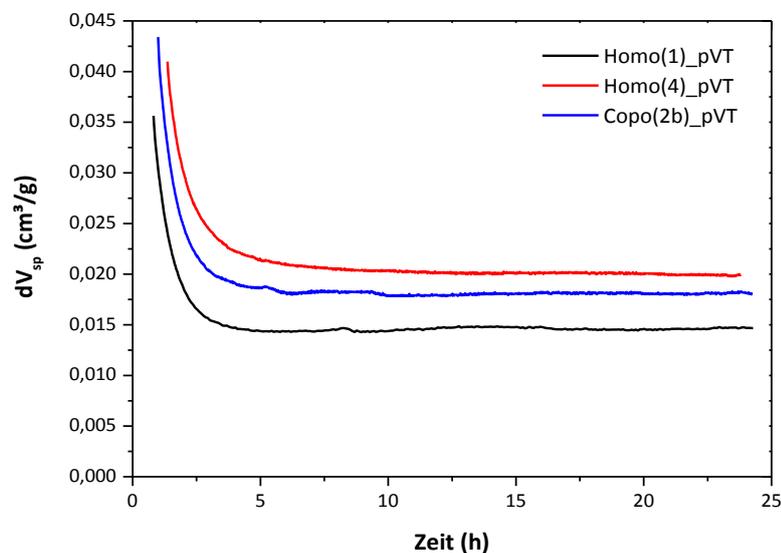


**Abbildung 26:** Umsatz-Zeit-Kurven von Homo(1)\_pVT (Homo(HEMA), oben links), Homo(4)\_pVT (Homo(ECPPAE), oben rechts) und Copo(2b)\_pVT (HEMA/ECPPAE, 70/30 mol%, unten links) und Gesamtübersicht (unten rechts), aufgenommen bei 65 °C, 10 MPa in EtOH/H<sub>2</sub>O.

Das HEMA erreicht vollständigen Umsatz innerhalb von 5 Stunden Reaktionszeit, während für das ECPPAE 100 % Umsatz erst nach 11 Stunden ermittelt werden kann. Somit reagiert auch in diesem Fall das phosphorhaltige Monomer langsamer, als das HEMA. Hervorzuheben ist jedoch, dass das ECPPAE anscheinend schneller einen vollständigen Umsatz erreicht als das ECPPA (100 % Umsatz nach ca. 17 Stunden, vgl. Abbildung 26). Dieser Umstand geht vermutlich mit dem größeren freien Volumen der Phosphonsäureestergruppe einher. Ausgehend von dem größeren freien Volumen könnte sich an dieser Stelle ableiten lassen, dass die

Glasübergangstemperatur des ECPPAE entsprechend niedriger ist, im Vergleich mit dem ECPPA. Das Copolymer des HEMA/ECPPAE-Systems zeigt hingegen nach ca. 6 Stunden bereits 100 % Umsatz (Abbildung 24, unten links). Die Umsatz-Zeit-Kurve des Copolymers liegt im Vergleich zwischen denen der beiden Homopolymere. Somit scheint der Zusatz des HEMA im Copolymer die Polymerisation zu beschleunigen. Ein 90 %iger Umsatz kann sowohl für beide Homopolymere, wie auch für das Copolymer innerhalb von 5 Stunden Reaktionszeit beobachtet werden. Der komplette Monomerverbrauch dauert dementsprechend länger, bis zu max. 11 Stunden (vgl. Umsatz-Zeit-Kurve ECPPAE-Homopolymer).

Die Auftragung der Änderung des spezifischen Volumens über die Reaktionszeit ergibt (s. Abbildung 27), dass beide Homopolymere annähernd gleiche Volumenänderungen aufweisen. Dies entspricht nicht der Erwartung, da beim HEMA-Molekül mit einer Molmasse von 130,14 g/mol mehr van-der-Waals Kräfte zur Ausbildung kovalenter Bindungen pro Masseinheit überwunden werden müssen, als das bei einem Molekül höherer Molmasse, wie es das ECPPAE darstellt, der Fall ist. Die Kombination beider Comonomere (Copo(2b)\_pVT) führt zu Änderungen innerhalb des spezifischen Volumens, welche größer sind, als die der beiden Homopolymere. Das Copolymer weist somit den größten Schrumpf innerhalb der untersuchten Reihe auf. Ein Vergleich der spezifischen Volumenänderungen beider phosphorhaltigen Homopolymere Homo(4)\_pVT und Homo(3)\_pVT (s. Abbildung 25 und Abbildung 27) zeigt, dass das ECPPA deutlich weniger Volumenkontraktionen unterworfen ist, als das ECPPAE.



**Abbildung 27: Spezifische Volumenänderung ausgewählter HEMA- ((Homo(1)\_pVT) und ECPPAE-Polymere ((Homo(4)\_pVT) über die Reaktionszeit (24 h).**

Da beide Verbindungen strukturell sehr ähnlich sind, kann dieser Unterschied vermutlich nicht auf sterische Effekte zurückgeführt werden. Durch den hohen Volumenschrumpf dieser Polymerreihe ist anzunehmen, dass diese sich für die Herstellung von Schichten bzw. Lacken weniger eignen, als die HEMA bzw. ECPPA-(Co)polymere. Die hohen Volumenkontraktionen führen dementsprechend zur vermehrten Bildung von Fehlstellen bzw. Mikrorissen, die die Materialeigenschaften einschränken.

## 4.2.2 Ermittlung der Copolymerisationsparameter mittels Inline-<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie

Die kinetischen Untersuchungen mittels Inline-NMR-Spektroskopie dienen zum einen zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter des Systems HEMA/ECPPA und HEMA/ECPPAE, sowie zum anderen, der Beobachtung des Reaktionsverlaufes. Somit kann eine definierte Aussage über die Struktur der Copolymere bzw. deren Einbauverhältnis getroffen werden. Die Berechnungen bezüglich Gesamt- und Teilumsätze sind exemplarisch in nachfolgendem Kapitel dargestellt; weitere Ergebnisse können dem Anhang, Abschnitt a, Tabelle 3-4, entnommen werden.

### 4.2.2.1 Copolymersystem HEMA/ECPPA

Für das Copolymersystem HEMA/ECPPA wurde die zeitliche Abnahme der Signalintensitäten (Protonen der Doppelbindungen) beider Monomere ( $\delta_{ECPPA1} = 6,28$  ppm,  $\delta_{ECPPA2} = 5,92$  ppm,  $\delta_{HEMA1} = 6,13$  ppm,  $\delta_{HEMA2} = 5,64$  ppm) kontinuierlich verfolgt. Die Abnahme der Signalintensitäten gibt somit Aufschluss über die Konzentration des Polymers und ist für die Auswertung essentiell. Als Startwert wurden diejenigen Peakintensitäten ( $[A]_0$ ,  $[B]_0$ ) festgelegt, welche vor Reaktionsbeginn ( $t = 0$ ) ermittelt wurden. Um einen möglichst großen Bereich abzudecken wurden für das vorliegende System sechs Messzeiten (8-Minuten-Intervall) ausgewählt, zu denen die Auswertung – und die Bestimmung der r-Parameter – für alle Comonomerzusammensetzungen erfolgte (s. Abbildung 28). In Tabelle 9 sind exemplarisch die aufgenommenen Peakintensitäten der Monomere aus der Inline-NMR-Spektroskopie zu den ausgewählten Messzeiten und die daraus berechneten Stoffmengenkonzentrationen aufgeführt.

**Tabelle 9: Peakintensitäten und daraus ermittelte Stoffmengenkonzentrationen der Monomer- und Copolymerzusammensetzung am Beispiel von HEMA/ECPPA (90/10 mol%).**

| Zeit (min) | $I_{ECPPA1}$ | $I_{ECPPA2}$ | $I_{HEMA1}$ | $I_{HEMA2}$ | $\emptyset I_{ECPPA} = I[A]_0 = I[A]$ | $\emptyset I_{HEMA} = I[B]_0 = I[B]$ | $I[a]$ | $I[b]$ | $[a]^{b)}$ | $[b]^{b)}$ | $[A]^{b)}$ | $[B]^{b)}$ |
|------------|--------------|--------------|-------------|-------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--------|--------|------------|------------|------------|------------|
|            |              |              |             |             |                                       |                                      |        |        | (mol%)     |            |            |            |
| <b>0</b>   | 0,348        | 0,347        | 1,663       | 1,679       | <b>0,348</b>                          | <b>1,672</b>                         | 0,00   | 0,00   | 0,00       | 0,00       | 17,23      | 82,77      |
| <b>8</b>   | 0,319        | 0,324        | 1,419       | 1,436       | 0,322                                 | 1,428                                | 0,03   | 0,24   | 1,29       | 12,06      | 15,94      | 70,71      |
| <b>16</b>  | 0,300        | 0,301        | 1,221       | 1,232       | 0,301                                 | 1,227                                | 0,05   | 0,44   | 2,33       | 22,00      | 14,89      | 60,77      |
| <b>24</b>  | 0,279        | 0,280        | 1,058       | 1,067       | 0,280                                 | 1,063                                | 0,07   | 0,61   | 3,35       | 30,13      | 13,88      | 52,65      |
| <b>32</b>  | 0,261        | 0,261        | 0,919       | 0,928       | 0,262                                 | 0,924                                | 0,09   | 0,75   | 4,26       | 37,02      | 12,96      | 45,75      |
| <b>40</b>  | 0,246        | 0,247        | 0,809       | 0,818       | 0,247                                 | 0,814                                | 0,10   | 0,86   | 5,00       | 42,48      | 12,23      | 40,29      |

So wurde beispielsweise in Bezug auf die Ausgangszusammensetzungen  $[A]_0$  (ECPPA) und  $[B]_0$  (HEMA) der zum Zeitpunkt x (z. B. x = 16 Minuten) noch vorhandene Restmonomergehalt  $[A]$  und  $[B]$  ermittelt. Die Differenz aus diesen Daten ergab den Anteil des Gemisches, welcher bereits polymerisiert vorlag. Somit wurde die Copolymerzusammensetzung aus  $[a]/[b]$  bestimmt. Näherungsweise wurde davon ausgegangen, dass der Umsatz der Monomere genau der

Zunahme des Copolymers entsprach und die Polymerisation somit vollständig abläuft. Dementsprechend konnte folgende Gleichung formuliert werden:

$$[A]_0 + [B]_0 = [A] + [B] + [a] + [b] = 100 \% \quad (55)$$

Die Stoffmengenkonzentration ergibt sich zudem nach:

$$[x] = \frac{I_{[x]}}{\phi_{[A]_0} + \phi_{[B]_0}}, \text{ mit } x = A, B, a, b \quad (56)$$

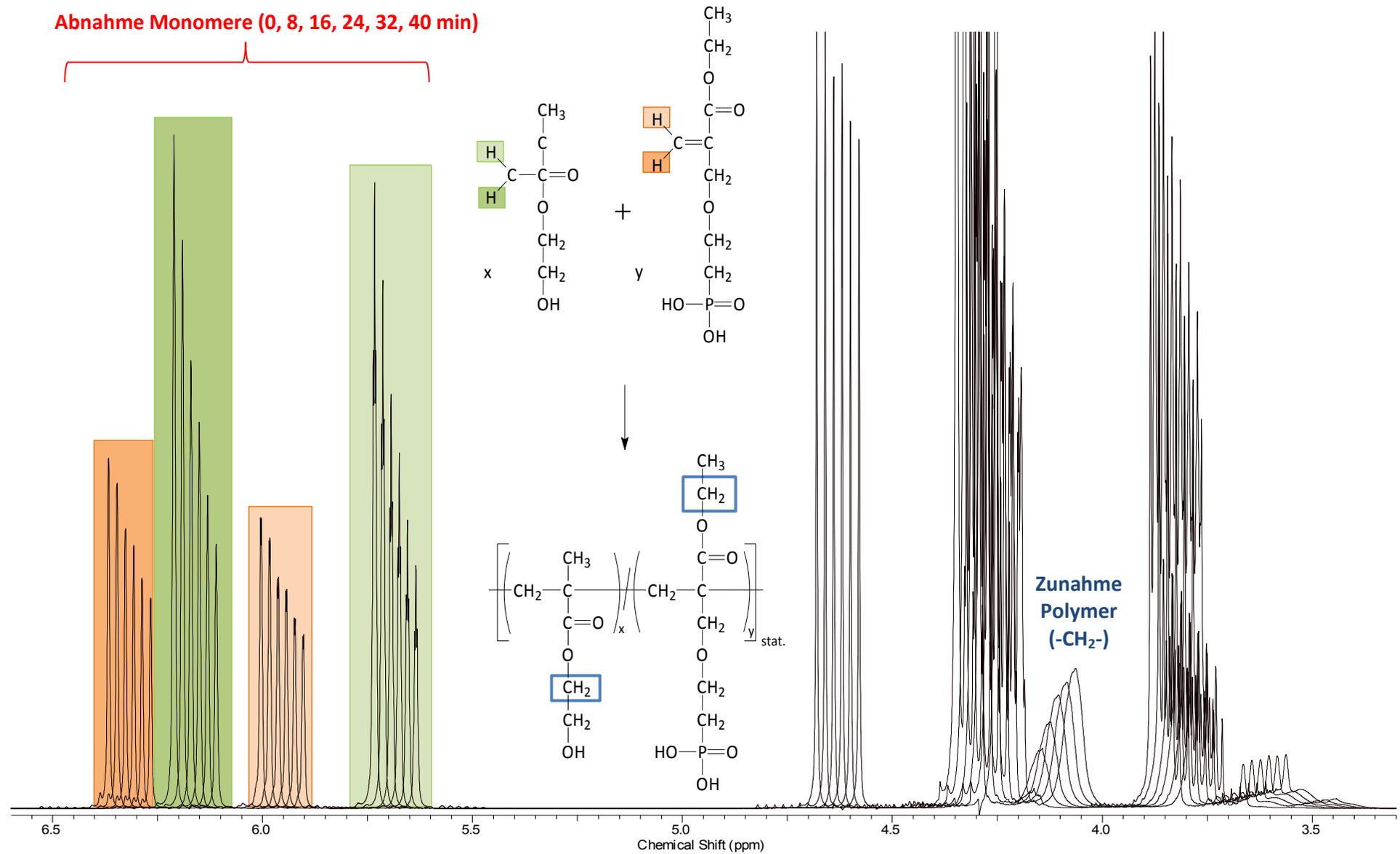


Abbildung 28: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Copo(1b)<sub>kin</sub> nach 0, 8, 16, 24, 32 und 40 min (Abnahme Monomer → Zunahme Polymer).

Die Copolymerisationsparameter sind, wie in Kapitel 3.2 (Gleichungen 44 und 45) beschrieben, unter Anwendung der erweiterten Kelen-Tüdös-Methode (e-KT) [55 - 56] aus einer Geradengleichung des Typs  $y = mx + n$  ermittelbar. Um dies zu realisieren muss zunächst eine Messzeit ausgewählt werden, die exemplarisch für alle Comonomerzusammensetzungen gilt, da die  $r$ -Parameter nur zu Zeitpunkten bestimmt werden können, an dem alle Reaktionsmischungen einen vergleichbaren Gesamtumsatz aufweisen. Aus den Umsatzgraden  $\zeta$  (gleiche Umsatzgrade bei unterschiedlichen Comonomerzusammensetzungen) kann somit die Geradengleichung erstellt werden. In Tabelle 10 sind u. a. die Gesamt- bzw. Teilumsätze des HEMA/ECPPA-Systems (alle Zusammensetzungen) exemplarisch bei einer Reaktionszeit von 24 min dargestellt. Aufgrund experimenteller Fehlerquellen bei der Volumendosierung (z. B. sehr geringe Probenvolumina, keine vollständige Entleerung der Mikroliterspritzen) weichen die mittels NMR-Spektroskopie bestimmten Ausgangszusammensetzungen der Reaktionsmischungen von den theoretisch eingesetzten Ausgangszusammensetzungen ab. Für die Ermittlung der  $r$ -Parameter ist dies aber unbedeutend, da für die Auswertung ausschließlich die experimentell bestimmten Zusammensetzungen genutzt wurden.

Die Teilumsätze lassen sich nach Gleichung 35 und 36 (s. Kapitel 3.2) berechnen, während sich der Gesamtumsatz wie folgt ergibt:

$$\zeta = \left( 1 - \left( \frac{[A]+[B]}{[A]_0+[B]_0} \right) \right) \cdot 100 \% \quad (57)$$

Mit den so errechneten Teilumsätzen werden gemäß den Gleichungen 33 ff (s. Kapitel 3.2) die Parameter  $z$ ,  $G$ ,  $F$  und  $\alpha$  ermittelt, woraus sich  $\xi$  und  $\eta$  ergeben. Die rechnerisch ermittelten Werte der jeweiligen Parameter sind ebenfalls in Tabelle 10 aufgeschlüsselt. Die grafische Auftragung von  $\eta$  über  $\xi$  ergibt eine Gerade (s. Abbildung 29), über deren Anstieg  $m$  und den Schnittpunkt  $n$  mit der Ordinatenachse die  $r$ -Parameter nach Anwendung der Gleichungen 42-45 errechnet werden können.

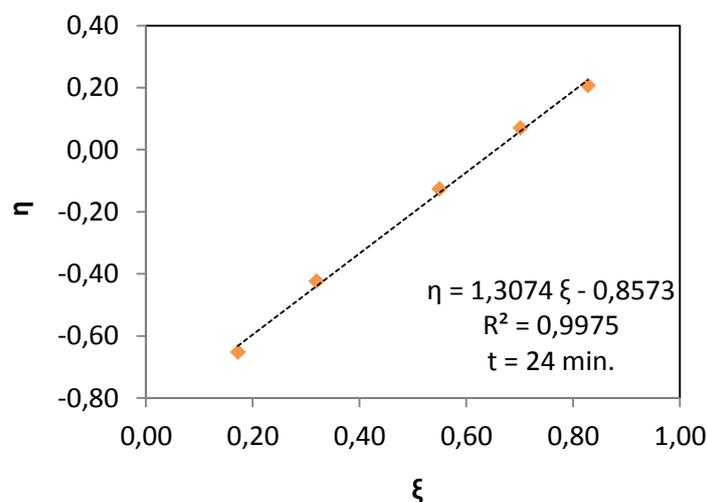


Abbildung 29: Grafische Auftragung  $\eta$  über  $\xi$  für das HEMA/ECPPA-System zum Zeitpunkt  $t = 24$  min.

Tabelle 10: Notwendige Parameter zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter des HEMA/ECPPA-Systems zum Zeitpunkt  $t = 24$  min (Reaktionszeit).

| Probe        | HEMA<br>/<br>ECPPA<br>a) | $[A]_0$ | $[B]_0$ | $[A]$ | $[B]$ | $[a]$ | $[b]$ | $x$ | $y$ | $\zeta$ | $\zeta_A$ | $\zeta_B$ | $z$  | $\alpha$ | $G$   | $F$   | $\eta$ | $\xi$ | $m$   | $n$    |
|--------------|--------------------------|---------|---------|-------|-------|-------|-------|-----|-----|---------|-----------|-----------|------|----------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|
|              |                          |         |         |       |       |       |       |     |     |         |           |           |      |          |       |       |        |       |       |        |
| Copo(1a)_kin | 80/20                    | 17,23   | 82,77   | 13,88 | 0,47  | 3,35  | 30,13 | 0,3 | 0,1 | 33,5    | 19,3      | 36,4      | 0,47 | 2,383    | -1,88 | 0,50  | -0,65  | 0,17  | 1,307 | -0,857 |
| Copo(1b)_kin | 70/30                    | 33,01   | 67,07   | 25,83 | 0,49  | 7,21  | 26,44 | 0,6 | 0,3 | 33,6    | 21,8      | 39,4      | 0,49 |          | -1,48 | 1,12  | -0,42  | 0,32  |       |        |
| Copo(1c)_kin | 50/50                    | 55,68   | 44,32   | 45,11 | 0,48  | 10,55 | 15,72 | 1,6 | 0,7 | 26,3    | 19,0      | 35,4      | 0,48 |          | -0,67 | 2,91  | -0,13  | 0,55  |       |        |
| Copo(1d)_kin | 30/70                    | 69,77   | 30,21   | 52,90 | 0,47  | 16,86 | 13,39 | 3,1 | 1,3 | 30,2    | 24,2      | 44,2      | 0,47 |          | 0,56  | 5,61  | 0,07   | 0,70  |       |        |
| Copo(1e)_kin | 20/80                    | 81,09   | 19,03   | 59,18 | 0,45  | 21,81 | 9,60  | 6,3 | 2,3 | 31,4    | 26,9      | 50,5      | 0,45 |          | 2,86  | 11,46 | 0,21   | 0,83  |       |        |

a) Ausgangszusammensetzung des Ansatzes

$r_{\text{ECPPA}} = 0,45$

$r_{\text{HEMA}} = 2,04$

$r_{\text{ECPPA}} * r_{\text{HEMA}} = 0,92$

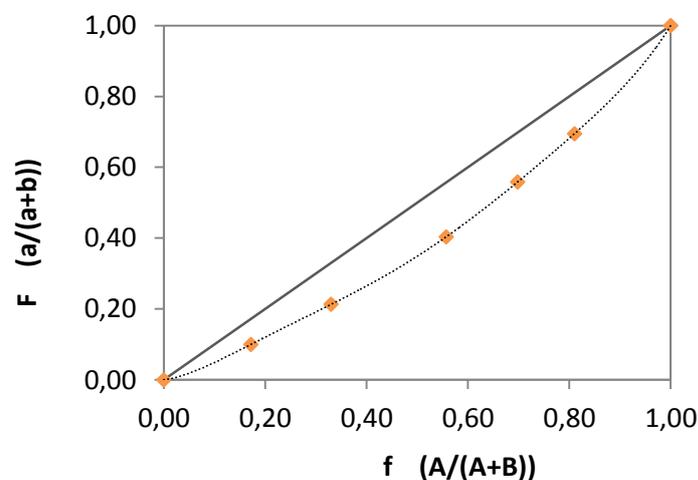
bei  $t = 24$  min

Die Gesamtumsatzkurven für alle Comonomerzusammensetzungen, welche sich nach der Auswertung mittels erweiterter Kelen-Tüdös Methode ergeben, können dem Anhang, Abschnitt a, Abbildung 1, entnommen werden. Durch die Verzögerungen, welche sich bei dem Reaktionsstart ergeben, wurden alle Gesamtumsatzkurven auf eine gemeinsame Startzeit normiert. Die Ursache für diese Verzögerungen (Totzeit) ist nicht offensichtlich, könnte aber möglicherweise daraus resultieren, dass die Lösungen während der Reaktion nicht gerührt werden. Für alle fünf Messzeiten wurden separat die Copolymerisationsparameter der verschiedenen Comonomerzusammensetzungen nach der erweiterten Methode nach Kelen und Tüdös bestimmt [53]. Zusätzlich wurde der Mittelwert aus den jeweiligen  $r$ -Parametern gebildet und die Standardabweichung berechnet. Die Ergebnisse hierzu sind in Tabelle 11 aufgeführt.

**Tabelle 11: Copolymerisationsparameter (Auswertung nach e-KT) für das HEMA/ECPPA-System (gültig für alle Copolymerzusammensetzungen).**

| Zeit (min)  | $r_{\text{ECPPA}}$ | $r_{\text{HEMA}}$ | $r_{\text{ECPPA}} \cdot r_{\text{HEMA}}$ |
|-------------|--------------------|-------------------|--|
| 8           | 0,44               | 2,00              | 0,89                                     |
| 16          | 0,48               | 2,08              | 1,00                                     |
| 24          | 0,45               | 2,04              | 0,92                                     |
| 32          | 0,45               | 2,08              | 0,94                                     |
| 40          | 0,45               | 2,11              | 0,96                                     |
| $\emptyset$ | 0,45               | 2,06              | 0,94 ( $\pm 0,04$ )                      |

Das Produkt (Durchschnitt) der  $r$ -Parameter von ECPPA und HEMA nähert sich mit  $0,94 (\pm 0,04)$  dem Wert 1 an und lässt darauf schließen, dass es sich bei dem vorliegendem System um ein Copolymer handelt, welches eine statistische Kettenstruktur aufweist (mit  $r_A \cdot r_B \sim 1$ ). Der größere  $r$ -Parameter des HEMA weist zudem darauf hin, dass dieses Comonomer bedeutend schneller reagiert als das ECPPA bzw. bevorzugt eingebaut wird ( $A \neq B$ ).



**Abbildung 30: Copolymerisationsdiagramm für das HEMA/ECPPA-System nach 24 min.**

Somit kann davon ausgegangen werden, dass die HEMA/ECPPA-Copolymere insgesamt längere Kettensegmente an HEMA aufweisen, welche von kürzeren ECPPA-Segmenten unterbrochen werden. Das Copolymerisationsdiagramm von HEMA/ECPPA wurde exemplarisch nach 24 min Reaktionszeit erstellt (s. Abbildung 30, f- und F-Werte können dem Anhang, Abschnitt a, Tabelle 5 entnommen werden). Es wird deutlich, dass der Kurvenverlauf dieses Copolymerensystems einer nicht-azeotropen, statistischen Copolymerisation entspricht und gut mit den bereits erhaltenen Ergebnissen übereinstimmt [51].

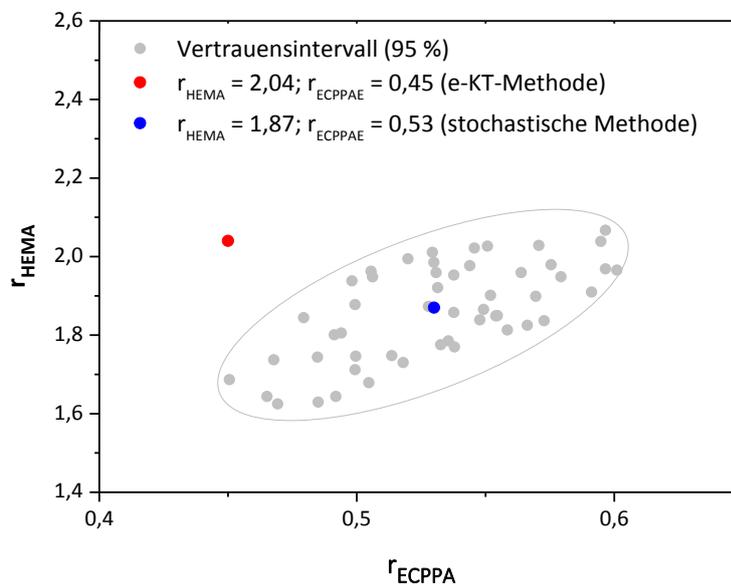
Nachträglich wurde die kinetische Auswertung ebenfalls nach Finemann und Ross für Gesamtumsätze im einstelligen Prozentbereich durchgeführt. Es ergab sich jedoch hierbei, dass keine auswertbaren Geraden erstellt werden konnten, da bei Umsätzen  $< 5\%$  nur je ein Messpunkt pro Experiment aufgenommen wurden. Dies würde in einem sehr hohen Messfehler resultieren und das Ergebnis entsprechend verfälschen.

Dementsprechend wurde zur quantitativen Überprüfung der r-Parameter ein Computerprogramm (Bezugsquelle: Lehrprogramm der TU Clausthal, Dr. Drache) eingesetzt, welches unter Zuhilfenahme einer nicht-linearen, stochastischen Optimierungsmethode die Copolymerisationsparameter bestimmt [59]. Das Programm ist somit in der Lage, auf Basis der experimentell ermittelten molaren Zusammensetzung der umsatzabhängigen Comonomer- und Copolymeranteile (zum Zeitpunkt t) eine Simulation durchzuführen, um die r-Parameter zu ermitteln. Im nächsten Schritt erfolgt die Validierung der experimentell bestimmten mit den theoretischen Daten innerhalb eines Vertrauensintervalls. Die Werte des Vertrauensintervalls können durch einen F-Test bestimmt werden, der die statistische Signifikanz von Ausreißern überprüft [60]. Die Vorgehensweise ist durch Gleichungen 46 – 48 bereits beschrieben worden. Das Vertrauensintervall gibt den Bereich an, in dem r-Parameter mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % auftreten. In Tabelle 12 sind die Copolymerisationsparameter aufgeführt, welche mit der nicht-linearen, stochastischen Methode zu definierten Reaktionszeiten ermittelt wurden [201]. Zu Vergleichszwecken wurden die r-Parameter ( $\emptyset$ ), welche nach der erweiterten Kelen-Tüdös-Methode bestimmt wurden, ebenfalls in die Tabelle aufgenommen.

**Tabelle 12: Copolymerisationsparameter (Auswertung mittels nicht-linearer, stochastischer Methode) für das HEMA/ECPPA-System (gültig für alle Copolymerzusammensetzungen).**

| Zeit [min]  | $r_{ECPPA}$ | $r_{HEMA}$ | $r_{ECPPA} \cdot r_{HEMA}$ |                                      |
|-------------|-------------|------------|----------------------------|--------------------------------------|
| 8           | 0,47        | 1,91       | 0,89                       |                                      |
| 16          | 0,51        | 1,85       | 0,94                       |                                      |
| 24          | 0,53        | 1,87       | 1,00                       |                                      |
| 32          | 0,58        | 1,84       | 1,06                       |                                      |
| 40          | 0,61        | 1,78       | 1,09                       |                                      |
| $\emptyset$ | 0,54        | 1,85       | 0,99 ( $\pm 0,08$ )        | stochastische Methode (nicht-linear) |
| $\emptyset$ | 0,45        | 2,06       | 0,94 ( $\pm 0,04$ )        | e-KT-Methode (linear)                |

Insgesamt kann aus Tabelle 12 entnommen werden, dass die  $r$ -Parameter unabhängig von ihrer Auswertemethode in guter Näherung beieinander liegen. Zur Veranschaulichung dieser Ergebnisse wurden die  $r$ -Parameter aus dem F-Test, sowie aus der linearen und nicht-linearen Methode zum Zeitpunkt  $t = 24$  min gegeneinander aufgetragen. Der nicht-lineare Hintergrund der dem Computerprogramm zugrunde liegenden Berechnungen, führt wie erwartet zu einer elliptischen Form. Der rote Punkt markiert die beiden  $r$ -Parameter, welche durch e-KT-Methode ermittelt wurden und liegt außerhalb des 95 %igen Vertrauensintervalls. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass die Bestimmung der Copolymerisationsparameter durch die lineare Auswertemethode fehlerbehaftet ist. Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, sind die durch lineare Methoden ermittelten  $r$ -Parameter eher qualitativer Natur, da Messunsicherheiten und Standardabweichungen, durch (beispielsweise) eine ungleichmäßige Wichtung der Werte nicht berücksichtigt werden.



**Abbildung 31: Vertrauensintervall (95 %) der Copolymerisationsparameter des HEMA/ECPPA-Systems zum Zeitpunkt  $t = 24$  min.**

Da der stochastische, nicht lineare Hintergrund des Computerprogramms diese Problematiken umgeht, liegen die so für HEMA und ECPPA ermittelten  $r$ -Parameter genau innerhalb des Vertrauensintervalls (blauer Punkt). Die Annahme, dass die  $r$ -Werte in diesem Bereich mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % auftreten, wurde somit erfüllt. Dies kann für alle ausgewählten Reaktionszeiten bestätigt werden (Diagramme s. Anhang, Abschnitt a, Abbildung 3). Alle mittels e-KT bestimmten  $r$ -Werte liegen hingegen außerhalb des Vertrauensintervalls. Das Produkt dieser  $r$ -Parameter nähert sich stark dem Wert 1 an und bestätigt die Vermutung, welche mit der linearen Auswertung erzielt wurde. Das vorliegende Copolymersystem weist eine statistische Kettenstruktur auf. Da auch in diesem Fall der  $r$ -Parameter des HEMA größer ist als der des ECPPA, kann bestätigt werden, dass das HEMA bevorzugt in das Makromolekül eingebaut wird. Der aus dem unterschiedlichen Einbauverhältnis der Monomere resultierende Zusammensetzungs-Drift (composition drift, Monomierzusammensetzung ändert sich mit

zunehmendem Umsatz) kann als Ursache für die Abweichung der mittels e-KT-Methode bestimmten r-Parameter angesehen werden, da die Methode den Drift vernachlässigt.

#### 4.2.2.2 Copolymersystem HEMA/ECPPAE

Die kinetischen Untersuchungen des Systems HEMA und ECPPAE wurde ebenfalls mittels  $^1\text{H}$ -Inline-NMR-Spektroskopie an sieben verschiedenen Zusammensetzungen durchgeführt und anschließend mittels der erweiterten Methode nach Kelen und Tüdös bestimmt. Analog zu dem HEMA/ECPPA-System wurde zunächst die zeitliche Abnahme der Signalintensitäten (Protonen der Doppelbindungen) beider Monomere ( $\delta_{\text{ECPPAE1}} = 6,30 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{\text{ECPPAE2}} = 5,94 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{\text{HEMA1}} = 6,16 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{\text{HEMA2}} = 5,67 \text{ ppm}$ ) verfolgt. Um eine ausreichende Daten-Erfassung über den gesamten Reaktionszeitraum zu gewährleisten, wurden sechs Messzeiten (inklusive der Startzeit  $t = 0$ ) mit ausreichend großem Abstand zueinander ausgewählt. Bezogen auf diese Messzeiten, wurden jeweils die Copolymerisationsparameter bestimmt. In Abbildung 32 sind die Protonenspektren mit Monomerab- und Polymerzunahme zu den jeweiligen Zeitpunkten dargestellt. Die zu diesen Reaktionszeiten aufgenommenen Peakintensitäten der Monomere sind tabellarisch im Anhang, Abschnitt a, Tabelle 2 aufgeführt.

Wie in Kapitel 4.2.2.1 schon beschrieben, werden für die Auswertung die Teilumsätze der Monomere benötigt, da aus diesen die Parameter  $\alpha$ ,  $G$  und  $F$  berechnet werden und ferner  $\eta$  und  $\xi$ , mit welchen die Geradengleichung ermittelt werden kann. Tabelle 13 gibt eine Übersicht über die berechneten Parameter zum Zeitpunkt  $t = 32 \text{ min}$ , welche bei der Bestimmung der Copolymerisationsparameter von ECPPAE [A] und HEMA [B] notwendig sind.

Abnahme Monomere (0, 12, 20, 32, 44, 52 min)

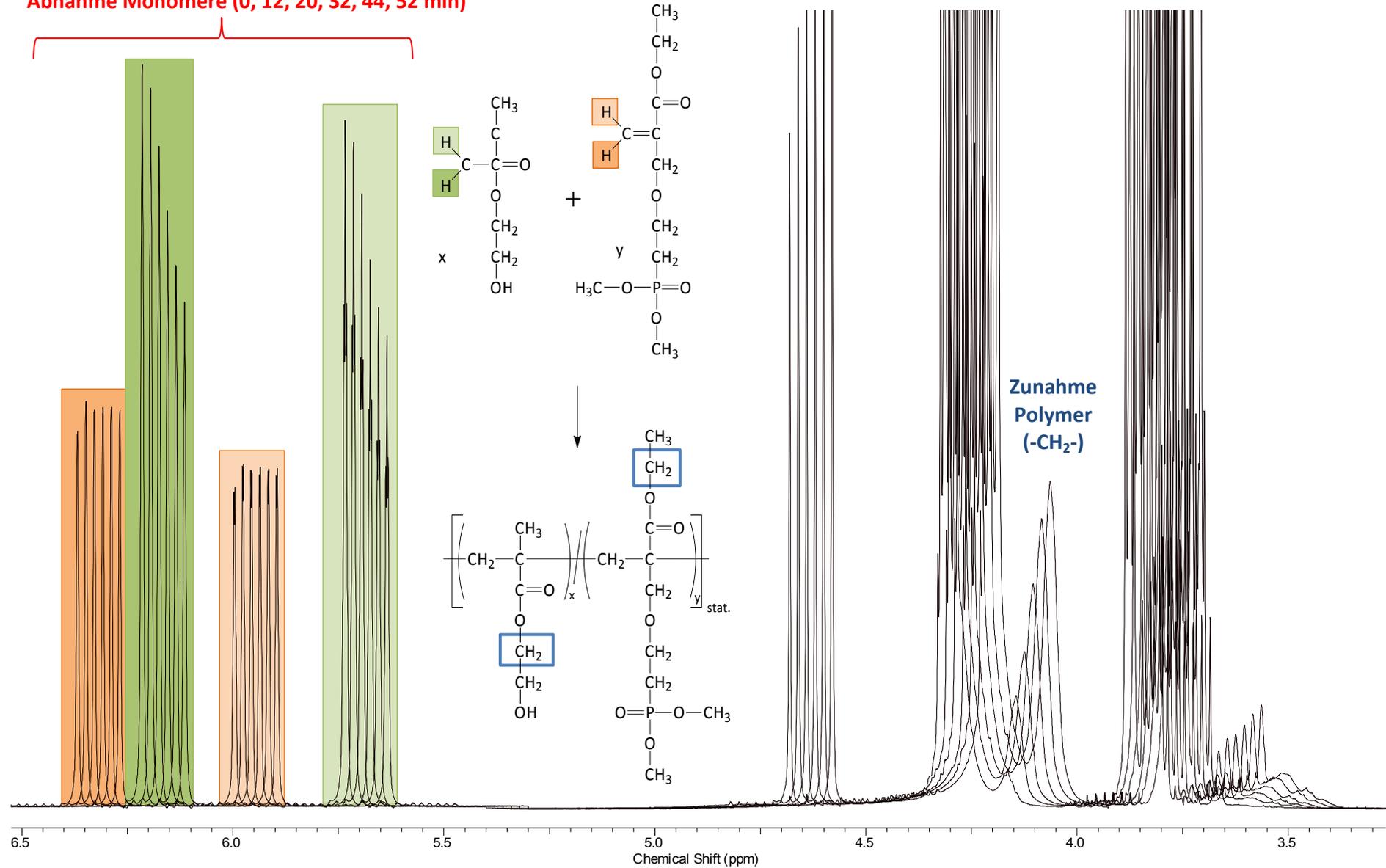


Abbildung 32:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Copo(2b)<sub>kin</sub> nach 0, 12, 20, 32, 44 und 52 min (Abnahme Monomer → Zunahme Polymer).

Tabelle 13: Notwendige Parameter zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter des HEMA/ECPPAE-Systems zum Zeitpunkt t = 32 min (Reaktionszeit).

| Probe        | HEMA<br>/<br>ECPPAE<br>a) | [A] <sub>0</sub> | [B] <sub>0</sub> | [A]   | [B]   | [a]   | [b]   | x    | y   | ζ    | ζ <sub>A</sub> | ζ <sub>B</sub> | z    | α      | G     | F     | η     | ξ    | m     | n     |
|--------------|---------------------------|------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|------|-----|------|----------------|----------------|------|--------|-------|-------|-------|------|-------|-------|
|              | (mol%)                    |                  |                  |       |       |       |       |      |     | (%)  |                |                |      |        |       |       |       |      |       |       |
| Copo(2a)_kin | 80/20                     | 17,86            | 82,10            | 14,37 | 51,68 | 3,56  | 30,35 | 0,3  | 0,1 | 34,0 | 19,7           | 37,1           | 0,47 | 4,1108 | -1,86 | 0,52  | -0,40 | 0,11 | 0,882 | -0529 |
| Copo(2b)_kin | 70/30                     | 31,21            | 68,76            | 25,23 | 42,40 | 5,97  | 26,39 | 0,6  | 0,2 | 32,4 | 19,1           | 38,4           | 0,44 |        | -1,76 | 1,18  | -0,33 | 0,22 |       |       |
| Copo(2c)_kin | 65/35                     | 34,45            | 65,51            | 27,67 | 39,40 | 6,85  | 26,08 | 0,7  | 0,3 | 32,9 | 19,8           | 39,9           | 0,43 |        | -1,70 | 1,39  | -0,31 | 0,25 |       |       |
| Copo(2d)_kin | 50/50                     | 43,20            | 55,68            | 35,00 | 32,86 | 9,22  | 22,91 | 1,1  | 0,4 | 31,4 | 18,9           | 41,0           | 0,40 |        | -1,50 | 2,53  | -0,23 | 0,38 |       |       |
| Copo(2e)_kin | 35/65                     | 64,08            | 35,88            | 50,28 | 19,87 | 13,81 | 16,04 | 2,5  | 0,9 | 29,9 | 21,6           | 44,7           | 0,41 |        | -0,34 | 5,11  | -0,04 | 0,55 |       |       |
| Copo(2f)_kin | 20/80                     | 76,66            | 23,30            | 62,84 | 13,36 | 13,88 | 9,91  | 4,7  | 1,4 | 23,8 | 18,1           | 42,7           | 0,36 |        | 1,12  | 10,91 | 0,07  | 0,73 |       |       |
| Copo(2g)_kin | 10/90                     | 91,66            | 8,31             | 70,14 | 4,28  | 21,52 | 4,05  | 16,4 | 5,3 | 25,6 | 23,5           | 48,4           | 0,40 |        | 10,66 | 32,44 | 0,29  | 0,89 |       |       |

a) Ausgangszusammensetzung des Ansatzes

$$r_{\text{ECPPAE}} = 0,35$$

$$r_{\text{HEMA}} = 2,18$$

$$r_{\text{ECPPAE}} \cdot r_{\text{HEMA}} = 0,77$$

bei t = 32 min

Die exemplarische Auftragung von  $\eta$  über  $\xi$  zum Zeitpunkt  $t = 32$  min ist in Abbildung 33 dargestellt. Mittels der Geradengleichung werden für alle sieben Messzeiten die Copolymerisationsparameter ermittelt.

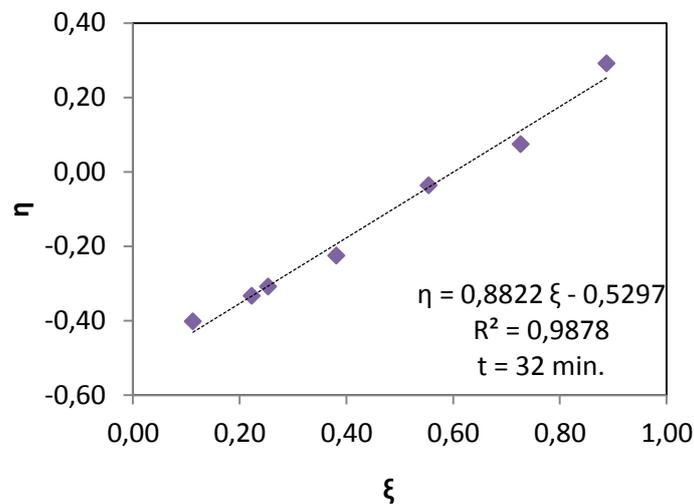


Abbildung 33: Grafische Auftragung  $\eta$  über  $\xi$  für das HEMA/ECPPAE-System zum Zeitpunkt  $t = 32$  min.

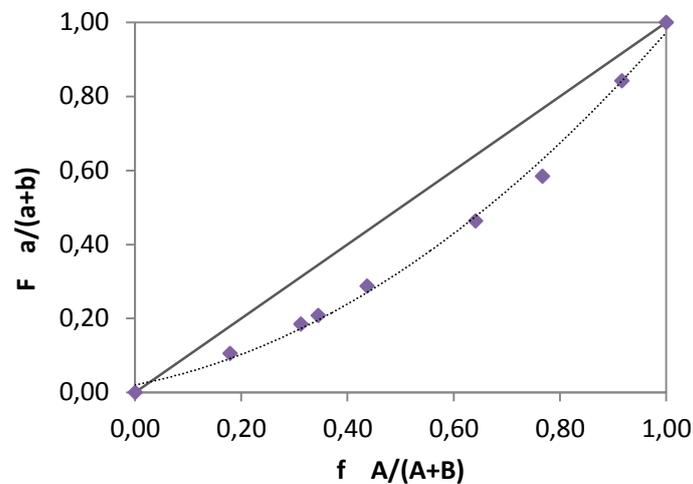
In Tabelle 14 sind die so bestimmten  $r$ -Parameter für HEMA und ECPPAE sowie deren Mittelwert und die Standardabweichung (bezogen auf den Mittelwert) aufgeführt. Das Produkt der  $r$ -Parameter von HEMA und ECPPAE beträgt im Durchschnitt  $0,76 (\pm 0,09)$ .

Tabelle 14: Copolymerisationsparameter (Auswertung nach e-KT) für das HEMA/ECPPAE-System (gültig für alle Copolymerzusammensetzungen).

| Zeit [min] | $r_{\text{ECPPAE}}$ | $r_{\text{HEMA}}$ | $r_{\text{ECPPAE}} \cdot r_{\text{HEMA}}$ |
|------------|---------------------|-------------------|---|
| 12         | 0,28                | 2,14              | 0,61                                      |
| 20         | 0,36                | 2,23              | 0,81                                      |
| 32         | 0,35                | 2,18              | 0,77                                      |
| 44         | 0,35                | 2,22              | 0,79                                      |
| 52         | 0,37                | 2,24              | 0,82                                      |
| Ø          | 0,34                | 2,20              | 0,76 ( $\pm 0,09$ )                       |

Es kann dementsprechend bei dem HEMA/ECPPAE-System davon ausgegangen werden, dass bei der Copolymerisation Produkte entstehen, deren Kettenaufbau tendenziell statistischer Natur ist. Die größere Abweichung vom Idealfall der statistischen Copolymerisation ( $r_A \sim r_B \sim 1$ ) des HEMA/ECPPAE-Systems, liegt vermutlich an dem bedeutend kleineren  $r$ -Wert welcher für das ECPPAE im Vergleich zum  $r$ -Parameter des HEMA ermittelt wurde. Das HEMA wird somit schneller in die Polymerkette eingebaut, was eher dazu führt, dass längere Segmente des HEMAs im Copolymer, unterbrochen von kürzeren ECPPAE-Bausteinen, vorhanden sind. Der Kurvenverlauf des Copolymerisationsdiagramms, welches für eine Reaktionszeit von 32 min

angefertigt wurde lässt vermuten, dass es sich im vorliegenden Fall um eine statistische, nicht-azeotrope Copolymerisation handelt [51].



**Abbildung 34:** Copolymerisationsdiagramm für das HEMA/ECPPAE-System nach 32 min.

Ein Vergleich der beiden untersuchten Copolymerensysteme HEMA/ECPPA und HEMA/ECPPAE ergibt, dass HEMA bei beiden Systemen schneller reagiert und somit bevorzugt in die Makromolekülkette eingebaut wird. Ferner erscheint die Reaktionsgeschwindigkeit des ECPPA höher, als die des ECPPAE, was eine stärkere Abweichung von der statistischen, nicht-azeotropen Copolymerisation nach sich zieht. Dies hat zur Folge, dass sich über den Reaktionszeitraum hinweg das Verhältnis der Monomerkonzentration ändert und zum Ende der Copolymerisation wesentlich weniger Bausteine des reaktiveren Monomers (HEMA) auf die gleiche Anzahl des phosphorhaltigen Monomers in die Makromolekülkette eingebaut werden. Das entstehende Copolymer weist somit eine chemische Heterogenität auf.

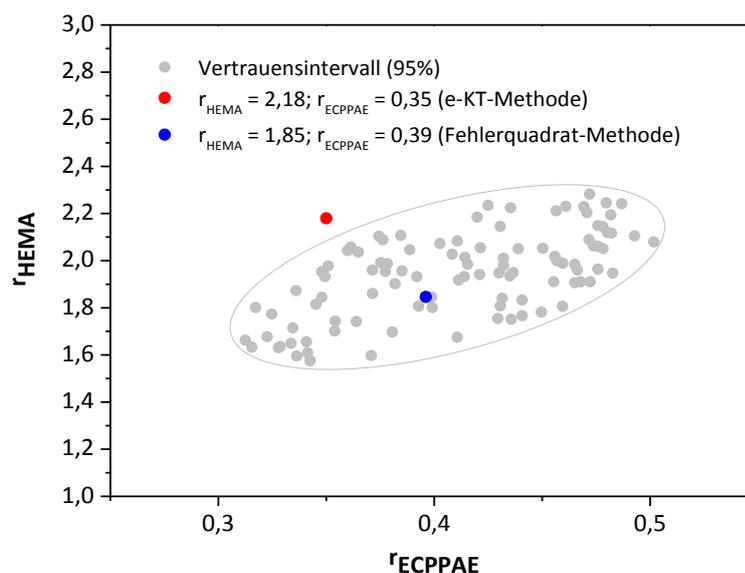
Für dieses Copolymer-System wurde ebenfalls das in Kapitel 4.2.2.1 beschriebene Computerprogramm genutzt, um die  $r$ -Parameter zusätzlich mittels stochastischer Optimierungsmethode zu bestimmen und das Vertrauensintervall zu charakterisieren. Der Bereich (Intervall) in dem sich die  $r$ -Parameter befinden sollten, wurde ebenfalls mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % festgelegt. In Tabelle 15 sind die Copolymerisationsparameter, welche mit der nicht-linearen, stochastischen Methode zu definierten Reaktionszeiten ermittelt wurden, zusammen mit den  $r$ -Werten ( $\emptyset$ ) aus der e-KT-Methode aufgeführt. Ein Vergleich der  $r$ -Parameter aus beiden Methoden zeigt, dass diese nah beieinander liegen. Der  $r$ -Wert des HEMA ist in jedem Fall deutlich größer als der des ECPPAE, was auf einen bevorzugten Einbau dieses Monomers in die Polymerkette schließen lässt. Das Produkt der Copolymerisationsparameter aus der e-KT-Methode weicht nur geringfügig von dem Produkt der  $r$ -Parameter ab, welche mit der stochastischen Methode bestimmt wurden. Beide nähern sich insgesamt dem Wert 1 an und deuten auf ein Copolymer hin, dessen Monomereinbau auf statistische Weise erfolgt. Die größere Abweichung des Produktwertes des HEMA/ECPPAE-Systems von der statistischen

Copolymerisation kann der deutlich weniger reaktiven ECPPAE-Komponente zugeschrieben werden.

**Tabelle 15: Copolymerisationsparameter (Auswertung mittels nicht-linearer, stochastischer Methode) für das HEMA/ECPPAE-System (gültig für alle Copolymerzusammensetzungen).**

| Zeit [min] | $r_{\text{ECPPAE}}$ | $r_{\text{HEMA}}$ | $r_{\text{ECPPAE}} \cdot r_{\text{HEMA}}$ |                                      |
|------------|---------------------|-------------------|---|--------------------------------------|
| 12         | 0,31                | 2,00              | 0,62                                      |                                      |
| 20         | 0,36                | 1,95              | 0,71                                      |                                      |
| 32         | 0,39                | 1,85              | 0,73                                      |                                      |
| 44         | 0,43                | 1,86              | 0,80                                      |                                      |
| 52         | 0,45                | 1,79              | 0,81                                      |                                      |
| ∅          | 0,39                | 1,89              | 0,73 (± 0,08)                             | stochastische Methode (nicht-linear) |
| ∅          | 0,34                | 2,20              | 0,76 (± 0,09)                             | e-KT-Methode (linear)                |

Ein Vergleich der r-Parameter aus beiden Methoden zeigt, dass diese nah beieinander liegen. Der r-Wert des HEMA ist in jedem Fall deutlich größer als der des ECPPAE, was auf einen bevorzugten Einbau dieses Monomers in das Polymerrückgrat schließen lässt. Das Produkt der r-Parameter nähert sich (unabhängig von der Aufwertungsmethode) tendenziell dem Wert 1 an und deutet auf ein Copolymer hin, dessen Monomereinbau wahrscheinlich auf statistische, nicht-azeotrope Weise erfolgt. Die größere Abweichung des Produktwertes des HEMA/ECPPAE-Systems von der statistischen Copolymerisation kann der deutlich weniger reaktiven ECPPAE-Komponente zugeschrieben werden. Zur grafischen Darstellung wurden die Copolymerisationsparameter gegeneinander aufgetragen und das Vertrauensintervall durch die mittels F-Test bestimmten r-Werte veranschaulicht (elliptische Form, s. Abbildung 35).



**Abbildung 35: Vertrauensintervall (95 %) der Copolymerisationsparameter des HEMA/ECPPAE-Systems zum Zeitpunkt  $t = 32$  min.**

Ähnlich dem HEMA/ECPPA-System führt auch hier die Auswertung mittels Kelen-Tüdös zu  $r$ -Werten, welche knapp außerhalb des Vertrauensintervalls liegen (roter Punkt). Die Abweichung der  $r$ -Parameter ( $\emptyset$ ) im Vergleich von linearer mit nicht-linearer Methode beträgt ca. 13 %. Die durch die stochastische Optimierungsmethode ermittelten  $r$ -Werte liegen hingegen direkt innerhalb des Vertrauensintervalls (blauer Punkt). Somit kann die Annahme, dass die  $r$ -Werte mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % in diesem Bereich auftreten, bestätigt werden. Dieses Ergebnis konnte ebenfalls für alle anderen Messzeiten (12, 20, 44, 52 min) beobachtet werden (Diagramme s. Anhang, Abschnitt a, Abbildung 4).

#### 4.2.3 Ableitung der Copolymerisationsneigung von HEMA/ECPPA und HEMA/ECPPAE aus dem Q-e-Schema

Um eine Abschätzung bezüglich der Radikal-Monomer-Reaktion zu erhalten, kann das Q-e-Schema angewendet werden, das jedem Reaktanden eine Polarität  $e$  (Polarisierung durch Substituenteneffekte) und eine bestimmte Reaktivität  $Q$  (Polymerisationsneigung) zuordnet. Ideale Copolymerisationen finden im Allgemeinen nur zwischen Monomeren mit vergleichbaren  $Q$ - und  $e$ -Werten statt [69].

Aus dem Produkt von Gleichung 50 und Gleichung 51 lässt sich bei bekanntem  $e$ -Wert eines der an der Reaktion beteiligten Monomere, die Polarität  $e$  des anderen Comonomers beurteilen.

$$e_A = e_B \pm \sqrt{[\ln(r_1 \cdot r_2)]} \quad (58)$$

Im Falle der HEMA/ECPPA- und HEMA/ECPPAE-Polymersysteme sind die  $Q$ - und  $e$ -Werte für das HEMA in diversen Tabellenwerken (z.B. Polymer Handbook) veröffentlicht worden und betragen  $e_{HEMA} = -0,39$  bzw.  $Q_{HEMA} = 1,78$  [58]. Ausgehend von diesen Werten und den mittels e-KT berechneten Copolymerisationsparametern, kann der  $Q$ - und  $e$ -Wert für die phosphorhaltigen Comonomere abgeschätzt werden. Die Indices A und B aus Gleichung 58 stehen für die jeweils eingesetzten Monomere (A = HEMA; B = phosphorhaltiges Monomer). Nachdem die  $e$ -Werte des ECPPA-Monomers bzw. von dessen Esterderivat bestimmt wurde, kann nach Umstellen von Gleichung 50 die Reaktivität ( $Q$ ) von ECPPA und ECPPAE bestimmt werden. In Tabelle 16 sind die  $Q$ - $e$ -Werte beider Copolymersysteme zusammen mit den über e-KT ermittelten  $r$ -Parametern aufgeführt.

**Tabelle 16: Abgeschätzte  $Q$ - und  $e$ -Werte der Copolymere HEMA/ECPPA und HEMA/ECPPAE sowie deren Copolymerisationsparameter nach e-KT ( $Q/e$ -Wert von HEMA der Literatur entnommen (52)).**

|                                   | HEMA   | / | ECPPA  | HEMA   | / | ECPPAE |
|-----------------------------------|--------|---|--------|--------|---|--------|
| <b>Q</b>                          | 1,78   |   | 0,78   | 1,78   |   | 0,66   |
| <b>e</b>                          | - 0,39 |   | - 0,16 | - 0,39 |   | 0,15   |
| <b>r (<math>\emptyset</math>)</b> | 2,06   |   | 0,46   | 2,20   |   | 0,34   |

Der hohe  $Q$ -Wert des HEMA lässt darauf schließen, dass dieses Monomer eine größere Reaktionsbereitschaft besitzt als die phosphorhaltigen Methacrylat-Comonomere. Je größer der Wert für die Reaktivität eines Monomers, desto energieärmer und resonanzstabilisierter ist auch

das Radikal und desto ausgeprägter ist die Polymerisationsbereitschaft. Die Größe  $e$  beschreibt die Polarität der Monomere und Radikale, welche durch die jeweiligen Substituenten ausgelöst wird.

Elektronenziehende Substituenten, wie z. B. Carboxylgruppen, führen dabei zu hohen (positiven)  $e$ -Werten, wohingegen kleine (negative)  $e$ -Werte auf elektronenschiebende Gruppen hindeuten. Bei allen drei Monomeren (HEMA, ECPPA und ECPPAE) befinden sich sowohl elektronenziehende (Estergruppe) wie auch elektronenschiebende (Ether- bzw. Alkylgruppe) Substituenten in unmittelbarer Nachbarschaft zur Doppelbindung. So weist der in Tabelle 16 dargestellte  $e$ -Wert für HEMA auf eine eher elektronenreiche Doppelbindung hin, was mit der Anwesenheit der Methylgruppe begründet werden kann. Die im Vergleich höheren  $e$ -Werte für das ECPPA und ECPPAE lassen auf eine elektronenärmere Doppelbindung schließen, wengleich der positive  $e$ -Wert, welcher für das ECPPAE bestimmt wurde, nicht zu erwarten war. Da ECPPA und ECPPAE das gleiche strukturelle Grundgerüst in der Umgebung der Doppelbindung besitzen, hätte sich theoretisch vorhersagen lassen, dass die  $e$ -Werte der phosphorhaltigen Comonomere näher beieinander liegen.

Durch die Limitierungen, denen das  $Q$ - $e$ -Schema unterliegt, z.B. die Annahme, dass Monomer und Radikal die gleiche Polarität aufweisen, dass sterische Wechselwirkungen, Lösungsmittelleffekte oder die Fähigkeit diverser Monomere zu ionisieren bzw. Wasserstoffbrücken auszubilden nicht in die Berechnung von  $Q$  und  $e$  einbezogen werden, kann gegebenenfalls zu wenig schlüssigen Resultaten führen.

Trotz der aufgeführten Einschränkungen kann, basierend auf den  $Q$ - und  $e$ -Werten des ECPPA, welche näher an denen des HEMA liegen, die Vermutung aufgestellt werden, dass das ECPPA eher mit dem HEMA copolymerisiert, als das ECPPAE.

#### **4.2.4 Stochastische Bestimmung der Sequenzverteilungen von ausgewählten HEMA-Copolymeren**

Nachdem sich die Sequenzverteilung der Monomerbausteine innerhalb der Makromolekülkette durch die  $r$ -Parameter vorhersagen, aber nicht konkret bestimmen ließen, wurde ein auf einem stochastischem Modell (Monte-Carlo-Simulation) basierendes Computerprogramm eingesetzt, mit welchem die Sequenzverteilungen simuliert werden konnten. Die Vorgehensweise des Modells ist nachfolgend erläutert [202] und exemplarisch im Anhang, Abschnitt a, Abbildung 5, dargestellt. Die Aufschlüsselung der Sequenzverteilung mit  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie war aufgrund von Signalüberlagerung nicht möglich und wurde nicht weiter in Betracht gezogen. Die Untersuchung erfolgte an den Copolymersystemen HEMA/ECPPA und HEMA/ECPPAE, jeweils für die Zusammensetzung 70/30 mol%.

Für die Initialisierung des Programms wird davon ausgegangen, dass  $10^7$  Moleküle in der Reaktionslösung vorliegen. Auf Basis dieser Moleküle wird die Reaktionswahrscheinlichkeiten  $p_{ij}$  und  $p_{ji}$  (mit  $i, j = 1, 2$ ) berechnet. Das Programm wählt anschließend den Reaktionsweg (Homo- oder Copolymerisation) unter Zuhilfenahme einer Zufallszahl aus und startet die Sequenzanalyse. Gleichung 59 beschreibt die Vorgehensweise des Programms zur Berechnung

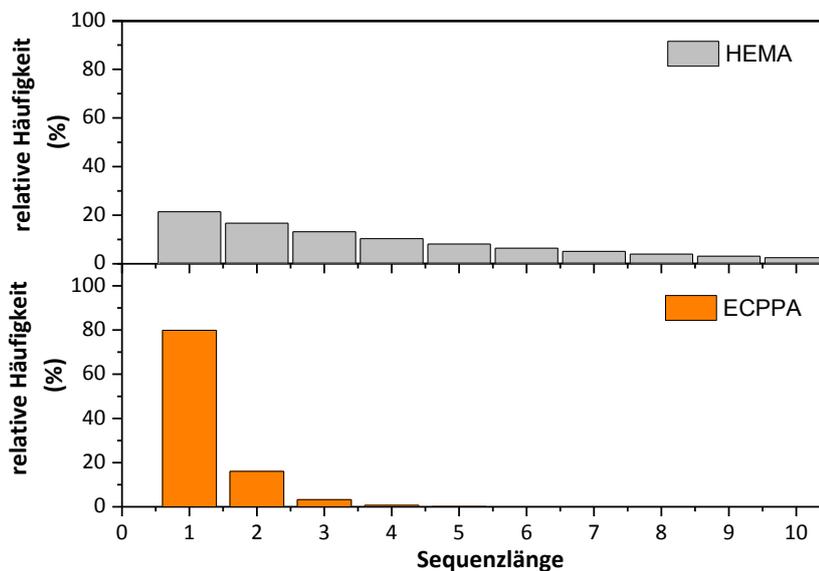
der Reaktionswahrscheinlichkeiten. Für die Ermittlung von  $p$  wird entsprechend die Molekülzahl  $n$  benötigt, welche der molaren Zusammensetzung des Ansatzes zum Zeitpunkt  $t = 0$  entspricht.

$$p_{ij} = \frac{n_j}{n_i + \frac{n_j}{r_{ij}}} \quad (59)$$

Zudem müssen die  $r$ -Parameter bereits ermittelt worden sein, da diese ebenfalls zur Wahrscheinlichkeitsberechnung benötigt werden. Die Copolymerisationsparameter sind ausschlaggebend für die Berechnung der Reaktionswahrscheinlichkeiten der Monomerkettenenden ( $M_i, M_j$ ).

#### Sequenzverteilung HEMA/ECPPA-Copolymersystem (70/30 mol%)

Zur Ermittlung des Einbauverhältnisses wurde die relative Häufigkeit der HEMA- und ECPPA-Einheiten in Bezug auf deren Sequenzlänge aufgetragen und in Abbildung 36 dargestellt.



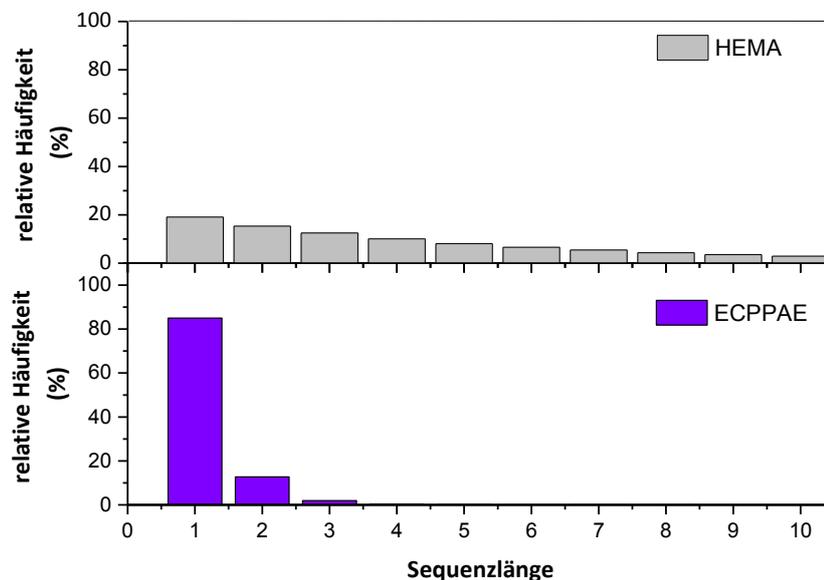
**Abbildung 36:** Einbauverhältnis von HEMA und ECPPA im Copolymer der Zusammensetzung 70/30 mol%.

Die Sequenzanalyse zeigt, dass innerhalb des Copolymers mit der Zusammensetzung 70/30 mol% vermehrt HEMA-Segmente eingebaut werden. Die relative Häufigkeit der HEMA-Sequenzen 1 - 4 gibt an, dass 1 - 4 Moleküle HEMA mit einer Häufigkeit von 10 - 21 % direkt nebeneinander in das Polymerrückgrat eingebaut werden. Eine Einheit des phosphorhaltigen Monomers ECPPA wird hingegen mit einer Häufigkeit von 80 % eingebaut, während die Häufigkeit für zwei oder drei zusammenhängende Sequenzen deutlich abnimmt. Die Wahrscheinlichkeit, dass mehr als 5 Moleküle ECPPA nacheinander eingefügt werden, liegt bei unter 0,1 %. Für das HEMA liegt die Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein dieser Sequenzlänge bei knapp unter 10 %. Je kleiner die Copolymerisationsparameter, desto mehr nimmt die Sequenzlänge der Monomereinheit ab. Die vorliegenden Ergebnisse stimmen somit gut mit den Vorhersagen, welche aus den  $r$ -Parametern abgeleitet wurde, überein. Bei dem

vorliegenden Copolymer handelt es sich demzufolge um ein nicht-azeotropes, statistisch aufgebautes Produkt, welches längere Sequenzen an HEMA aufweist, unterbrochen von kurzen (1 oder 2) Molekülen des ECPPA.

#### Sequenzverteilung HEMA/ECPPAE-Copolymeresystem (70/30 mol%)

Die Darstellung der Sequenzverteilung des Copolymeresystems HEMA/ECPPAE der Zusammensetzung 70/30 mol% ist in Abbildung 37 gegeben. Wie auch bei dem HEMA/ECPPA-Copolymer werden vermehrt HEMA-Segmente in das Rückgrat des Polymers eingebaut. Dementsprechend ist die Häufigkeit des Einbaus von bis zu 5 HEMA-Einheiten mit 8 - 20 % ermittelt worden. Ein Vergleich mit dem ECPPAE zeigt, dass ein Molekül mit einer Wahrscheinlichkeit von 85 % eingebaut wird, fünf Moleküle das ECPPAE jedoch nur mit einer Häufigkeit < 0,1 %. Die geringe Einbauhäufigkeit von mehr als einem ECPPAE-Molekül ist eine direkte Folge des deutlich kleineren (im Vergleich zum HEMA) Copolymerisationsparameters.



**Abbildung 37:** Einbauverhältnis von HEMA und ECPPAE im Copolymer der Zusammensetzung 70/30 mol%.

Der Vergleich der Einbauverhältnisse der beiden phosphorhaltigen Komponenten ECPPA und ECPPAE zeigt, dass diese gut die Abhängigkeit der  $r$ -Werte und der Sequenzverteilung wiedergeben. Der leicht größere  $r$ -Parameter von ECPPA führt zu einer geringfügig höheren Wahrscheinlichkeit des Einbaus von ECPPA-Einheiten mit längerer Sequenz.

Auch bei diesem Copolymer kann die von den  $r$ -Parameter abgeleitete Vermutung, dass es sich bei dem vorliegenden Copolymer um ein statistisch aufgebautes handelt, welches längere HEMA-Segmente, unterbrochen mit kurzen (1 oder 2) ECPPAE-Einheiten aufweist, bestätigt werden.

#### 4.2.5 *Zwischenzusammenfassung Polymerisationsverhalten*

Die Untersuchungen zum Polymerisationsverhalten mittels Dilatometrie zeigen, dass alle getesteten Monomere innerhalb von 7 Stunden Reaktionszeit einen Verbrauch von wenigstens

90 % aufweisen. Das HEMA-Monomer reagiert am schnellsten; der vollständige Monomerumsatz konnte bereits nach 3,5 h beobachtet werden. Die phosphorhaltigen Monomere erreichen hingegen 100 % Monomerumsatz erst nach einer längeren Reaktionsdauer > 11 h. Das ECPPAE reagiert innerhalb der pVT-Untersuchungen schneller als das ECPPA, was nicht der Erwartungshaltung entspricht. Es muss jedoch beachtet werden, dass die Polymerisation unter Druck das Verhalten der Reaktanten und des Lösungsmittels verändert und mit den Versuchen im Labormaßstab nicht direkt verglichen werden kann. Zusätzlich weist das ECPPAE ein höchstwahrscheinlich bedeutend größeres freies Volumen als das ECPPA auf, was den Unterschied bei den Umsatz-Zeit-Kurven erklären kann. Der Polymerisationsschrumpf, welcher allgemein bei der radikalischen Polymerisation auftritt, ist für das HEMA bedeutend stärker ausgeprägt, als für das ECPPA. Für das strukturell ähnliche ECPPAE wurde ein Schrumpf ermittelt, der dem des HEMA gleichzusetzen ist. Das ECPPA würde sich somit für die Herstellung von Schichten bzw. Lacken deutlich besser eignen, als das ECPPAE.

Die Anwendung des *Q-e*-Schemas ergab, dass HEMA eine größere Reaktionsbereitschaft besitzt, als die phosphorhaltigen Monomere. Dies kann mit den Ergebnissen aus der dilatometrischen Untersuchung bestätigt werden, da HEMA deutlich schneller einen hohen Umsatz erreicht, als ECPPA oder ECPPAE. Die *Q*- und *e*-Werte für das ECPPA nähern sich stärker an die des HEMA an, als die Werte für das ECPPAE. Somit kann davon ausgegangen werden, dass HEMA bevorzugt mit ECPPA reagieren wird.

Die deutlich höhere Reaktivität von HEMA kann zudem mit den Ergebnissen aus der Inline-NMR-Analytik bestätigt werden. Die ermittelten *r*-Parameter für HEMA sind bedeutend größer als die der phosphorhaltigen Monomere, was auf einen bevorzugten Einbau von HEMA Segmenten in die Makromolekülkette schließen lässt. In technischen Anwendungen würde es sich möglicherweise anbieten, dass schneller reagierende Monomer in definierten Zeitintervallen nachzudosieren, um diese Problematik zu umgehen.

Das Produkt beider *r*-Parameter (HEMA/ECPPA und HEMA/ECPPAE) nähert sich dem Wert für die nicht-azeotrope, statistische Copolymerisation an und deutet somit auf ebendiese Copolymerisationsart hin. Soweit bekannt, wurden die Copolymerisationsparameter für diese Systeme zum ersten Mal bestimmt.

Die Sequenzanalyse der Copolymere HEMA/ECPPA und HEMA/ECPPAE erfolgte für die Zusammensetzung 70/30 mol% und ergab, dass bis zu drei HEMA-Moleküle mit einer relativen Häufigkeit von bis zu 13 % in das Polymerrückgrat eingebaut werden. Die Wahrscheinlichkeit, dass drei zusammenhängende Sequenzen der phosphorhaltigen Comonomere polymerisieren, liegt hingegen bei unter 3 %. Diese Tendenz bestätigt die für die *r*-Parameter ermittelten Ergebnisse, da ein kleiner Copolymerisationsparameter (z. B. ECPPA(E)) eine geringe Sequenzlänge zur Folge hat. Dementsprechend handelt es sich bei HEMA/ECPPA und HEMA/ECPPAE um statistische Copolymere, welche längere Segmente an HEMA aufweisen, unterbrochen von kurzen Sequenzen des ECPPA(E).

### 4.3 Polymerisationen

In der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich die freie radikalische Polymerisation im Labormaßstab verwendet, um Homo- und statistische Copolymere aus HEMA, AA, ECPPA, ECPPAE und DMPPA herzustellen. Dabei sollte der Anteil der phosphorhaltigen Komponente in den Copolymeren 50 mol% nicht übersteigen. Die Terpolymere wurden mittels partieller polymeranaloger Umsetzung mit IEMA bzw. GDMA erzeugt. Alle erhaltenen Produktlösungen wurden zur Aufreinigung, falls nicht anderweitig gekennzeichnet, in Wasser und gegebenenfalls in Ethanol dialysiert.

In den folgenden Kapiteln werden zunächst die Synthesergebnisse der Homo- und Copolymere (Kapitel 4.3.1 - 4.3.3) sowie deren Daten aus Größenausschlusschromatografie und Phosphor-Elementaranalyse (soweit Phosphor in Struktureinheit vorhanden war) näher erläutert. Ferner wird auf die Kettenregelung mittels ME und NAC an ausgewählten Systemen eingegangen und die Kettenübertragungskonstanten beider Regler auf die jeweiligen Comonomergemische diskutiert. Daran schließt sich die Auswertung zu den Synthesen der unterschiedlichen Terpolymere an (Kapitel 4.3.4 ff). Zuletzt wird die Evaluierung der Eigenschaften der Homo-/ Co- und Terpolymere in Bezug auf ihre Löslichkeit, ihren sauren Charakter und ihr thermisches Verhalten in Kapitel 4.4 besprochen. Jedes der Kapitel endet mit einer kurzen Zusammenfassung der Zwischenergebnisse.

#### 4.3.1 Homopolymerisationen

##### 4.3.1.1 2-Hydroxyethylmethacrylat (Homo(1))

Die Homopolymerisation von HEMA ist unter den gewählten Bedingungen erfolgreich durchführbar, auch hinsichtlich der Reproduzierbarkeit. Die Ergebnisse der Synthesen sind in nachfolgender Tabelle 17 zusammengefasst.

**Tabelle 17: Ergebnisse der HEMA-Polymerisationen (Homo(1), 65 °C, 5 h in EtOH/H<sub>2</sub>O) und der Molmassenbestimmung.**

| Bezeichnung | Konz. <sup>a)</sup><br>(Ma%) | [M] <sub>0</sub> /[I] <sub>0</sub> | Ausbeute<br>(%) | GPC <sup>b)</sup> |                |                                |
|-------------|------------------------------|------------------------------------|-----------------|-------------------|----------------|--------------------------------|
|             |                              |                                    |                 | M <sub>n</sub>    | M <sub>w</sub> | M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> |
|             |                              |                                    |                 | (kg/mol)          |                |                                |
| Homo(1)-1*  | 13                           | 40                                 | 76,1            | 95,8              | 255,4          | 2,67                           |
| Homo(1)-2   | 13                           | 40                                 | 83,1            | 101               | 305            | 3,02                           |
| Homo(1)-3   | 13                           | 40                                 | 92,3            | 67                | 220            | 3,28                           |

a) Monomerkonzentration im Lösungsmittel; b) GPC: DMAc/LiCl/H<sub>2</sub>O, PMMA-Standard; \*) mittels Fällung in Diethylether aufgearbeitet, Homo(1)-2/ Homo(1)-3 in Millipore Wasser dialysiert

Es konnten Ausbeuten von durchschnittlich 84 % erzielt werden. Durch die Aufarbeitung mittels Fällung in Diethylether wurde die geringste Ausbeute erzielt. Es ist denkbar, dass das Fällungsmittel für das HEMA-Homopolymer nicht optimal gewählt war. Die

Molmassenuntersuchungen ergaben relative zahlenmittlere Molmassen von 88 kg/mol ( $\bar{M}_n$ ) und eine für die freie radikalische Polymerisation annehmbare Dispersität. Eine Aufarbeitung mittels Fällung, wirkt sich augenscheinlich nicht auf die Molmassen aus.

#### 4.3.1.2 Acrylsäure (Homo(2))

PAA konnte ebenfalls problemlos synthetisiert werden, das Reaktionsgemisch war klar und vergleichsweise niederviskos. Tabelle 18 gibt nähere Informationen über die Homopolymersynthesen. Es konnten vergleichbare Molmassen erzielt werden, wobei das  $\bar{M}_n$  mit unter 10 kg/mol eher niedrig ausfällt. Dies kann mit der stärkeren Verdünnung der Polymerisationslösung (7 Ma%) begründet werden. Da es sich bei PAA um einen Polyelektrolyten handelt, lässt sich die vergleichsweise breite Dispersität vermutlich eher auf Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial der GPC zurückführen, als auf die Synthese. In diversen Publikationen wurde auf die Problematik der Molmassenbestimmung von Polyelektrolyten in wässriger Lösung mittels GPC hingewiesen [203 - 205].

**Tabelle 18: Ergebnisse der AA-Polymerisationen (Homo(2), 65 °C, 5 h in EtOH/H<sub>2</sub>O) und Molmassenbestimmung.**

| Bezeichnung | Konz. <sup>a)</sup><br>(Ma%) | [M] <sub>0</sub> /[I] <sub>0</sub> | Ausbeute<br>(%) | GPC <sup>b)</sup> |             |                       |
|-------------|------------------------------|------------------------------------|-----------------|-------------------|-------------|-----------------------|
|             |                              |                                    |                 | $\bar{M}_n$       | $\bar{M}_w$ | $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ |
|             |                              |                                    |                 | (kg/mol)          |             |                       |
| Homo(2)-1   | 7                            | 40                                 | 49,7            | 9,5               | 50          | 5,35                  |
| Homo(2)-2*  | 7                            | 40                                 | 84,1            | 9,3               | 53          | 5,71                  |

a) Monomerkonzentration im Lösungsmittel; b) GPC: NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>\*H<sub>2</sub>O, PAA-Na-Salz-Standard; \*) mittels Fällung in Diethylether aufgearbeitet, Homo(2)-1 in Millipore Wasser dialysiert

Garcia *et al.* beschrieben jedoch, dass die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Säulenmaterial und Polymerprobe (u. a. PAA) verringert werden kann, wenn die Ionenstärke des Eluenten hoch genug gewählt wird [203]. In Anlehnung an diese Publikation und an Lacik *et al.* [206] wurde die GPC hinsichtlich Säulenmaterial, Eluent und Salzkonzentration für die in dieser Arbeit verwendeten wässrigen Systeme optimiert. Die Molmassenuntersuchung der Homopolymere aus Tabelle 18 ergab dennoch breite Dispersitäten. Dies kann auch auf die Polymerisationsmethode (frei radikalisch) zurückzuführen sein.

Die vergleichsweise geringe Ausbeute von Homo(2)-1 lässt sich durch Verluste des Polymerisationsgemisches während der Aufarbeitung (Dialyse, Einengung unter Vakuum) erklären. Da ein linearer Zusammenhang zwischen der Polymerisationsgeschwindigkeit und der Monomerkonzentration besteht und beide in Tabelle 18 dargestellten Homopolymersynthesen unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wurden, ist auszuschließen, dass ein geringer Polymerisationsumsatz der AA für die Ausbeute < 50 % verantwortlich ist.

Bei der Polymerisation (und ebenso bei der Lagerung) von AA unter wässrigen Bedingungen treten Nebenreaktionen auf, welche nicht zu inhibieren sind [207]. Dazu zählen die Bildung von Diacrylsäure (DiAA) und 3-Hydroxypropionsäure, wobei beide Reaktionen bevorzugt in Wasser

bei milden Temperaturen stattfinden. Die Auto-Addition der AA folgt mechanistisch einer Michael-Addition, welche eine 1,4-nucleophile Addition an eine  $\alpha,\beta$ - ungesättigte Carbonylverbindung darstellt. Dabei erfolgt zunächst ein Angriff eines AA-Moleküls an die  $\beta$ -Position eines weiteren AA-Moleküls, da dieses eine endständige positive Ladung tragen kann. AA ist somit in der Lage, als Nucleophil und als Elektrophil zu reagieren. Anschließend stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Keto- und der Enolform des DiAA-Adduktes ein. Dieses liegt weit auf Seiten der Ketoform, da das geminale Diol der Enolform laut Erlenmeyer-Regel instabil ist.

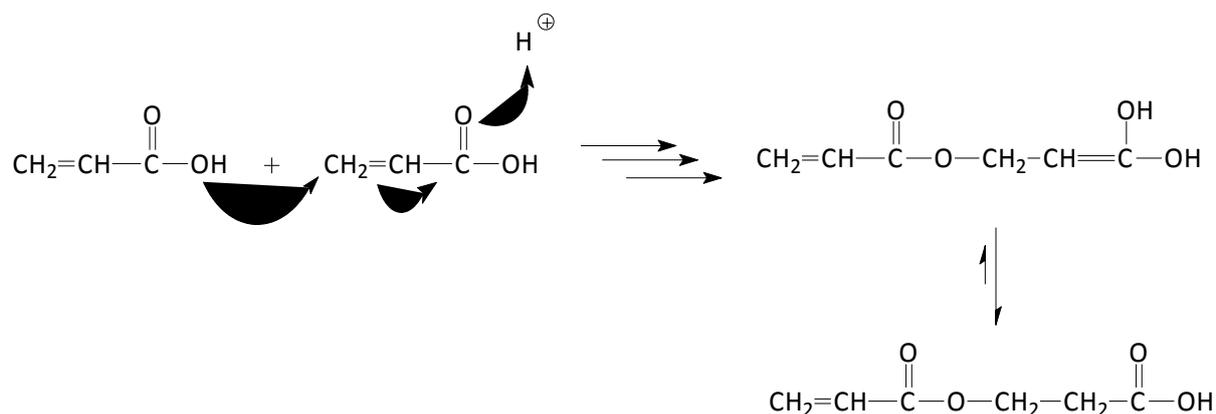


Abbildung 38: Schema der DiAA-Bildung via Michael-Addition.

Die Bildung von Trimeren aus DiAA mit AA-Monomeren während der freien radikalischen Polymerisation ist laut Aichinger *et al.* unwahrscheinlich, da die DiAA bedeutend weniger reaktiv ist [208]. Weiterhin kann, wie eingangs erwähnt, ein weiteres Nebenprodukt entstehen, wenn AA einer wässrigen Umgebung ausgesetzt ist.

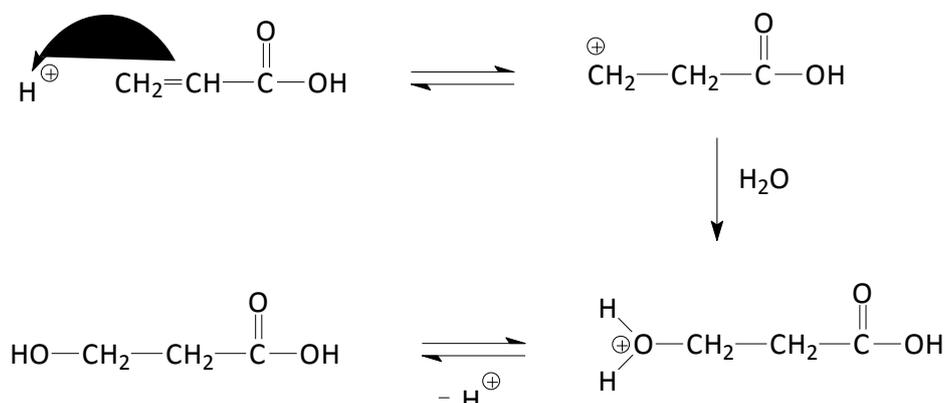


Abbildung 39: Schema der Bildung von 3-Hydroxypropionsäure via elektrophiler Addition.

Die 3-Hydroxypropionsäure entsteht dabei mittels elektrophiler Addition von Wasser und verläuft nach einem Anti-Markovnikov-Mechanismus. Hier lagert sich zunächst ein Proton so an den  $\alpha$ -Kohlenstoff an, dass in der  $\beta$ -Position ein positiv geladenes Carbenium-Ion entsteht. Somit kann anschließend der Angriff des Wassers erfolgen. Der Vollständigkeit halber muss erwähnt werden, dass unter Beteiligung von Wasser und DiAA die Möglichkeit der basischen Esterspaltung besteht. Diese würde ihrerseits zu 3-Hydroxypropionsäure und einem AA-Anion führen [207]. Aufgrund der großen strukturellen Ähnlichkeit von PAA und Polydiacrylsäure treten

bei der Analytik dieser Proben große Probleme auf, welche insbesondere dazu führen, dass es bei der NMR-Spektroskopie zu Signalüberlagerungen kommt und somit eine genaue Zuordnung unmöglich macht. Das in Abbildung 40 beispielhaft dargestellte  $^1\text{H}$ -Spektrum von Homo(2)-1 zeigt, dass geringe Anteile des Dimers enthalten sind (5, 6). Die Überlagerung der Methin- und Methylengruppen des Polymerrückgrats lässt keine Bestimmung der Zusammensetzung der Probe zu (1 - 4).

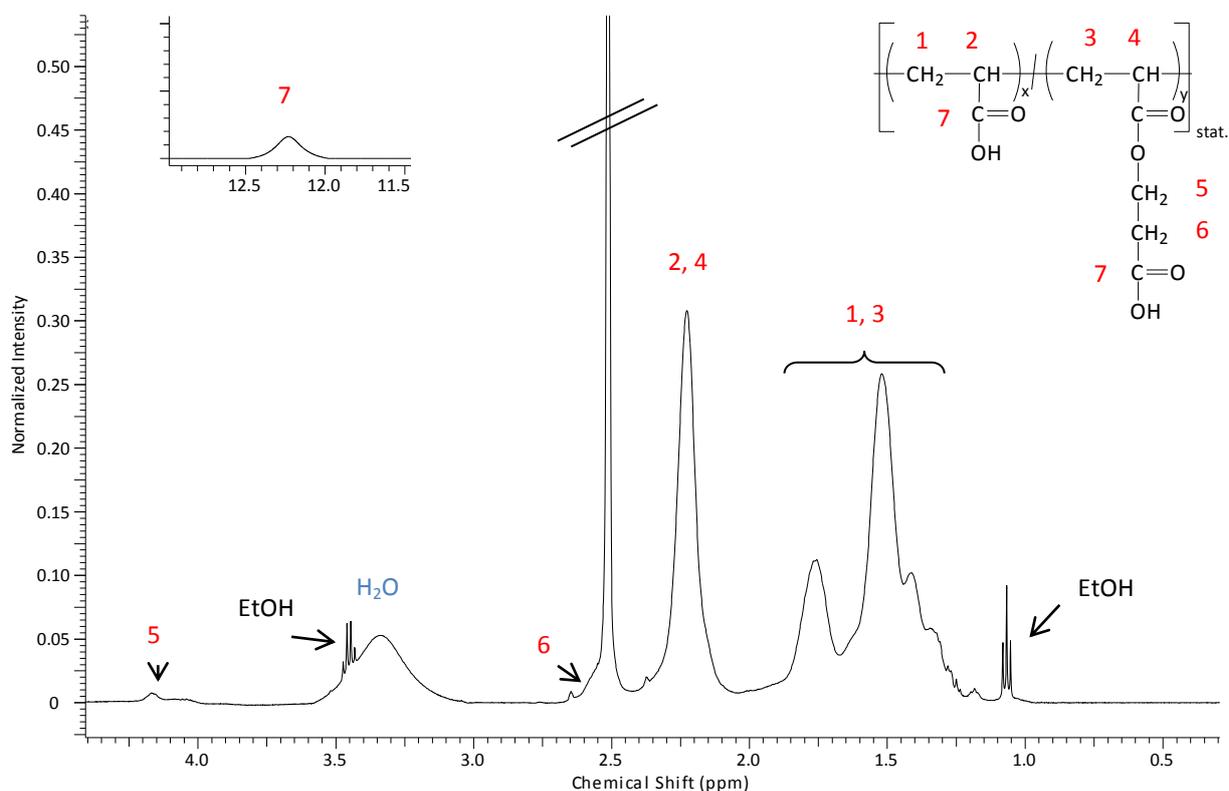


Abbildung 40:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Homo(2)-1 in DMSO- $d_6$ .

Es kann jedoch nachgewiesen werden, dass die Homopolymerisation von AA in beiden in Tabelle 18 beschriebenen Fällen zu einem Copolymer führte. Die Entstehung von niedermolekularer 3-Hydroxypropionsäure konnte nicht detektiert werden. Durch die Aufarbeitung mittels Dialyse sollte diese Komponente aus der Produktlösung entfernt worden sein.

#### 4.3.1.3 (2-[[2-(Ethoxycarbonyl)prop-2-en-1-yl]oxy]ethyl)phosphonsäure (ECPPA, Homo(3))

Die Polymerisation von ECPPA verlief unter den gewählten Bedingungen (analog Homo(1) und Homo(2)) erfolgreich. Es konnte keine Viskositätserhöhung während der Reaktion beobachtet werden. Die Ergebnisse der Synthesen sind in Tabelle 19 zusammengefasst. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum kann dem Anhang, Abschnitt b, Abbildung 7, entnommen werden. Es konnten nur geringe Ausbeuten von durchschnittlich 40 % erzielt werden, was gegebenenfalls ein Hinweis auf eine unvollständige Umsetzung darstellt. Allerdings beschrieben Moszner *et al.*, dass die Homopolymerisation von ECPPA in wässriger Lösung bereits nach einer Stunde zu einem nahezu vollständigen Umsatz führt [12]. Da die Reaktionsdauer für die Polymerisationen der Homo(3)-Polymere 5 Stunden betrug, können die geringen Ausbeuten wahrscheinlich keine

Folge eines geringen Umsatzes darstellen. Somit bleibt zu vermuten, dass diese Verluste - nicht zuletzt aufgrund der hohen Adhäsivkraft der Produkte an Glas und Metall - auf die Aufarbeitung zurückzuführen sind.

Molmassenuntersuchungen konnten, wie aus Tabelle 19 ersichtlich, ausschließlich an der Probe Homo(3)-1 durchgeführt werden. Die erhaltene Dispersität ist sehr breit und möglicherweise auf die schlechte Löslichkeit der Probe, da so ggf. hochmolekulare Anteile des Polymers vor der Untersuchung abfiltriert wurden. Die Proben Homo(3)-2/-3 erschienen nach Trocknung größtenteils unlöslich in dem für die GPC gewählten Lösungsmittel.

**Tabelle 19: Ergebnisse der ECPPA-Polymerisationen (Homo(3), 65 °C, 5 h in EtOH/H<sub>2</sub>O), Molmassenbestimmung und Elementaranalyse.**

| Bezeichnung | Konz. <sup>a)</sup><br>(Ma%) | Ausbeute<br>(%) | GPC <sup>b)</sup>       |                |                                | Phosphorgehalt <sup>c)</sup> |       |
|-------------|------------------------------|-----------------|-------------------------|----------------|--------------------------------|------------------------------|-------|
|             |                              |                 | M <sub>n</sub>          | M <sub>w</sub> | M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> | ber.                         | gem.  |
|             |                              |                 | (kg/mol)                |                |                                | (Ma%)                        |       |
| Homo(3)-1*  | 24                           | 39,7            | 3,8                     | 42             | 11,22                          | 13,03                        | n. g  |
| Homo(3)-2   | 12                           | 57,4            | unlösliche Bestandteile |                |                                | 13,03                        | 12,78 |
| Homo(3)-3   | 12                           | 23,7            | unlösliche Bestandteile |                |                                | 13,03                        | n. g  |

a) Monomerkonzentration im Lösungsmittel; b) GPC: DMAc/LiCl/H<sub>2</sub>O, PMMA-Standard; c) Elementaranalyse durchgeführt vom Mikroanalytischen Labor KOLBE, Mühlheim a. d. Ruhr; \*) mittels Fällung in Diethylether aufgearbeitet, Homo(3)-2/Homo(3)-3 in Millipore Wasser dialysiert

Es ist denkbar, dass es sich hierbei um einen physikalischen Effekt handelt, da die Phosphonsäuren in der Lage sind, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, die die Löslichkeit der Produkte herabsetzt. Kosolapoff *et al.* vermuteten, dass sich die Phosphonsäuren „zusammenlagern“ und ein (langkettiges, lineares) Aggregat ausbilden [209].

Zur Ergänzung der analytischen Untersuchung wurde für das Homopolymer Homo(3)-2 zusätzlich der Phosphorgehalt mittels Elementaranalyse bestimmt. Die Charakterisierung ergab, dass der gemessene Phosphorgehalt gut mit dem Erwartungswert für das ideale Produkt übereinstimmt. Die geringe Abweichung zum niedrigeren Phosphorgehalt kann sich vielleicht mit der Abspaltung einiger Phosphonsäureseitengruppen direkt während des Verbrennungsvorgangs der Analyse erklären lassen [188]. Es ist aber auch denkbar, dass die Abweichung von dem Fehler der Messmethode stammt oder von dem im Polymer verbleibendem Restwasser.

#### 4.3.1.4 Ethyl-2-[[2-(dimethoxyphosphoryl)ethoxy]methyl]prop-2-en-ethylmethacrylat (ECPPAE, Homo(4))

Die Homopolymere des Typs ECPPAE ließen sich erfolgreich in EtOH/H<sub>2</sub>O polymerisieren. Tabelle 20 gibt einen Überblick über die durchgeführten Versuche. Ein beispielhaftes <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum kann dem Anhang, Abschnitt b, Abbildung 8, entnommen werden.

Die Ausbeute der Homopolymerisationen lag durchschnittlich bei 48 %. Es ist zu vermuten, dass hierbei die Verluste ebenfalls auf die adhäsive Wirkung der Polymere zurückzuführen ist. Die Molmassen ließen sich reproduzierbar unter den gewählten Bedingungen bestimmen und waren für beide Homopolymere vergleichbar.

**Tabelle 20:** Ergebnisse der ECPPAE-Polymerisationen (Homo(4), 65 °C, 5 h in EtOH/H<sub>2</sub>O), Molmassenbestimmung und Elementaranalyse.

| Bezeichnung | Konz. <sup>a)</sup><br>(Ma%) | Ausbeute<br>(%) | GPC <sup>b)</sup> |                |                                | Phosphorgehalt <sup>c)</sup> |       |
|-------------|------------------------------|-----------------|-------------------|----------------|--------------------------------|------------------------------|-------|
|             |                              |                 | M <sub>n</sub>    | M <sub>w</sub> | M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> | ber.                         | gem.  |
|             |                              |                 | (kg/mol)          |                |                                | (Ma%)                        |       |
| Homo(4)-1   | 27                           | 39,7            | 59                | 197            | 3,34                           | 11,65                        | 11,56 |
| Homo(4)-2   | 27                           | 57,3            | 57                | 205            | 3,59                           | 11,65                        | n. g. |

a) Monomerkonzentration im Lösungsmittel; b) GPC: DMAc/LiCl/H<sub>2</sub>O, PMMA-Standard; c) Elementaranalyse durchgeführt vom Mikroanalytischen Labor KOLBE, Mühlheim a. d. Ruhr; alle Homo(4)-Polymere mittels wässriger Dialyse aufgearbeitet

Die Bestimmung des Phosphorgehaltes ergab ferner eine gute Übereinstimmung des gemessenen mit dem theoretisch berechneten Wert (Abweichung < 1 %).

#### 4.3.1.5 2-[[2-(Dimethoxyphosphoryl)ethoxy]methyl]prop-2-ensäure (DMPPA, Homo(5))

Es wurden drei Versuche zur Homopolymerisation von DMPPA durchgeführt, welche in Tabelle 21 näher erläutert sind. Auch bei diesen Synthesen konnten nur geringe Ausbeuten erzielt werden. Die Erhöhung der Monomerkonzentration in Lösung von 10 auf 21 Ma% ergab geringfügig höhere zahlenmittlere Molmassen. Ein vollständiger Umsatz konnte auch nach 5 Stunden Reaktionsdauer nicht erreicht werden, da in dem in Abbildung 41 dargestellten Protonenspektrum auch nach 48stündiger Dialyse noch Monomersignale auftreten, welche auf das Vorhandensein von unumgesetzten Doppelbindungen hinweisen.

**Tabelle 21:** Ergebnisse der DMPPA-Polymerisationen (Homo(5), 65 °C, 5 h in EtOH/H<sub>2</sub>O), Molmassenbestimmung.

| Bezeichnung | Konz. <sup>a)</sup><br>(Ma%) | Ausbeute<br>(%) | GPC <sup>b)</sup> |                |                                |
|-------------|------------------------------|-----------------|-------------------|----------------|--------------------------------|
|             |                              |                 | M <sub>n</sub>    | M <sub>w</sub> | M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> |
|             |                              |                 | (kg/mol)          |                |                                |
| Homo(5)-1   | 10                           | 50,1            | 5,4               | 21             | 3,96                           |
| Homo(5)-2*  | 10                           | 30,2            | 5,2               | 16             | 3,08                           |
| Homo(5)-3*  | 21                           | 33,0            | 7,6               | 35             | 4,60                           |

a) Monomerkonzentration im Lösungsmittel; b) GPC: NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>\*H<sub>2</sub>O, PAA-Na-Salz-Standard; \*) Dialysierzeit auf 72 h erhöht, Homo(5)-1 wurde 48 h dialysiert \*\*) Phosphorgehalt berechnet: 14,68 Ma%

Es kann angenommen werden, dass die Reaktionsbedingungen in Bezug auf Lösungsmittel, Reaktionstemperatur und gegebenenfalls auch Initiator für dieses Monomer nicht optimal gewählt waren. Ferner musste die Dialysezeit in Folgeversuchen (Homo(5)-2/3) erhöht werden (> 72 h), um sicherzustellen, dass alle Monomerbestandteile entfernt worden sind.

Der Phosphorgehalt wurde für dieses Homopolymer nicht bestimmt. Der theoretische errechnete Wert lag bei 14,68 Ma%. Die Homo(5)-Polymere weisen somit den höchsten theoretischen Gehalt an Phosphor, im Vergleich zu den anderen Homopolymeren, auf.



### 4.3.2 Copolymere von HEMA mit funktionalisierten Monomeren

#### 4.3.2.1 Copolymere von HEMA mit ECPPA (Copo(1))

Die Versuche zum Copolymersystem HEMA/ECPPA sind in Tabelle 22 aufgelistet. Es wurde nur ein Wiederholversuch für die Zusammensetzung 70/30 mol% (HEMA/ECPPA) durchgeführt.

**Tabelle 22: Ergebnisse der HEMA/ECPPA-Polymerisationen (Copo(1), 65 °C, 5 h in EtOH/H<sub>2</sub>O), Molmassenbestimmung und Elementaranalyse.**

| Be-<br>zeichnung  | Zusammensetzung       |                    | Konz. <sup>a)</sup><br>(Ma%) | Aus-<br>beute<br>(%) | GPC <sup>b)</sup> |                |                                    | Phosphorgehalt <sup>c)</sup> |       |
|-------------------|-----------------------|--------------------|------------------------------|----------------------|-------------------|----------------|------------------------------------|------------------------------|-------|
|                   | Ansatz<br>(mol%/mol%) | <sup>1</sup> H-NMR |                              |                      | M <sub>n</sub>    | M <sub>w</sub> | M <sub>w</sub> /<br>M <sub>n</sub> | ber.                         | gem.  |
|                   |                       |                    |                              |                      | (kg/mol)          |                |                                    | (Ma%)                        |       |
| <b>Copo(1a)-1</b> | 90/10                 | 89/11              | 14                           | 55,2                 | 37                | 141            | 3,70                               | 2,40                         | 2,38  |
| <b>Copo(1b)-1</b> | 70/30                 | 70/30              | 16                           | 41,7                 | 47                | 123            | 2,65                               | 5,72                         | n. g. |
| <b>Copo(1b)-2</b> | 70/30                 | 65/35              | 16                           | 68,6                 | 65                | 134            | 2,06                               | 6,46                         | n. g. |
| <b>Copo(1c)-1</b> | 50/50                 | 51/49              | 19                           | 36,3                 | 44                | 147            | 3,34                               | 7,81                         | 8,16  |

a) Monomerkonzentration im Lösungsmittel; b) GPC: DMAc/LiCl/H<sub>2</sub>O, PMMA-Standard; c) Elementaranalyse durchgeführt vom Mikroanalytischen Labor KOLBE, Mühlheim a. d. Ruhr; alle Proben wurden mittels Dialyse in Wasser aufgearbeitet

Die Ausbeuten betragen, unabhängig von der Zusammensetzung, ca. 50 %. Dies könnte daran liegen, dass die HEMA/ECPPA-Produktlösungen während der Aufarbeitung durch Einengung stark aufschäumten und somit Anteile an Produkt, zusammen mit dem entfernten Lösungsmittel, verloren gingen. Da die theoretische und praktisch bestimmte Zusammensetzung eng beieinander liegen, kann nicht davon ausgegangen werden, dass nach 5 Stunden Reaktionszeit noch große Anteile an unumgesetzten Monomer vorlagen. Die Molmassenbestimmung mittels GPC in DMAc ergab vergleichbare relative zahlenmittlere Molmassen für alle Copolymere unabhängig von der Zusammensetzung. Die Dispersität liegt, wie es bei der freien radikalischen Polymerisation zu erwarten ist, bei einem Wert > 2.

Der Phosphorgehalt der beiden mit Elementaranalyse untersuchten Proben Copo(1a)-1 und Copo(1c)-1 zeigen einen Anstieg des P-Gehaltes mit der Zunahme des ECPPA Anteils (10 zu 50 mol% im Polymer). Es wurde in beiden Fällen eine geringfügige Abweichung des berechneten zum gemessenen Phosphorgehalt festgestellt.

Die mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmte Zusammensetzung weicht nur geringfügig von der ursprünglich eingesetzten ab. Für die Berechnung der Zusammensetzung wird ein Fehler von ca. ± 3 % angenommen. Anhand des dargestellten Protonenspektrums von Copo(1c)-1 (s. Abbildung 42) wird die Berechnung der Zusammensetzung exemplarisch demonstriert.

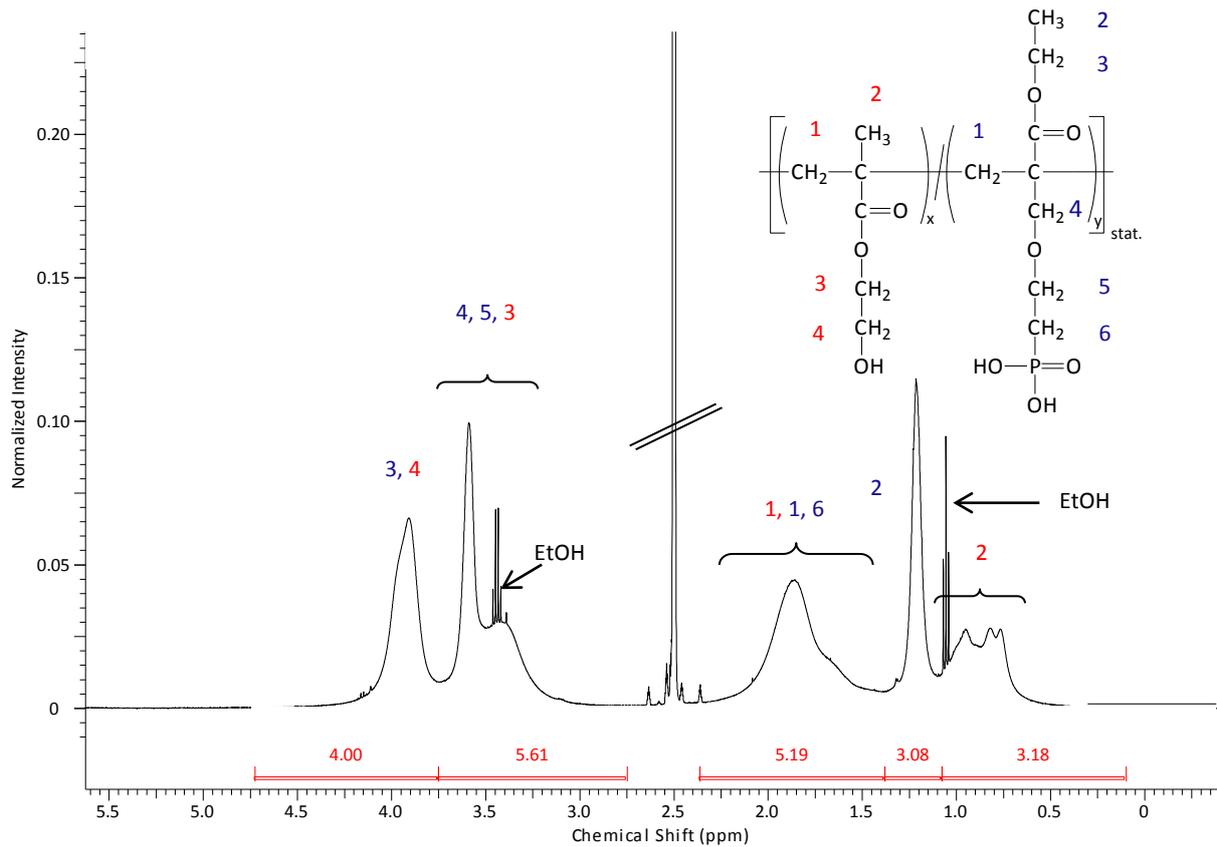


Abbildung 42:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Copo(1c)-1 in  $\text{DMSO-d}_6$ , angesäuert mit  $\text{TFA-d}$ .

Dem Spektrum kann entnommen werden, dass die Copolymerisation der beiden strukturell ähnlichen Comonomere zu einer starken Signalüberlagerung der HEMA- und der ECPPA-Signale führt. Somit wurde das Referenzsignal, bestehend aus den verhältnismäßig klar abtrennbaren Methylengruppen 3 und 4 der Seitenketten von HEMA und ECPPA, auf 4 Protonen ( $P$ ) referenziert. Nach der Integration ( $I$ ) beider Methylgruppen (3 und 2) sowie der verbleibenden Methylgruppen des Polymerrückgrats und der Seitenkette des ECPPA (1, 1, 6) können folgende Gleichungen aufgestellt werden:

$$\text{HEMA-Anteil} = \frac{(I_{1+1+6+2+2}) - (P_{1+2+6})}{P_{1+2}} \quad (60)$$

HEMA-Anteil bei Anwendung auf obiges Spektrum: 0,89.

$$\text{ECPPA-Anteil} = \frac{I_2}{P_2} \quad (61)$$

ECPPA-Anteil bei Anwendung auf obiges Spektrum: 1,02.

Aus den berechneten Werten des HEMA und des ECPPA Anteils werden anschließend Mittelwert und Reziproke gebildet, was zu einer Zusammensetzung von 51/49 mol% (HEMA/ECPPA) der Probe Copo(1c)-1 führt, was mit den ursprünglich eingesetzten 50/50 mol% gut übereinstimmt.

## 4.3.2.2 Kettengeregelte Copolymere von HEMA mit ECPPA (Copo(1)\_ME, Copo(1)\_NAC)

Zur Kettenregelung des Copolymersystems HEMA/ECPPA unterschiedlicher Zusammensetzungen kamen zwei verschiedene thiolhaltige Kettenregler (RSH) zum Einsatz, 2-Mercaptoethanol (ME) und N-Acetylcystein (NAC), deren Struktur in Abbildung 43 dargestellt ist.

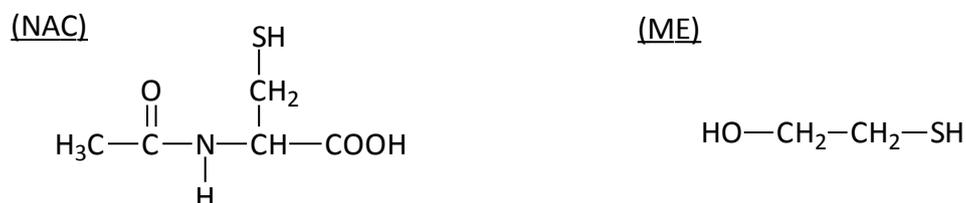


Abbildung 43: Wasserlösliche Kettenregler für freie radikalische Polymerisation: NAC (links) und ME (rechts).

Bei beiden handelt es sich um wasserlösliche Komponenten. Die Ergebnisse der Copolymerisationen sind in Tabelle 23 aufgelistet.

Tabelle 23: Ergebnisse kettengeregelter HEMA/ECPPA-Polymerisationen (Copo(1)\_ME- und Copo(1)\_NAC, 65 °C, 5 h in EtOH/H<sub>2</sub>O) sowie Molmassenbestimmung.

| Bezeichnung                   | Zusammensetzung |                    | Konz. <sup>a)</sup><br>(Ma%) | RSH <sup>b)</sup><br>mmol | Aus-<br>beute<br>(%) | GPC <sup>c)</sup> |                |                                |
|-------------------------------|-----------------|--------------------|------------------------------|---------------------------|----------------------|-------------------|----------------|--------------------------------|
|                               | Ansatz          | <sup>1</sup> H-NMR |                              |                           |                      | M <sub>n</sub>    | M <sub>w</sub> | M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> |
|                               | (mol%/mol%)     |                    | (kg/mol)                     |                           |                      |                   |                |                                |
| <b>Kettenregelung mit ME</b>  |                 |                    |                              |                           |                      |                   |                |                                |
| Copo(1a)_ME-1 <sup>†</sup>    | 90/10           | 92/8               | 15                           | 3                         | 57,8                 | 4,6               | 9,5            | 2,07                           |
| Copo(1a)_ME-2 <sup>†</sup>    | 90/10           | 88/12              | 15                           | 1,5                       | 98,7                 | 6,4               | 13             | 2,03                           |
| Copo(1a)_ME-3 <sup>†</sup>    | 90/10           | 94/6               | 15                           | 0,75                      | 83,3                 | 15                | 30             | 2,00                           |
| Copo(1a)_ME-4 <sup>†</sup>    | 90/10           | 95/5               | 15                           | 0,375                     | 51,7                 | 10                | 19             | 1,90                           |
| <i>Copo(1a)-1*</i>            | 90/10           | 89/11              | 14                           | 0                         | 55,2                 | 37                | 141            | 3,70                           |
| Copo(1b)_ME-1 <sup>†</sup>    | 70/30           | 68/32              | 16                           | 0,75                      | 82,4                 | 1,8               | 28             | 1,56                           |
| <i>Copo(1b)-1*</i>            | 70/30           | 70/30              | 16                           | 0                         | 41,7                 | 47                | 123            | 2,65                           |
| <b>Kettenregelung mit NAC</b> |                 |                    |                              |                           |                      |                   |                |                                |
| Copo(1a)_NAC-1                | 90/10           | 91/9               | 17                           | 0,75                      | 92,4                 | 14                | 41             | 2,92                           |
| Copo(1a)_NAC-2                | 90/10           | 86/14              | 17                           | 0,3                       | 80,5                 | 18,5              | 53             | 2,86                           |
| Copo(1a)_NAC-3                | 90/10           | 88/12              | 17                           | 0,15                      | 69,1                 | 23                | 72             | 3,13                           |
| <i>Copo(1a)-1*</i>            | 90/10           | 89/11              | 14                           | 0                         | 55,2                 | 37                | 141            | 3,70                           |
| Copo(1b)_NAC-1                | 70/30           | 68/32              | 17                           | 0,75                      | 95,2                 | 19                | 33             | 1,74                           |
| <i>Copo(1b)-1*</i>            | 70/30           | 70/30              | 16                           | 0                         | 41,7                 | 47                | 123            | 2,65                           |
| Copo(1c)_NAC-1                | 50/50           | 54/46              | 17                           | 0,75                      | 45,5                 | 10,5              | 62             | 5,90                           |
| <i>Copo(1c)-1*</i>            | 50/50           | 51/49              | 19                           | 0                         | 36,3                 | 44                | 147            | 3,34                           |

a) Monomerkonzentration im Lösungsmittel; b) Kettenregler-Konzentration bezogen auf Monomerkonzentration; c) GPC: DMAc/LiCl/H<sub>2</sub>O, PMMA-Standard; \*ungeregelte Proben, vgl. mit Tabelle 22; <sup>†</sup>) mittels Fällung in Diethylether aufgearbeitet, verbleibende Proben in Millipore Wasser dialysiert

Von der Kettenregelung mit z. B. Disulfiden und halogenhaltigen Komponenten wurde abgesehen, da sich die entstehenden Produkte u. a. für den Einsatz im biomedizinischen Bereich eignen sollen. Weiterhin kann die Zugabe von Dithioestern zu einer lebenden radikalischen Polymerisation führen, was ebenfalls nicht gewünscht war.

Sowohl ME als auch NAC bewirken eine „Verschmierung“ der Protonensignale im NMR-Spektrum, weswegen bei den kettengeregelten Copolymeren die Berechnung der Zusammensetzung zwar wie in Kapitel 4.3.2.1 erfolgt, jedoch ein größerer Fehler angenommen werden muss ( $\pm 5\%$ ). Weiterhin scheint der Zusatz eines Kettenreglers sich nicht negativ auf die Ausbeute auszuwirken. Zur Veranschaulichung der Effizienz beider Kettenregler wurden die jeweiligen Kettenübertragungskonstanten von ME und NAC auf HEMA/ECPPA-Copolymere der Zusammensetzung 90/10 mol% berechnet. Dazu wurde die Reglerkonzentration variiert und eine Auftragung von  $\frac{1}{P_n} - \frac{1}{P_{n,0}}$  gegen  $\frac{[RSH]}{[M]}$  (s. Gleichung 10) vorgenommen (s. Abbildung 44).

Die aus dem Anstieg ermittelte Kettenübertragungskonstante  $C_{\bar{u}}$  beträgt für die Copolymereserie HEMA/ECPPA (90/10 mol%) bei 65 °C in EtOH/H<sub>2</sub>O (1:1 vol/vol) 0,29 für ME und 0,31 für NAC. Beide Werte liegen nah beieinander, was auf einen vergleichbaren Erfolg bei der Übertragung auf die Comonomere hindeutet. Idealerweise sollte der  $C_{\bar{u}}$ -Wert  $\geq 1$  liegen, da dann davon ausgegangen werden kann, dass auch geringe Konzentrationen an Überträger hocheffektiv wirken [20]. Da hier keine Werte  $\geq 1$  ermittelt wurden, ist eine effiziente Transferwirkung bei der eingesetzten Konzentration beider Überträger nicht gegeben.

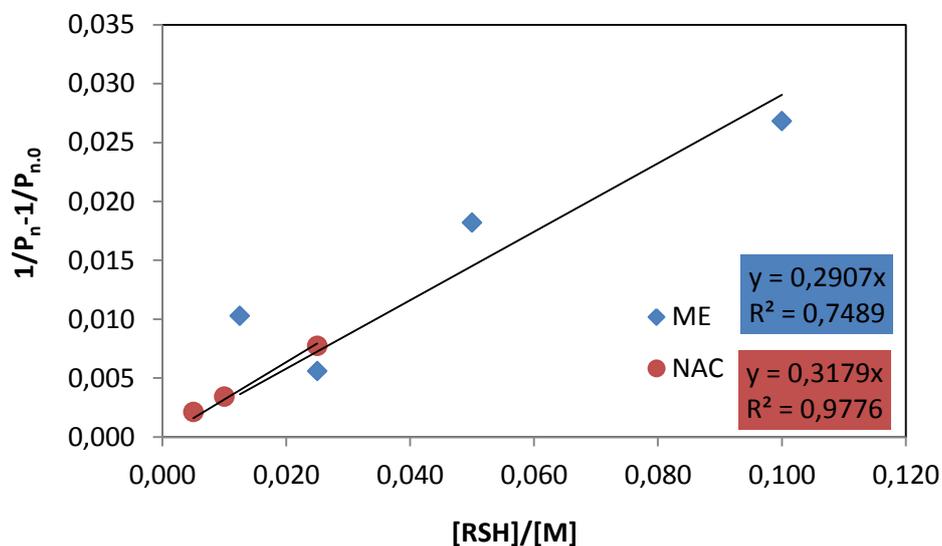


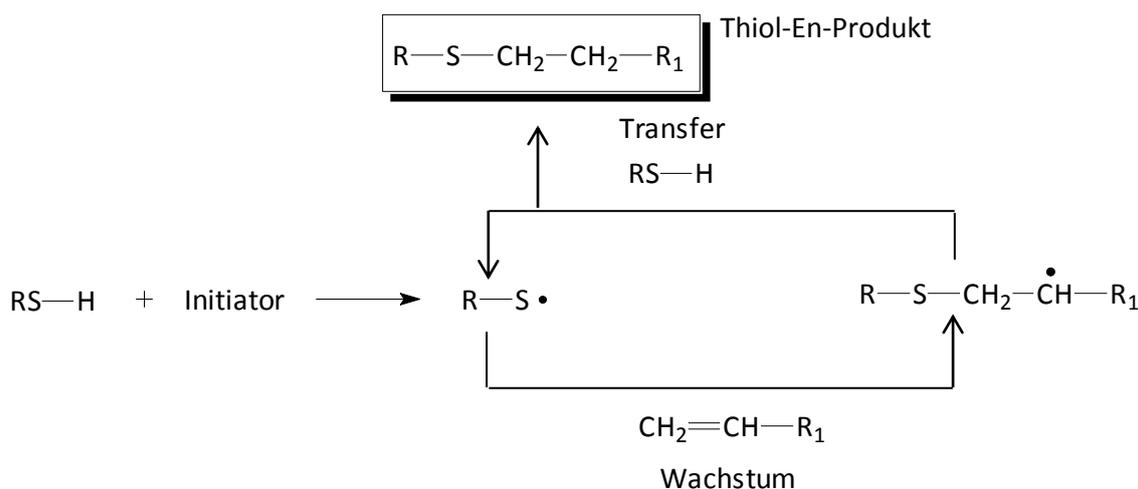
Abbildung 44: Grafische Bestimmung der Kettenübertragungskonstante von ME und NAC für das Copolymersystem HEMA/ECPPA (90/10 mol%).

Dies kann viele Ursachen haben, da die Übertragung stark von den eingesetzten Monomeren und den Reaktionsbedingungen abhängt. In einem System, welches wie im vorliegenden Fall in einem Lösungsmittelgemisch und nicht in Masse polymerisiert wurde, kann es zu vielfältigen Übertragungsreaktionen kommen, z. B. zwischen der wachsenden Kette und dem Monomer, zum Polymer und zu den beiden Lösungsmitteln sowie zum Initiator. Eine Molmassenerhöhung bei nicht geregelten Polymerisationen kann auf einer Reduzierung der Abbruchsreaktionen

durch Viskositätserhöhung der Lösung bei hohen Umsätzen basieren. Kettenreglermoleküle sind in der Lage, unabhängig von der Viskosität der Reaktionslösung „alternative“ Abbruchsreaktionen zu bewirken [210] und somit die Molmasse zu erniedrigen. Insgesamt kann Tabelle 23 entnommen werden, dass beide Kettenregler in Abhängigkeit ihrer Konzentration eine gewisse „Kontrolle“ über die Molmasse ausüben - wenn auch nicht über die Dispersität.

Tendenziell sinkt die zahlenmittlere Molmasse mit steigendem Kettenreglergehalt wie erwartet ab; einzig bei der Probe Copo(1a)\_ME-3 ist dieser Effekt nicht zu beobachten. Eine Übertragung auf das Polymer direkt ist möglich, allerdings ist das Vorhandensein möglicher Verzweigungen nicht mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie untersucht worden. Es ist ferner zu beachten, dass mit einer Initiatorkonzentration  $\geq$  Kettenreglerkonzentration vermehrt Übertragungen auf den Initiator stattfinden können. Eine mögliche Erklärung für die nur mäßige Effizienz der Kettenregler findet sich in der Reaktivität der Thiole selbst. Thiole reagieren bevorzugt mit nucleophilen Radikalen, womit die Kettenübertragungskontante von RSH auf beispielsweise Styren oder Vinylester höher ist, als auf Meth(acrylaten). Ferner spielen Radikalgröße, dessen Polarität und das eingesetzte Lösungsmittel eine größere Rolle, da gerade bei polar protischen Lösungsmitteln, wie Wasser und Alkoholen, die Möglichkeit besteht, dass durch einfache Protonenabstraktion eine Übertragung auf das Lösungsmittel erfolgt und eben nicht auf die Monomere [49]. ME ist weiterhin dafür bekannt, zur Endgruppenfunktionalisierung eingesetzt zu werden. Eine Bestimmung der Endgruppen mittels NMR-Spektroskopie wurde nicht vorgenommen [27].

Schlussendlich besteht bei der Reaktion zwischen einem Thiol und einer Vinylverbindung immer die Möglichkeit der „Thiol-En“-Klick-Reaktion. Es sind zwei Thiolreaktionen mit unterschiedlichen Mechanismen bekannt, wovon eine, die radikalische Variante, in Abbildung 45 dargestellt ist. Auf die nucleophile Thiol-Michael-Addition wird an dieser Stelle nicht genauer eingegangen.



**Abbildung 45:** Idealisiertes Reaktionsschema zur Bildung von Thiol-En-Produkten bei der kettengeregelten radikalischen Polymerisation (Schema in Anlehnung an [213]).

Beide Reaktionstypen bilden das gleiche Thiol-En-Produkt, wobei die radikalische Thiol-En-Reaktion über einen Stufenwachstumsmechanismus verläuft [211]. Dabei entsteht während der Reaktion ein Thiylradikal, welches nachfolgend mit der Doppelbindung (der Monomere) reagiert.

Das Radikaladdukt abstrahiert anschließend ein Proton von der thiolhaltigen Verbindung, woraufhin das Thiol-En-Produkt wie auch ein weiteres Thiylradikal gebildet wird. Bei einer idealen Thiol-En-Reaktion wechseln sich die Transfer- und Wachstumsschritte auf alternierend anmutende Weise ab [212 – 214].

Es konnte nicht nachgewiesen werden, ob die Thiol-En-Klick-Reaktion als Nebenreaktion bei der Kettenregelung der Copolymere stattfand, da durch die Aufarbeitung der Produktlösung mittels Dialyse die sehr niedermolekularen Strukturen, wie es die Thiol-En-Produkte zumeist darstellen, abgetrennt wurden. Die Kettenregelung der Copolymere mit ME wurde ausschließlich für das HEMA/ECPPA-System durchgeführt, da - unabhängig von den regelnden Eigenschaften - insbesondere die geruchsmäßige Belastung auch noch nach der Dialyse vorhanden war.

### 4.3.2.3 Copolymere von HEMA mit ECPPAE (Copo(2))

Die Erzeugung von Copolymeren des Typs HEMA/ECPPAE ließ sich in EtOH/H<sub>2</sub>O ebenfalls erfolgreich realisieren. Es wurden zahlreiche Versuche zu den Zusammensetzungen 90/10 sowie 50/50 mol% durchgeführt, da diese später als Ausgangsmaterial für die polymeranalogen Reaktionen mit IEMA dienen sollten. In Tabelle 24 sind die synthetisierten Proben aufgeführt. Es konnten mitunter hohe Ausbeute von nahe 90 % erzielt werden, allerdings kam es in seltenen Fällen vor, dass die Ausbeuten < 50 % ausfielen. Diese Diskrepanz lässt sich nicht über die Reaktionsbedingungen erklären, da diese für alle in Tabelle 24 dargestellten Versuche gleich gewählt wurden. Die Molmassenbestimmung erbrachte vergleichbare relative Molmassen mit einer relativ breiten Dispersität.

Die mittels GPC erzielten Werte erweisen sich als abhängig von der eingesetzten Monomer/Initiatorkonzentration, so dass sie gegebenenfalls darüber gesteuert werden können. Insbesondere die zahlenmittlere Molmasse nimmt bei einer Verringerung des Initiatorgehaltes von 0,75 mmol auf 0,3 mmol (bezogen auf die Monomerkonzentration), deutlich zu (vgl. Copo(2a)-I-1<sup>+</sup> und Copo(2a)-I-2<sup>+</sup> mit Copo(2a)-1). Im umgekehrten Fall lässt sich beobachten, dass bei einer Verdopplung des AIBN-Gehaltes nicht unmittelbar eine Erniedrigung der Molmasse auftrat. Da die Monomerkonzentration in Lösung bei den 90/10 mol% Zusammensetzungen gleich gehalten wurden, kann diese Entwicklung z. B. nicht mit Effekten des Lösungsmittelkäfigs erklärt werden. In der überwiegenden Anzahl der in Tabelle 24 dargestellten Versuche liegen die Ausgangs- und die durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmte Zusammensetzung nah beieinander. Es wird deutlich, dass bei diesem Copolymersystem HEMA anscheinend bevorzugt eingebaut wird, da der Anteil an HEMA (mol%) meist geringfügig höher erscheint als der des ECPPAE. Damit kann vermutet werden, dass HEMA eine höhere Reaktivität gegenüber dem ECPPAE besitzt.

Die Berechnung der Zusammensetzung ist beispielhaft an dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Copo(2c)-1, welcher mit einer Ausgangszusammensetzung von 50/50 mol% synthetisiert wurde, gezeigt.

Tabelle 24: Ergebnisse der HEMA/ECPPAE-Polymerisationen (Copo(2), 65 °C, 5 h in EtOH/H<sub>2</sub>O), Molmassenbestimmung und Elementaranalyse.

| Bezeichnung               | Zusammensetzung       |                    | Konz. <sup>a)</sup><br>(Ma%) | [M] <sub>0</sub> /<br>[I] <sub>0</sub> | Aus-<br>beute<br>(%) | GPC <sup>b)</sup> |                |                                    |
|---------------------------|-----------------------|--------------------|------------------------------|--|----------------------|-------------------|----------------|------------------------------------|
|                           | Ansatz<br>(mol%/mol%) | <sup>1</sup> H-NMR |                              |  |                      | M <sub>n</sub>    | M <sub>w</sub> | M <sub>w</sub> /<br>M <sub>n</sub> |
|                           |                       |                    |                              |  |                      | (kg/mol)          |                |                                    |
| Copo(2a)-1                | 90/10                 | 92/8               | 15                           | 40                                     | 82,8                 | 58                | 220            | 3,89                               |
| Copo(2a)-2                | 90/10                 | 93/7               | 15                           | 40                                     | 81,7                 | 79                | 258            | 3,24                               |
| Copo(2a)-3                | 90/10                 | 95/5               | 15                           | 40                                     | 72,9                 | 74                | 259            | 3,45                               |
| Copo(2a)-4                | 90/10                 | 91/9               | 15                           | 40                                     | 89,6                 | 77                | 251            | 3,26                               |
| Copo(2a)-I-1 <sup>+</sup> | 90/10                 | 92/8               | 15                           | 100                                    | 71,9                 | 93                | 271            | 2,91                               |
| Copo(2a)-I-2 <sup>+</sup> | 90/10                 | 89/11              | 15                           | 100                                    | 80,1                 | 107               | 310            | 2,91                               |
| Copo(2a)-I-3 <sup>*</sup> | 90/10                 | 91/9               | 15                           | 20                                     | 87,2                 | 66,5              | 237            | 3,55                               |
| Copo(2b)-1                | 70/30                 | 71/29              | 17                           | 40                                     | 57,9                 | 54                | 199            | 3,69                               |
| Copo(2c)-1                | 50/50                 | 53/47              | 20                           | 40                                     | 48,9                 | 36                | 177            | 4,43                               |
| Copo(2c)-2                | 50/50                 | 52/48              | 20                           | 40                                     | 69,1                 | 35                | 136            | 3,88                               |
| Copo(2c)-3                | 50/50                 | 55/45              | 20                           | 40                                     | 82,4                 | 38                | 161            | 4,23                               |
| Copo(2c)-4                | 50/50                 | 51/49              | 20                           | 40                                     | 65,7                 | 42                | 199            | 4,73                               |
| Copo(2c)-I-1 <sup>+</sup> | 50/50                 | 47/53              | 20                           | 100                                    | 42,7                 | 43                | 185            | 4,30                               |
| Copo(2c)-I-2 <sup>+</sup> | 50/50                 | 55/45              | 20                           | 100                                    | 42,1                 | 53                | 242            | 4,56                               |

a) Monomerkonzentration im Lösungsmittel; b) GPC: DMAc/LiCl/H<sub>2</sub>O, PMMA-Standard; c) Elementaranalyse durchgeführt vom Mikroanalytischen Labor KOLBE, Mühlheim a. d. Ruhr; <sup>+</sup> Initiator-Gehalt: 0,3 mmol; <sup>\*</sup> Initiator-Gehalt: 1,5 mmol; <sup>\*\*</sup> Phosphorgehalt für Copo(2a)-1: 1,81 Ma% (ber.), 2,01 Ma% (gem.); Phosphorgehalt für Copo(2c)-1: 7,41 Ma% (ber.), 7,38 Ma% (gem.); alle Proben wurden mittels Dialyse in Wasser aufgearbeitet

Es kann auch bei diesem Spektrum eine deutliche Signalüberlagerung von HEMA mit den ECPPAE-Signalen erkannt werden. Als Referenzsignal wurde die OH-Gruppe des HEMA verwendet, da diese als einzige deutlich von den anderen Signalen unterschieden werden konnte.

Die Berechnung der Zusammensetzung kann somit wie folgt vorgenommen werden:

$$\text{HEMA-Anteil} = \frac{I_5}{P_5} \quad (63)$$

HEMA-Anteil bei Anwendung auf nachfolgendem Spektrum: 1

$$\text{ECPPAE-Anteil} = \frac{(I_{2+2}) + P_2}{P_2} \quad (64)$$

ECPPAE-Anteil bei Anwendung auf nachfolgendem Spektrum: 0,99.

bzw.

$$\text{ECPPAE-Anteil (Überprüfung)} = \frac{(I_{3+3}) + P_3}{P_3} \quad (65)$$

ECPPA-Anteil (Überprüfung) bei Anwendung auf nachfolgendem Spektrum: 1.

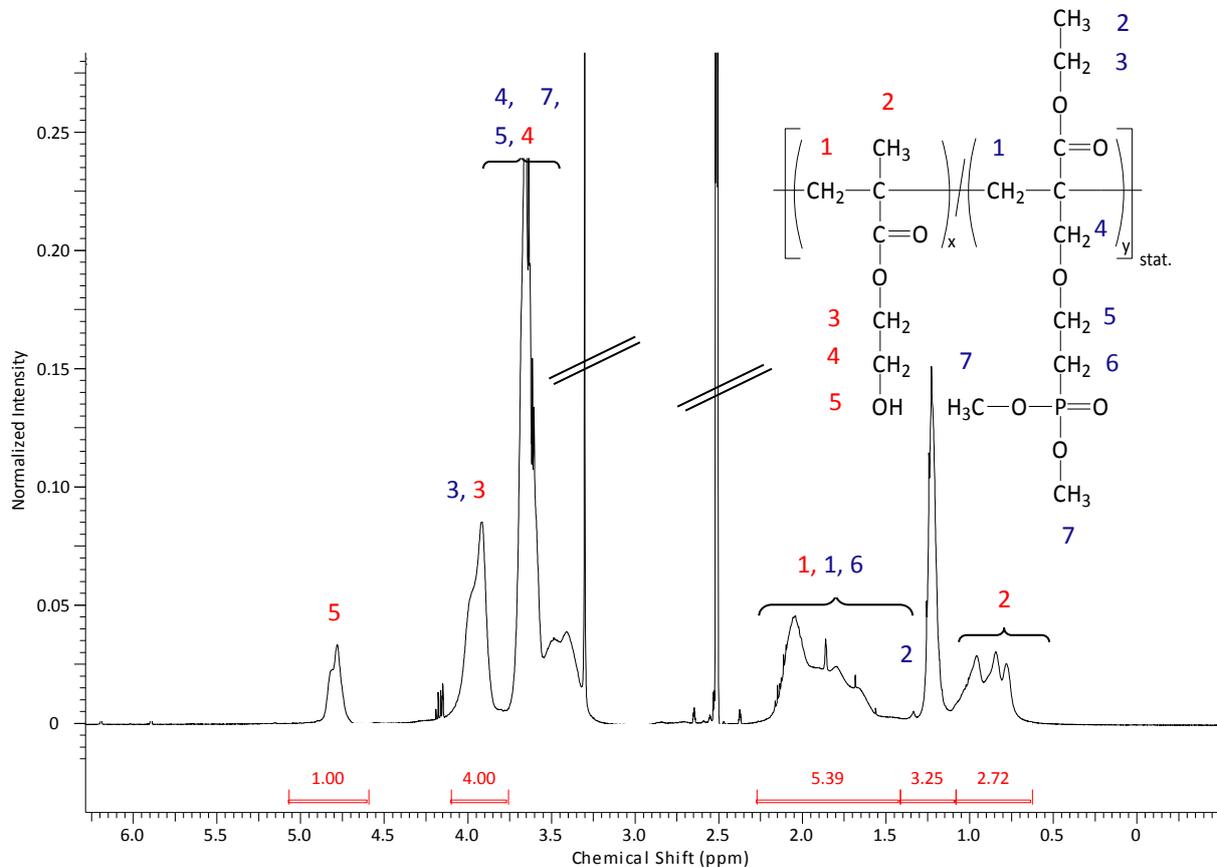


Abbildung 46:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Copo(2c)-1 in DMSO-d<sub>6</sub>.

Aus beiden errechneten Werten des ECPPAE Anteils wird der Mittelwert gebildet, welcher mit dem Ergebnis für den HEMA-Anteil addiert und anschließend dessen Reziproke gebildet wird. Dies führt zu einer Zusammensetzung von 53/47 mol% (HEMA/ECPPAE) der Probe Copo(2c)-1, welche mit einer Ausgangszusammensetzung von 50/50 mol% synthetisiert wurde. Da auch hier der Fehler der Berechnung bei  $\pm 3\%$  liegt, stimmen beide Ergebnisse in guter Näherung miteinander überein.

Bei dem Phosphorgehalt kommt es hingegen zu einer 10%igen Abweichung des errechneten zu dem durch Elementaranalyse bestimmten Wert für das Copo(2a)-1 (90/10 mol%). Die Abweichung zum höheren P-Gehalt lässt sich gegebenenfalls mit dem Messfehler der Methode oder durch Restwassergehalt im Copolymer erklären.

#### 4.3.2.4 Kettengeregelte Copolymere von HEMA mit ECPPAE (Copo(2)<sub>NAC</sub>)

Tabelle 25 gibt eine Übersicht über die Copolymere des Typs HEMA/ECPPAE, welche mit NAC kettengeregelt wurden. Die Kettenübertragungskonstante wurde für dieses Copolymersystem an der Zusammensetzung 50/50 mol% bestimmt. Für die 50/50 mol% Versuche ergab die Molmassenbestimmung nur geringfügige Unterschiede der zahlenmittleren bzw.

gewichtsmittleren Molmassen bei einem Gehalt von 0,75 bzw. 0,3 mmol an NAC (bezogen auf die Monomerkonzentration).

Tabelle 25: Ergebnisse kettengeregelter HEMA/ECPPAE-Polymerisationen ((Copo(2)\_NAC), 65 °C, 5 h in EtOH/H<sub>2</sub>O) sowie Molmassenbestimmung.

| Bezeichnung    | Zusammensetzung       |                    | Konz. <sup>a)</sup><br>(Ma%) | NAC <sup>b)</sup> | Aus-<br>beute<br>(%) | GPC <sup>c)</sup> |                |                                |
|----------------|-----------------------|--------------------|------------------------------|-------------------|----------------------|-------------------|----------------|--------------------------------|
|                | Ansatz<br>(mol%/mol%) | <sup>1</sup> H-NMR |                              | mmol              |                      | M <sub>n</sub>    | M <sub>w</sub> | M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> |
|                |                       |                    | (kg/mol)                     |                   |                      |                   |                |                                |
| Copo(2a)_NAC-1 | 90/10                 | 91/9               | 20                           | 0,3               | 77,4                 | 23                | 63             | 2,74                           |
| Copo(2a)-4*    | 90/10                 | 91/9               | 15                           | 0                 | 89,6                 | 77                | 251            | 3,26                           |
| Copo(2b)_NAC-1 | 70/30                 | 72/28              | 20                           | 0,3               | 66,6                 | 17                | 58             | 3,41                           |
| Copo(2b)-1*    | 70/30                 | 71/29              | 17                           | 0                 | 57,9                 | 54                | 199            | 3,69                           |
| Copo(2c)_NAC-1 | 50/50                 | 54/46              | 20                           | 0,75              | 60,5                 | 7,0               | 29             | 4,14                           |
| Copo(2c)_NAC-2 | 50/50                 | 51/49              | 20                           | 0,75              | 47,5                 | 4,0               | 13             | 3,25                           |
| Copo(2c)_NAC-3 | 50/50                 | 50/50              | 20                           | 0,3               | 82,2                 | 7,1               | 32             | 4,51                           |
| Copo(2c)_NAC-4 | 50/50                 | 60/40              | 20                           | 0,3               | 66,1                 | 9,4               | 38             | 4,04                           |
| Copo(2c)_NAC-5 | 50/50                 | 57/43              | 20                           | 0,3               | 51,4                 | 7,7               | 32             | 4,16                           |
| Copo(2c)_NAC-6 | 50/50                 | 57/43              | 20                           | 0,15              | 51,4                 | 12,7              | 68             | 5,35                           |
| Copo(2c)-2     | 50/50                 | 52/48              | 20                           | 0                 | 69,1                 | 35                | 136            | 3,88                           |

a) Monomerkonzentration im Lösungsmittel; b) Kettenregler-Konzentration bezogen auf Monomerkonzentration; c) GPC: DMAc/LiCl/H<sub>2</sub>O, PMMA-Standard; \*ungeregelte Proben, Vergleich mit Tabelle 24; alle Proben wurden mittels Dialyse in Wasser aufgearbeitet

Daher wurden bei der Auftragung von  $\frac{1}{P_n} - \frac{1}{P_{n,0}}$  über  $\frac{[NAC]}{[M]}$  die Mittelwerte der zahlenmittleren Molmassen für die jeweilige Reglerkonzentration genutzt. Wie in Abbildung 47 dargestellt, wird eine Kettenübertragungskonstante von 1,22 bei dem in EtOH/H<sub>2</sub>O bei 65 °C synthetisierten Copolymersystem HEMA/ECPPAE (50/50 mol%) erhalten.

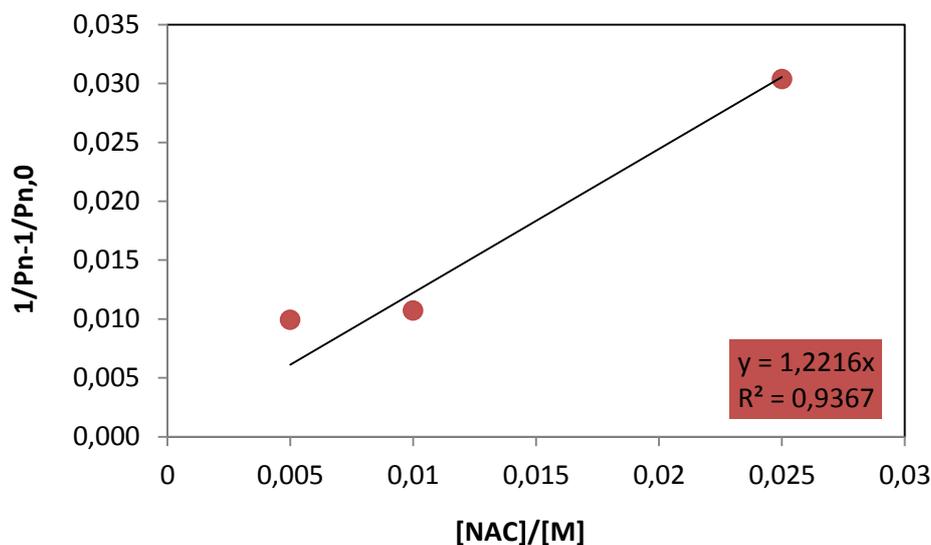


Abbildung 47: Grafische Bestimmung der Kettenübertragungskonstante von NAC für das Copolymersystem HEMA/ECPPAE (50/50 mol%).

Da dieser Wert  $> 1$  liegt, kann davon ausgegangen werden, dass der Transfer effizienter erfolgt, als es bei der HEMA/ECPPA-Serie der Fall war. Da bei beiden Copolymersystemen die gleichen Reaktionsbedingungen angewendet wurden, liegt der Unterschied in den Kettenübertragungskonstanten für das NAC vermutlich in der Struktur des ECPPA bzw. des ECPPAE begründet. Es ist aber auch denkbar, dass der hohe Gehalt an HEMA (90 mol%) innerhalb der HEMA/ECPPA Serie, von verglichen mit dem geringeren Anteil von 50 mol% bei den untersuchten HEMA/ECPPAE Copolymeren, zu der bedeutend höheren Effektivität des gleichen Kettenreglers führt, dies wurde jedoch in der vorliegenden Arbeit nicht weiter untersucht. Weiterhin kann keine Verringerung der Dispersitäten bei Verwendung des Kettenreglers beobachtet werden. Es ist jedoch bekannt, dass Thiole diesbezüglich Limitierungen aufweisen [27].

Ein Vergleich der theoretischen mit der praktisch durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmten Zusammensetzung ergab eine kontinuierliche Verschiebung zu höheren Anteilen an HEMA. Dies lässt vermuten, dass HEMA schneller bzw. bevorzugter in das Copolymer eingebaut wird, als das ECPPAE.

### *4.3.2.5 Zwischenzusammenfassung Copolymere von HEMA mit funktionalisierten Monomeren und deren kettengeregelte Analoga*

Die Copolymerisationen von HEMA mit dem ECPPA bzw. dem ECPPAE konnte erfolgreich in EtOH/H<sub>2</sub>O bei 65 °C durchgeführt werden. Es konnten zumeist Ausbeuten über 50 % erzielt werden. Niedrige Ausbeuten sind weniger als Hinweis auf eine unvollständige Umsetzung anzusehen, sondern vielmehr durch Überführungsverluste während der Aufarbeitung entstanden, da die phosphonathaltigen Produktlösungen während Einengung derselbigen zu einer starken Schaumbildung neigten. Die Berechnung der Copolymerzusammensetzungen ergab eine gute Näherung der theoretischen mit den praktisch bestimmten Zusammenfassungen (Fehler der Berechnung:  $\pm 2\text{-}3\%$ ). Ebenso ergab die Ermittlung des Phosphorgehaltes mittels Elementaranalyse vergleichbare Ergebnisse zu den berechneten Werten. Die Molmassen der synthetisierten Proben ließen sich mittels GPC bestimmen. Die Dispersitäten liegen im Allgemeinen  $> 2$ , wie es bei der Anwendung der freien radikalischen Polymerisation vorauszusehen war.

Die Kettenregelung unter Einsatz von ME bzw. NAC für die Systeme HEMA/ECPPA und HEMA/ECPPAE konnte realisiert werden. In allen Fällen konnte (mit variierendem Erfolg) die Molmasse kontrolliert werden. Tendenziell konnte mit steigendem Gehalt an Kettenregler eine Verringerung der Molmasse beobachtet werden, was die Funktion der thiolhaltigen Verbindungen bestätigt. Die Bestimmung der Kettenübertragungskonstanten von ME und NAC in der Polymerisation von HEMA/ECPPA der Zusammensetzung 90/10 mol% ergab Werte  $< 1$ . Dies deutet auf eine wenig effiziente Kettenregelung hin und lässt sich vermutlich mit einer Vielzahl von anderen Transferreaktionen, insbesondere zum Lösungsmittel, gegebenenfalls auch zum Initiator, erklären. Eine Übertragung zum Polymer konnte nicht ausgeschlossen werden, da diesbezüglich keine Untersuchungen angestellt wurden. Für die Kettenregelung mit NAC bei dem HEMA/ECPPAE-System (50/50 mol%) konnte ein Wert  $> 1$  für die Kettenübertragungskonstante

bestimmt werden. Dies deutet auf eine höhere Effektivität des Reglers, auch bei geringen Konzentrationen, hin. Nebenreaktionen wie sie die Thiol-En-Klick-Reaktion hervorrufen, könnten ebenfalls aufgetreten sein, allerdings wurden niedermolekulare Strukturen < 1 kg/mol, wie sie bei dieser Reaktion entstehen, bereits während der Aufarbeitung (Dialyse) abgetrennt.

### 4.3.3 Copolymere von Acrylsäure mit funktionalisierten Monomeren

#### 4.3.3.1 Copolymer von Acrylsäure mit ECPPA (Copo(3))

Aus der Reihe der AA-Copolymere mit Phosphonsäurederivaten wurde nur ein Copolymer des Typs AA/ECPPA hergestellt, welcher in Tabelle 26 dargestellt ist.

Tabelle 26: Ergebnisse der AA/ECPPA-Polymerisation ((Copo(3c)-1), 65 °C, 5 h in EtOH/H<sub>2</sub>O) sowie Molmassenbestimmung.

| Bezeichnung       | Zusammensetzung       |                    | Konz. <sup>a)</sup><br>(Ma%) | Ausbeute<br>(%) | GPC <sup>b)</sup> |                |                                | Phosphorgehalt |       |
|-------------------|-----------------------|--------------------|------------------------------|-----------------|-------------------|----------------|--------------------------------|----------------|-------|
|                   | Ansatz<br>(mol%/mol%) | <sup>1</sup> H-NMR |                              |                 | M <sub>n</sub>    | M <sub>w</sub> | M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> | ber.           | gem.  |
|                   |                       |                    |                              |                 | (kg/mol)          |                |                                | (Ma%)          |       |
| <b>Copo(3c)-1</b> | 50/50                 | 53/47              | 16                           | 49,7            | 8,4               | 77             | 9,33                           | 9,71           | n. g. |

a) Monomerkonzentration im Lösungsmittel; b) GPC: NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, PAA-Na-Salz-Standard; Probe mittels Dialyse in Wasser aufgearbeitet

Die mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmte Zusammensetzung lässt sich in guter Näherung mit der theoretisch eingesetzten (50/50 mol%) vergleichen. Die Berechnung der Zusammensetzung wird in Kapitel 4.3.3.2 näher beschrieben. Die Molmassenbestimmung mittels GPC ergab eine relative zahlenmittlere Molmasse unter 10 kg/mol und eine sehr breite Dispersität. Polyacrylsäure-Systeme neigen in Abhängigkeit von der Ionenstärke und des pH-Wertes einer wässrigen Lösung zur Aggregation [215]. Die Bildung von Aggregaten kann auch mit den optimierten Bedingungen, welche für die GPC Analytik zur Anwendung kam, nicht ausgeschlossen werden und somit ein Grund für die breite Dispersität sein.

#### 4.3.3.2 Kettengeregelte Copolymere von Acrylsäure mit ECPPA (Copo(3)\_NAC)

Die Kettenregelung der Copolymere von AA mit ECPPAE konnte erfolgreich durchgeführt werden. Von diesem System wurden nur zwei verschiedene Copolymerzusammensetzungen realisiert, welche in Tabelle 27 aufgelistet sind.

Die Kettenregelung hat kaum Einfluss auf die zahlenmittleren Molmassen, wie der Vergleich mit der unregulierten Probe Copo(3c)-1 ergibt. Die allgemeine Verringerung der Dispersität könnte zumindest teilweise auch mit der geringeren Konzentration der Monomere in Lösung einhergehen. Es ist jedoch anzunehmen, dass die Zugabe des NAC zu der Molmassenerniedrigung führt. So konnten bei gleichbleibendem Gehalt an Kettenregler vergleichbare Molmassen, unabhängig von der Zusammensetzung des Copolymers, erzeugt werden. Aus dem Protonenspektrum in Abbildung 48 kann entnommen werden, dass es nicht

nur, wie zu erwarten, zu einer Signalüberlagerung kommt, sondern, dass sich während der Copolymerisation auch geringe Anteile an DiAA bilden (5 und 6).

Tabelle 27: Ergebnisse kettengeregelter AA/ECPPA-Polymerisationen ((Copo(3)<sub>NAC</sub>), 65 °C, 5 h in EtOH/H<sub>2</sub>O) sowie Molmassenbestimmung.

| Bezeichnung                | Zusammensetzung       |                    | Konz. <sup>a)</sup><br>(Ma%) | NAC <sup>b)</sup><br>mmol | Aus-<br>beute<br>(%) | GPC <sup>c)</sup> |                |                                |
|----------------------------|-----------------------|--------------------|------------------------------|---------------------------|----------------------|-------------------|----------------|--------------------------------|
|                            | Ansatz<br>(mol%/mol%) | <sup>1</sup> H-NMR |                              |                           |                      | M <sub>n</sub>    | M <sub>w</sub> | M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> |
|                            |                       |                    |                              |                           |                      |                   |                |                                |
| Copo(3b) <sub>NAC</sub> -1 | 70/30                 | 70/30              | 10                           | 0,3                       | 74,1                 | 6,0               | 32             | 5,24                           |
| Copo(3c) <sub>NAC</sub> -1 | 50/50                 | **                 | 10                           | 0,3                       | 27,1                 | 6,7               | 21             | 3,11                           |
| Copo(3c)-1*                | 50/50                 | 53/47              | 16                           | 0                         | 49,7                 | 8,4               | 77             | 9,33                           |

a) Monomerkonzentration im Lösungsmittel; b) Kettenregler-Konzentration bezogen auf Monomerkonzentration; c) GPC: NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, PAA-Na-Salz-Standard; \* unregelmäßige Probe, Vergleich mit Tabelle 26; \*\* Zusammensetzung n. b.; alle Proben wurden mittels Dialyse in Wasser aufgearbeitet

Die Methylgruppe des ECPPA wurde als Referenzsignal verwendet. Diese wird von dem sehr stark ausgeprägten Ethanol-Signal (aus der Dialyselösung) überlagert und ist von diesem nicht klar abtrennbar.

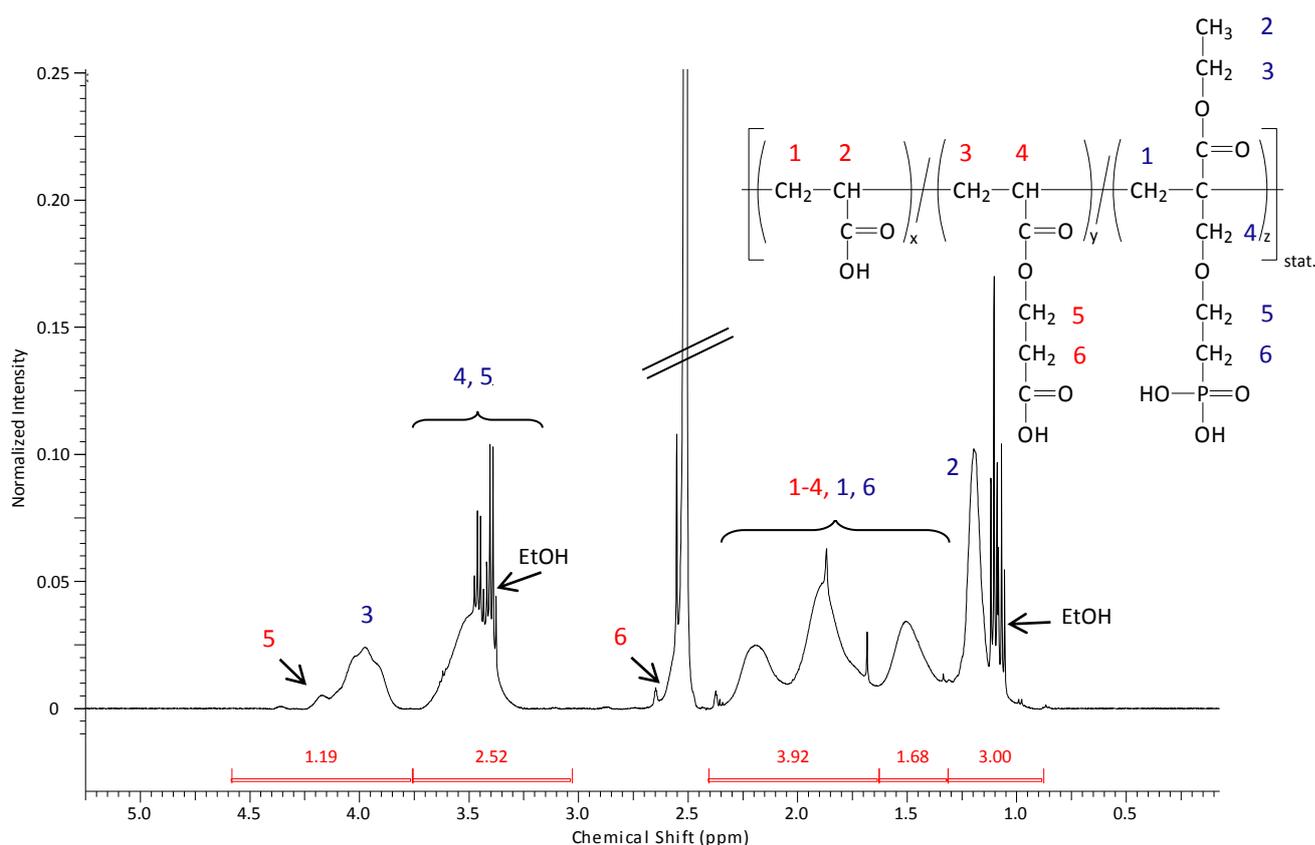


Abbildung 48: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Copo(3b)<sub>NAC</sub>-1 in DMSO-d<sub>6</sub>, angesäuert mit TFA-d.

Somit vergrößert sich die Unsicherheit bei der Berechnung der Zusammensetzung auf ± 10 %. Die Berechnung der Zusammensetzung erfolgt demzufolge nach:

$$\text{AA-Anteil} = \frac{(I_{1+2+3+4+1+6+2}) - P_{1+2+6} \cdot \text{ECPPA Anteil}}{P_{1+2}} \quad (66)$$

AA-Anteil bei Anwendung auf obiges Spektrum: 1,42

$$\text{ECPPA-Anteil} = \frac{I_{5+3+4+5}}{P_{3+4+5}} \quad (67)$$

ECPPA-Anteil bei Anwendung auf obiges Spektrum: 0,62.

Von dem erhaltenen Wert für den AA-Anteil wird das Reziproke gebildet. Es konnte eine Zusammensetzung von 70/30 mol% bestimmt werden. Zu beachten ist hierbei der verhältnismäßig große Fehler von  $\pm 10\%$ , so dass nicht davon ausgegangen werden kann, dass das 70/30 Verhältnis genau erreicht werden konnte. Aufgrund starker Signalüberlagerungen mit dem Lösungsmittel Ethanol konnte für den Versuch Copo(3c)\_NAC-1 die Bestimmung der Zusammensetzung nicht durchgeführt werden.

#### 4.3.3.3 Copolymere von Acrylsäure mit ECPPAE (Copo(4))

Die Polymerisation von AA mit ECPPAE wurde ebenfalls erfolgreich durchgeführt.

**Tabelle 28: Ergebnisse der AA/ECPPAE-Polymerisationen (Copo(4), 65 °C, 5 h in EtOH/H<sub>2</sub>O), Molmassenbestimmung und Elementaranalyse.**

| Bezeichnung       | Zusammensetzung       |                    | Konz. <sup>a)</sup><br>(Ma%) | Ausbeute<br>(%) | GPC <sup>b)</sup> |                |                                | Phosphorgehalt <sup>c)</sup> |       |
|-------------------|-----------------------|--------------------|------------------------------|-----------------|-------------------|----------------|--------------------------------|------------------------------|-------|
|                   | Ansatz<br>(mol%/mol%) | <sup>1</sup> H-NMR |                              |                 | M <sub>n</sub>    | M <sub>w</sub> | M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> | ber.                         | gem.  |
|                   |                       |                    |                              |                 | (kg/mol)          |                | (Ma%)                          | (Ma%)                        |       |
| <b>Copo(4a)-1</b> | 90/10                 | 70/30              | 10                           | 66,6            | 14                | 123            | 9,28                           | 7,14                         | n. g. |
| <b>Copo(4b)-1</b> | 70/30                 | 63/37              | 13                           | 56,3            | 7,8               | 86             | 11,02                          | 7,97                         | n. g. |
| <b>Copo(4b)-2</b> | 70/30                 | 65/35              | 13                           | 82,3            | 41                | 278            | 6,78                           | 7,75                         | n. g. |
| <b>Copo(4b)-3</b> | 70/30                 | 65/35              | 13                           | 73,2            | 24                | 170            | 7,08                           | 7,75                         | n. g. |
| <b>Copo(4c)-1</b> | 50/50                 | 53/47              | 18                           | 46,9            | 7,2               | 88             | 12,25                          | 9,01                         | 9,30  |
| <b>Copo(4c)-2</b> | 50/50                 | 60/40              | 18                           | 82,7            | 5,7               | 80             | 14,03                          | 8,28                         | n. g. |
| <b>Copo(4c)-3</b> | 50/50                 | 57/43              | 18                           | 93,7            | 3,6               | 58             | 16,11                          | 7,52                         | n. g. |

a) Monomerkonzentration im Lösungsmittel; b) GPC: NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>\*H<sub>2</sub>O, PAA-Na-Salz-Standard; c) Elementaranalyse durchgeführt vom Mikroanalytischen Labor KOLBE, Mülheim a. d. Ruhr; alle Proben wurden mittels Dialyse in Wasser aufgearbeitet

In Tabelle 28 sind ausgewählte Synthesen, die dazugehörigen Ergebnisse der Molmassenbestimmung und der Phosphorgehalt aufgeführt. Die berechnete und experimentell gefundene Zusammensetzung nach der Polymerisation sind im Rahmen der Abweichung und der auftretenden Nebenreaktionen der AA weitestgehend vergleichbar. Allerdings ist die praktisch bestimmte Zusammensetzung teilweise zu höheren Anteilen der AA verschoben. Es könnte vermutet werden, dass AA das deutlich reaktivere Comonomer darstellt. Ferner kann dem

Spektrum in Abbildung 49 entnommen werden, dass nur sehr geringe Mengen an Diacrylsäure entstanden sind, welche vernachlässigt werden können. Dies konnte für alle in Tabelle 28 aufgeführten 50/50 mol% Versuche bestätigt werden. Bei den Copolymerisationen mit einem hohen Anteil an AA (> 70 mol%) kann hingegen ein verringerter Einbau der AA beobachtet werden. Da die unten aufgeführten Gleichungen nicht zwischen Acryl- und DiAA unterscheiden, ist es wahrscheinlich, dass vermehrt Polydiacrylsäure gebildet wurde. Somit stand die eigentliche AA der Reaktion nicht mehr zur Verfügung und konnte nur zu bedeutend geringeren Anteilen (s. Copo(4a)-1) in das Copolymer eingebaut werden. Möglicherweise hätte dieser Nebenreaktion mit einer großen Verdünnung der Reaktionslösung entgegengewirkt werden können [15]. Die Methylgruppe des ECPPAE wurde als Referenzsignal mit 3 Protonen (2,99) festgelegt.

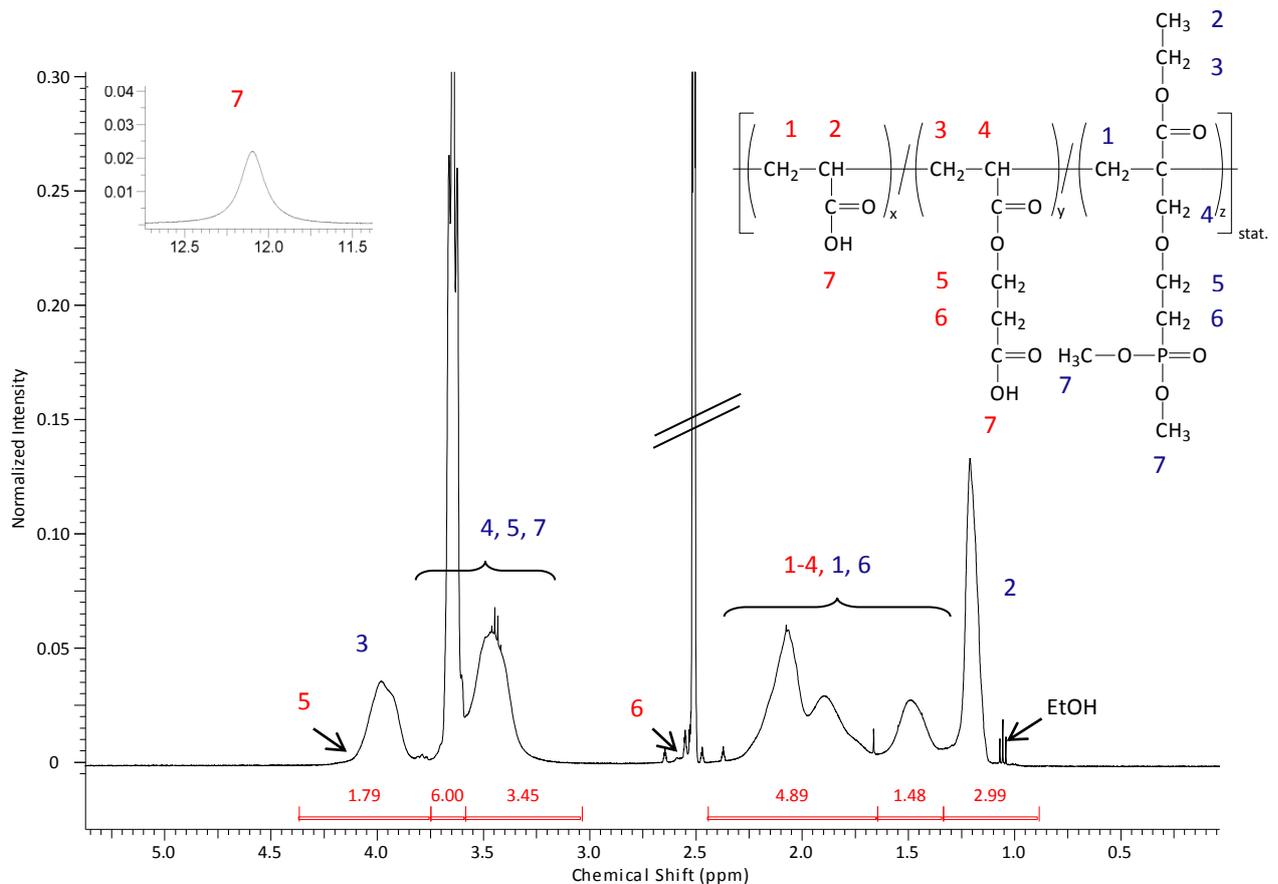


Abbildung 49:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Copo(4c)-1 in  $\text{DMSO-d}_6$ , angesäuert mit TFA-d.

Die Berechnung der Zusammensetzung erfolgt anhand der Gleichungen 68-69:

$$\text{AA-Anteil} = \frac{(I_{1+2+3+4+1+6+2}) - P_{1+2+6} \cdot \text{ECPPAE Anteil}}{P_{1+2}} \quad (68)$$

AA-Anteil bei Anwendung auf obiges Spektrum: 0,93

$$\text{ECPPAE-Anteil} = \frac{I_{5+3+4+5+7}}{P_{2+3+4+5+7}} \quad (69)$$

ECPPAE-Anteil bei Anwendung auf obiges Spektrum: 0,94.

Aus der Summe beider Anteile wird das Reziproke gebildet, was zu einem Ergebnis von 53/47 mol% (AA/ECPPAE) für das Copo(4c)-1 führt, dessen Ausgangszusammensetzung 50/50 mol% betrug. Der Fehler dieser Berechnung liegt bei  $\pm 2\%$ .

Weiterhin konnten überwiegend befriedigende Ausbeuten von durchschnittlich 70 % erzielt werden. Die Molmassenbestimmung ergaben z. T. höhere zahlenmittlere Molmassen von beispielsweise 41 kg/mol (Copo(4b)-2) aber auch niedrigere Molmassen von 3,6 kg/mol ( $M_n$  von Copo(4c)-3). Es ist möglich, dass die Molmassenerhöhung durch den höheren Gehalt von AA bzw. der vermehrten DiAA-Bildung zu Stande kommt. Auffällig ist weiterhin, dass die Dispersitäten durchweg sehr breit erscheinen, was vermutlich sowohl an der Natur des Synthesevorgangs liegt, aber wahrscheinlich auch in der Methode der GPC, z. B. der Eluentenauswahl selbst. Vom kinetischen Standpunkt aus, sind die Abbruchraten bei der freien radikalischen Polymerisation bedeutend höher, als die Initiation, was zu Beginn der Reaktion zur Bildung hochmolekularer Ketten führt und bei hohen Umsätzen (deutlich geringere Monomerkonzentration vorhanden) zu kürzeren Ketten. Dies führt unweigerlich zu den schon beschriebenen, breiten Dispersitäten.

#### 4.3.3.4 Kettengeregelte Copolymere von Acrylsäure mit ECPPAE (Copo(4)<sub>NAC</sub>)

Kettengeregelte Copolymere des Typs AA/ECPPAE konnten erfolgreich mit NAC, wie in Tabelle 29 aufgeführt, synthetisiert und kettengeregelt werden.

**Tabelle 29: Ergebnisse kettengeregelter AA/ECPPAE-Polymerisationen ((Copo(4)<sub>NAC</sub>), 65 °C, 5 h in EtOH/H<sub>2</sub>O) sowie Molmassenbestimmung.**

| Bezeichnung                     | Zusammensetzung |                    | Konz. <sup>a)</sup><br>(Ma%) | NAC <sup>b)</sup><br>mmol | Aus-<br>beute<br>(%) | GPC <sup>c)</sup> |       |           |
|---------------------------------|-----------------|--------------------|------------------------------|---------------------------|----------------------|-------------------|-------|-----------|
|                                 | Ansatz          | <sup>1</sup> H-NMR |                              |                           |                      | $M_n$             | $M_w$ | $M_w/M_n$ |
|                                 | (mol%/mol%)     |                    | (kg/mol)                     |                           |                      |                   |       |           |
| <b>Copo(4a)<sub>NAC</sub>-1</b> | 90/10           | 74/26              | 17                           | 0,3                       | 77,7                 | 7,6               | 30    | 3,94      |
| <b>Copo(4a)-1*</b>              | 90/10           | 70/30              | 10                           | 0                         | 66,6                 | 14                | 123   | 9,28      |
| <b>Copo(4b)<sub>NAC</sub>-1</b> | 70/30           | 72/28              | 17                           | 0,3                       | 68,0                 | 2,7               | 11    | 4,07      |
| <b>Copo(4b)-3*</b>              | 70/30           | 65/35              | 13                           | 0                         | 73,2                 | 24                | 170   | 7,08      |
| <b>Copo(4c)<sub>NAC</sub>-1</b> | 50/50           | 53/47              | 17                           | 0,3                       | 48,6                 | 2,3               | 16    | 6,96      |
| <b>Copo(4c)<sub>NAC</sub>-2</b> | 50/50           | 55/45              | 17                           | 0,3                       | 51,6                 | 2,1               | 14,5  | 6,90      |
| <b>Copo(4c)<sub>NAC</sub>-3</b> | 50/50           | 55/45              | 17                           | 0,3                       | 71,7                 | 3,1               | 23    | 7,42      |
| <b>Copo(4c)-2*</b>              | 50/50           | 60/40              | 18                           | 0                         | 82,7                 | 5,7               | 80    | 14,03     |

a) Monomerkonzentration im Lösungsmittel; b) Kettenregler-Konzentration bezogen auf Monomerkonzentration; c) GPC: NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>\*H<sub>2</sub>O, PAA-Na-Salz-Standard; \*ungeregelte Proben, Vergleich mit Tabelle 28; alle Proben wurden mittels Dialyse in Wasser aufgearbeitet

Es ist ersichtlich, dass auch bei dieser Serie Copolymere mit einem hohen AA-Anteil (> 70 mol%) nicht realisiert werden konnten. Die Berechnung der tatsächlichen Copolymerzusammensetzung von Copo(4a)<sub>NAC</sub>-1 führt zu 18 % Abweichung von der gewünschten Zusammensetzung. Da dieses Verhalten auch bei der ungeregelten Probe Copo(4a)-1 beobachtet werden konnte, ist die vermehrte Bildung von Polydiacrylsäure, aufgrund der hohen lokalen AA-Konzentration, für diese Ergebnisse ausschlaggebend. Unterschiede in der Monomerkonzentration (in Lösung) von

10 bzw. 17 Ma% führen ebenfalls nicht zu Zusammensetzungen, welche näher an den theoretisch eingesetzten liegen. Die Copolymere mit einem geringeren Anteil an AA ( $\leq 70$  mol%) weisen Zusammensetzungen auf, welche zu höheren Anteilen an AA verschoben sind. Dies lässt sich mit der höheren Reaktivität der AA im Vergleich mit dem ECPPAE erklären.

Die gewichtsmittleren Molmassen konnten über die Kettenregelung kontrolliert werden und erscheinen deutlich geringer als die unregulierten Vergleichsproben. Da ein tendenzieller Anstieg des  $M_w$  mit höheren Anteilen von AA im Copolymer zu sehen ist, kann vermutet werden, dass das Acetylcysteinradikal eine wenigstens geringfügig niedrigere Reaktivität aufweist, als das AA-Radikal und somit die Effektivität der Regelung bei hohen AA-Konzentrationen eingeschränkt wird. Abschließend lässt sich hervorheben, dass die Dispersitäten nach der Regelung deutlich schmaler ausfallen.

#### 4.3.3.5 Copolymere von Acrylsäure mit DMPPA (Copo(5))

Die Synthesen des Copolymersystems AA/DMPPA sind in Tabelle 30 aufgelistet. Es wurde im Rahmen dieser Synthesen nur ein Wiederholversuch durchgeführt (s. Copo(5a)-2).

**Tabelle 30: Ergebnisse der AA/DMPPA-Polymerisationen (Copo(5), 65 °C, 5 h in EtOH/H<sub>2</sub>O), Molmassenbestimmung und Elementaranalyse.**

| Bezeichnung       | Zusammensetzung       |                    | Konz. <sup>a)</sup><br>(Ma%) | Ausbeute<br>(%) | GPC <sup>b)</sup> |       |           | Phosphorgehalt |       |
|-------------------|-----------------------|--------------------|------------------------------|-----------------|-------------------|-------|-----------|----------------|-------|
|                   | Ansatz<br>(mol%/mol%) | <sup>1</sup> H-NMR |                              |                 | $M_n$             | $M_w$ | $M_w/M_n$ | ber.           | gem.  |
|                   |                       |                    |                              |                 |                   |       |           |                |       |
| <b>Copo(5a)-1</b> | 90/10                 | 85/15              | 9                            | 94,3            | 14,5              | 110   | 7,58      | 5,22           | n. g. |
| <b>Copo(5a)-2</b> | 90/10                 | 91/9               | 9                            | 72,1            | 15                | 83    | 5,53      | 3,30           | n. g. |
| <b>Copo(5b)-1</b> | 70/30                 | 67/33              | 12                           | 60,4            | 19,5              | 119   | 6,10      | 8,70           | n. g. |
| <b>Copo(5c)-1</b> | 50/50                 | 45/55              | 15                           | 41,5            | 19                | 131   | 6,89      | 11,52          | n. g. |

a) Monomerkonzentration im Lösungsmittel; b) GPC: NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>\*H<sub>2</sub>O, PAA-Na-Salz-Standard; alle Proben wurden mittels Dialyse in Wasser aufgearbeitet

Bei der Ermittlung der Zusammensetzung wurden die Protonenspektren genutzt. Da bei den AA/DMPPA Versuchen sehr viel DiAA entstand, und ebenso bei den 50/50 mol% Copolymerisationen, wurde zunächst die Methylengruppe (5) der Polydiacrylsäure als Referenzsignal genutzt. Durch den direkten Einbezug der Polydiacrylsäure-Signale, lässt sich eine deutlich genauere Zusammensetzung berechnen:

$$\text{DiAA-Anteil (a)} = \frac{I_5}{P_5} \quad (70)$$

$$\text{AA-Anteil* (b)} = I_{2+4} - \text{DiAA-Anteil} \quad (71)$$

\* plus „verlorenes“ Proton aus Carboxylfunktion der AA im gebildeten Dimer

$$\text{DMPPA-Anteil (c)} = \frac{I_{3+4}}{P_{3+4}} \quad (72)$$

$$\rightarrow \text{tatsächlicher AA-Anteil} = \frac{a+b}{a+b+c} \quad (73)$$

$$\rightarrow \text{tatsächlicher DMPPA-Anteil} = \frac{c}{a+b+c} \quad (74)$$

Das Ergebnis aus den Gleichungen 73 und 74 ergibt die tatsächlichen Comonomer-Anteile in Prozent, welche für das in Abbildung 50 gezeigte Copolymer 91/9 mol% (AA/DMPPA) beträgt. Die praktisch bestimmte Zusammensetzung stimmt mit der theoretisch eingesetzten in diesem Fall sehr gut überein. Die Abweichung zu geringeren AA-Anteilen, wie sie für die anderen Versuche in Tabelle 30 dargestellt ist, liegt vermutlich nicht an einer hohen Reaktivität des DMPPA im Vergleich mit der AA, sondern vielmehr in der Ungenauigkeit der Berechnung der Zusammensetzung.

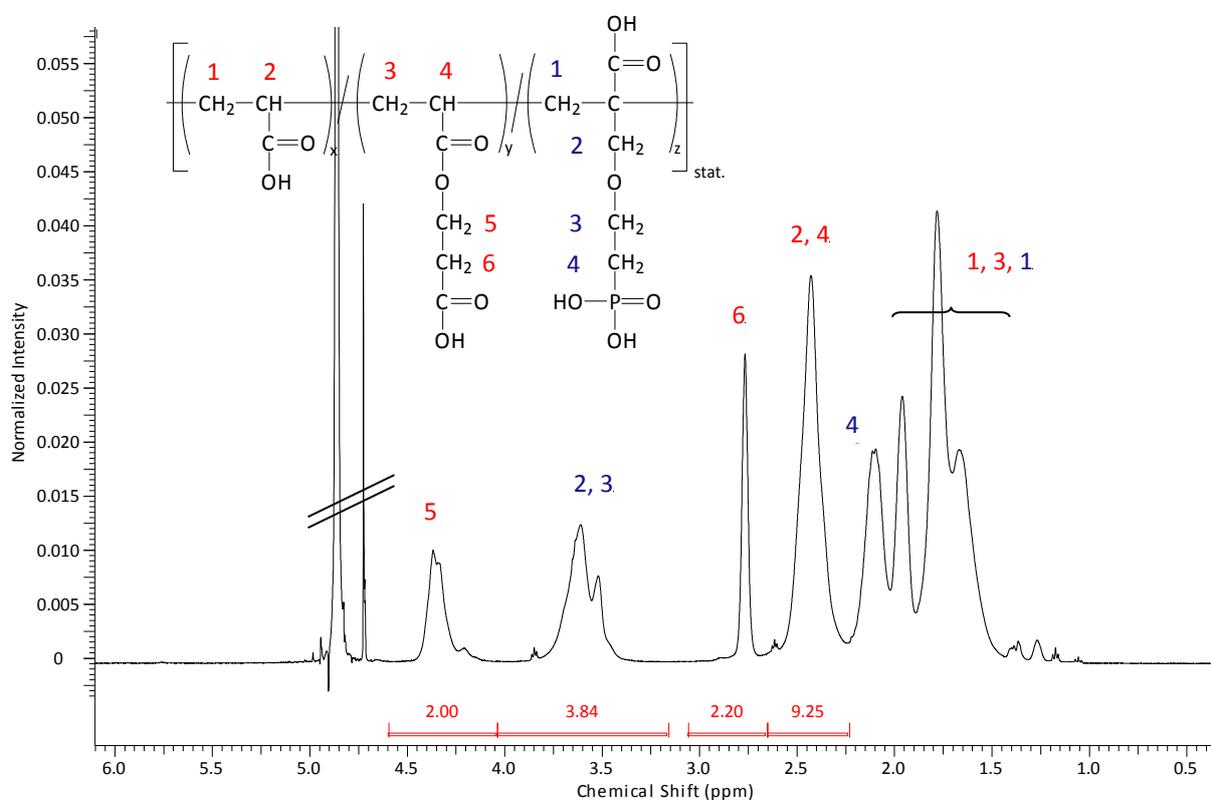


Abbildung 50: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Copo(5a)-1 in D<sub>2</sub>O.

Die Molmassenuntersuchungen mittels GPC ergaben relative gewichtsmittlere Molmassen um 120 kg/mol und zahlenmittlere Molmassen um 17 kg/mol. Die Dispersität erscheint breit, was jedoch der unkontrollierten Polymerisationsmethode zugeschrieben werden kann. Der Phosphorgehalt wurde für diese Copolymerreihe nicht bestimmt, sollte jedoch mit steigendem Gehalt an DMPPA ebenfalls zunehmen.

#### 4.3.3.6 Kettengeregelte Copolymere von Acrylsäure mit DMPPA (Copo(5)\_NAC)

Die Copolymerisationen von AA mit DMPPA unter Zusatz des Kettenreglers NAC sind in Tabelle 31 aufgeführt. Das NAC übt auch für dieses Copolymeresystem eine kontrollierende Wirkung auf

die relativen gewichtsmittleren Molmassen aus und ergibt ferner engere Dispersitäten. Da bei diesen Versuchen NAC und AIBN zu gleichen Teilen eingesetzt wurden, kann es mitunter zu verstärkten Konkurrenzreaktionen beider Radikaltypen und insbesondere zu unerwünschten Transferreaktionen kommen, was wiederum die Wirkweise des Reglers beeinträchtigt. Augenscheinlich wird hierbei eine bessere Reglereffizienz durch einen hohen Anteil von AA bzw. einen niedrigen Anteil des ECPPA erlangt. Im Gegensatz zu den anderen AA-Copolymeren können bei der AA/DMPPA-Serie Zusammensetzungen bestimmt werden, welche bedeutend näher an der Zielzusammensetzung liegen.

**Tabelle 31: Ergebnisse kettengeregelter AA/DMPPA-Polymerisationen ((Copo(5)\_NAC), 65 °C, 5 h in EtOH/H<sub>2</sub>O) sowie Molmassenbestimmung.**

| Bezeichnung           | Zusammensetzung |                    | Konz. <sup>a)</sup><br>(Ma%) | NAC <sup>b)</sup> | Aus-<br>beute<br>(%) | GPC <sup>b)</sup> |                |                                |
|-----------------------|-----------------|--------------------|------------------------------|-------------------|----------------------|-------------------|----------------|--------------------------------|
|                       | Ansatz          | <sup>1</sup> H-NMR |                              | mmol              |                      | M <sub>n</sub>    | M <sub>w</sub> | M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> |
|                       | (mol%/mol%)     |                    | (kg/mol)                     |                   |                      |                   |                |                                |
| <b>Copo(5a)_NAC-1</b> | 90/10           | 85/15              | 14                           | 0,75              | 45,5                 | 2,9               | 14             | 4,83                           |
| <b>Copo(5a)_NAC-2</b> | 90/10           | 88/12              | 14                           | 0,75              | 60,1                 | 6,5               | 25,5           | 3,92                           |
| <b>Copo(5a)-2*</b>    | 90/10           | 91/9               | 9                            | 0                 | 72,1                 | 15                | 83             | 5,53                           |
| <b>Copo(5b)_NAC-1</b> | 70/30           | 66/34              | 14                           | 0,75              | 52,5                 | 4,1               | 19             | 4,63                           |
| <b>Copo(5b)_NAC-2</b> | 70/30           | 69/31              | 14                           | 0,75              | 21,7                 | 7,8               | 29             | 3,72                           |
| <b>Copo(5b)-1*</b>    | 70/30           | 67/33              | 12                           | 0                 | 60,4                 | 19,5              | 119            | 6,10                           |
| <b>Copo(5c)_NAC-1</b> | 50/50           | 47/53              | 14                           | 0,75              | 38,7                 | 6,3               | 37             | 5,87                           |
| <b>Copo(5c)_NAC-2</b> | 50/50           | 55/45              | 14                           | 0,75              | 68,9                 | 8,3               | 33             | 3,98                           |
| <b>Copo(5c)_NAC-3</b> | 50/50           | 60/40              | 14                           | 0,3               | 50,1                 | 9,0               | 27             | 3,00                           |
| <b>Copo(5c)-1*</b>    | 50/50           | 45/55              | 15                           | 0                 | 41,5                 | 19                | 131            | 6,89                           |

a) Monomerkonzentration im Lösungsmittel; b) Kettenregler-Konzentration bezogen auf Monomerkonzentration; c) GPC: NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>\*H<sub>2</sub>O, PAA-Na-Salz-Standard; \*ungeregelte Proben, Vergleich mit Tabelle 30; alle Proben wurden mittels Dialyse in Wasser aufgearbeitet

Da sich aus dem Protonenspektrum von Abbildung 50 entnehmen lässt, dass die Bildung von DiAA-Einheiten auch bei diesem Copolymersystem abläuft, ist zu vermuten, dass sich durch den direkten Einbezug des DiAA-Anteils bei der Berechnung der Zusammensetzung Werte ergeben, die viel näher an der „tatsächlichen“ Zusammensetzung sind, als es bei den anderen zwei AA-Copolymersystemen der Fall ist. Aufgrund des fehlenden bzw. nicht frei integrierbaren DiAA-Signals der anderen AA-Copolymerserien ist jedoch ein direkter Einbezug des Dimers nicht möglich und die Abweichung somit höher.

#### 4.3.3.7 *Zwischenzusammenfassung Copolymere von Acrylsäure mit funktionalisierten Monomeren und deren kettengeregelte Analoga*

Die Polymerisation von AA mit ECPPA, ECPPAE und DMPPA konnte erfolgreich realisiert werden. Die Berechnung der Zusammensetzung erfolgte mit Ausnahme der AA/DMPPA-Copolymere ohne direkten Einbezug der DiAA-Einheiten, was dazu führte, dass es bei hohen Anteilen von AA, insbesondere 90 mol%, augenscheinlich zu höheren Abweichungen von der

Ausgangszusammensetzung kam. Die Bildung von Polydiacrylsäure erfolgte bevorzugt in den Systemen mit ECPPA bzw. DMPPA als Comonomer, konnte jedoch nicht bei der AA/ECPPAE-Copolymerreihe, insbesondere der Zusammensetzung 50/50 mol%, beobachtet werden. Die Molmassenuntersuchungen ergaben breite Dispersitäten, während die relative zahlenmittlere Molmasse unabhängig von der Copolymerzusammensetzung erscheint. Die Dispersitäten werden durch Zugabe des Kettenreglers NAC schmaler. Der gewählte Regler ist in der Lage, die Molmasse wie gewünscht zu kontrollieren, bei äquimolaren Anteilen von Regler und Initiator konnte jedoch beobachtet werden, dass die Molmasse vergleichbar ist, zu der aus Versuchen mit geringeren Reglerkonzentrationen. Dies lässt Nebenreaktionen bzw. Übertragungsreaktionen auf den Initiator vermuten. Eine Übertragung zum Polymer konnte nicht ausgeschlossen werden und würde innerhalb des Copolymers zu Verzweigungen führen. Kettenübertragungskonstanten von NAC auf die AA-Comonomersysteme wurden für dieses System nicht bestimmt.

#### 4.3.4 Terpolymere von HEMA mit bifunktionalisierten Monomeren

##### 4.3.4.1 Partielle polymeranaloge Umsetzungen von HEMA-Copolymeren mit 2-Isocyanatethylmethacrylat

Das in dieser Arbeit für die partielle polymeranaloge Umsetzung eingesetzte IEMA verfügt über eine polymerisierbare Doppelbindung, weswegen die polymeranalogen Reaktionen ausschließlich unter milden Bedingungen bis  $< 60\text{ }^{\circ}\text{C}$  und zusätzlich unter Zugabe eines Inhibitors (Hydrochinon) durchgeführt wurden. Die Bruttogleichung dieser Reaktion kann Abbildung 51 entnommen werden.

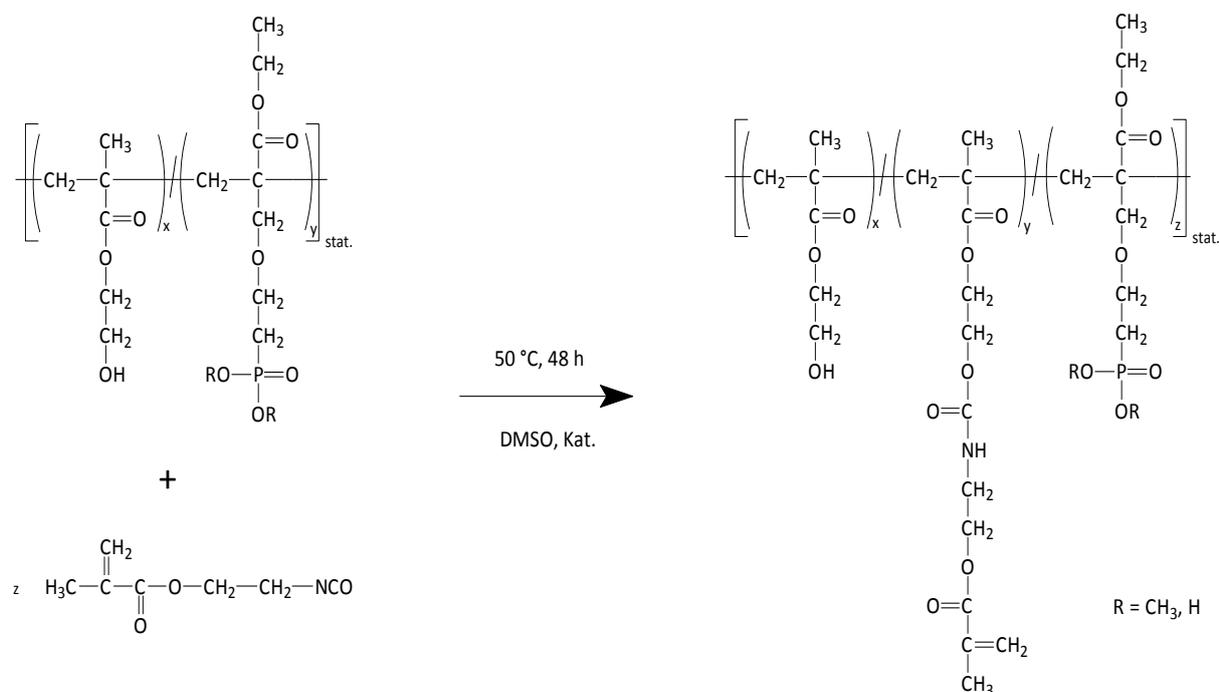


Abbildung 51: Bruttogleichung der polymeranalogen Umsetzung von HEMA/ECPPA(E) und IEMA.

Ferner musste darauf geachtet werden, wasserfrei zu arbeiten. Restmonomeranteile im Copolymer könnten ebenfalls mit dem IEMA reagieren und so die Reaktion unerwünschterweise beeinflussen, jedoch konnte nach der Dialyse und Überprüfung mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie davon ausgegangen werden, dass diese entfernt wurden. Um Geleffekte, Wasserstoffbrückenbildungen und die Bildung von Urethdion bzw. Carbodiimiden zu umgehen, wurde in verdünnten Lösungen gearbeitet ( $\leq 20 \text{ Ma\%}$  (HEMA/ECPPA/IEMA) bzw.  $\leq 10 \text{ Ma\%}$  in Lösung (HEMA/ECPPAE/IEMA)). Alle Versuche bezüglich der IEMA-Umsetzungen mit den Hydroxylgruppen des HEMA wurden für 48 Stunden in DMSO bei  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  und unter Zugabe von Dibutylzinndilaurat durchgeführt. Die Substitution der OH-Gruppen sollte partiell entweder zu 15 bzw. zu 30 mol% erfolgen.

#### Umsetzungen der Hydroxylgruppen von HEMA/ECPPA-Copolymeren (Ter(1))

In Tabelle 32 sind die durchgeführten Reaktionen von IEMA mit zwei HEMA/ECPPA-Copolymeren der Zusammensetzung 70/30 bzw. 50/50 mol% aufgeführt. Für eine bessere Übersicht wurden die Ausgangscopolymeren zusammen mit der jeweiligen Terpolymerprobe verglichen.

**Tabelle 32: Ergebnisse der polymeranalogen Umsetzungen von HEMA/ECPPA-Copolymeren mit IEMA (Ter(1)), DMSO, 48 h,  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , Kat.: DBTDL, (vgl. mit den dazugehörigen Ausgangscopolymeren).**

| Bezeichnung           | Ausgangszusammensetzung (HEMA/ECPPA)/IEMA (mol%/mol%/mol%) | Verhältnis Copolymer/IEMA (mol/mol) | Konz. <sup>a)</sup> (Ma%) | Ausbeute (%) | NMR Auswertung |
|-----------------------|--|-------------------------------------|---------------------------|--------------|----------------|
| <b>Copo(1b)_NAC-1</b> | (70/30)  | -                                   | 17                        | 95,2         | 68/32          |
| <b>Ter(1b)_30</b>     | (68/32)/30   | 1 : 0,3                             | 20                        | Gelierung    | -              |
| <b>Copo(1c)_NAC-1</b> | (50/50)  | -                                   | 17                        | 45,5         | 54/46          |
| <b>Ter(1c)_30</b>     | (54/46)/30   | 1 : 0,3                             | 10                        | Gelierung    | -              |

a) Gesamteduktkonzentration im Lösungsmittel

Bei den beiden in der Tabelle aufgeführten polymeranalogen Umsetzungen **Ter(1b)\_30** und **Ter(1c)\_30** sollten jeweils 30 mol% der Hydroxylgruppen des HEMA substituiert werden. Jedoch konnte keine Umsetzung ermittelt werden, da bereits während der Reaktion eine Gelierung der Reaktionsmischung erfolgte. Die Produkte erschienen unlöslich weswegen auf Vernetzungen geschlossen werden kann. Aufgrund dessen wurde keine Aufarbeitung durchgeführt.

Neben der gewünschten Urethanbildung bei der Reaktion von Hydroxyl- mit Isocyanatgruppen kann eine Vielzahl von Nebenreaktionen ablaufen, wie sie schematisch in Abbildung 52 dargestellt sind. Bei der Reaktion von Isocyanaten mit Wasser entsteht zunächst die instabile Carbamidsäure, welche im nächsten Schritt zu einem Amin und Kohlendioxid zerfällt, wobei das  $\text{CO}_2$  als Treibmittel dient. Das Amin kann mit einem weiteren Molekül Isocyanat reagieren, was

zur Bildung von Harnstoffaddukten führt, wobei diese Reaktion durch die höhere Nucleophilie des Amins bevorzugt abläuft. Die Entstehung von Allophanaten und Biureten findet zumeist bei Temperaturen oberhalb von 100 °C statt, weswegen nicht zu vermuten ist, dass diese (Neben)Produkte gebildet wurden [216]. Schlussendlich ist auch eine Dimerisierung des Isocyanates denkbar, wie sie in Kapitel 3.5 erläutert wurde.

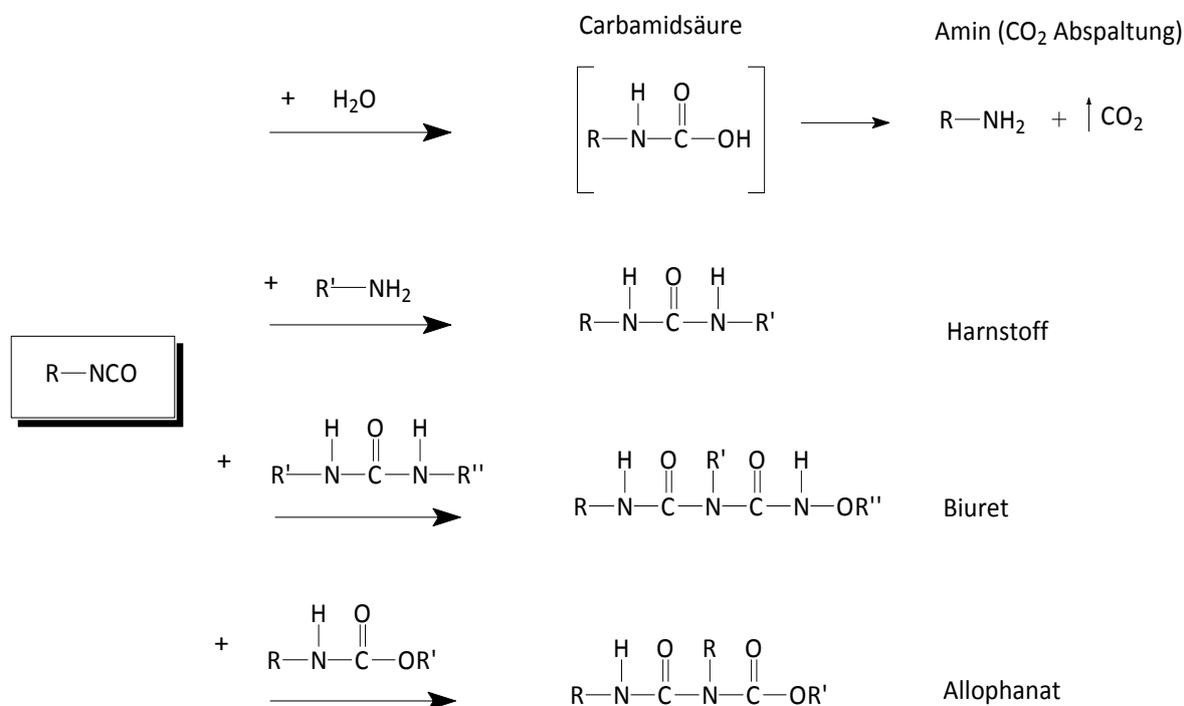


Abbildung 52: Schema der Umsetzung von Isocyanat mit Wasser und deren Folgereaktionen (nach [217]).

Die aufgeführten (Neben)reaktionen können mitunter durch die Zugabe diverser Katalysatoren gesteuert werden. So ist das in der Arbeit verwendete Dibutylzinndilaurat bekannt für seinen Einsatz in der Urethanherstellung (ausgehend von Isocyanat und Alkohol). Das DBTDL verstärkt durch Komplexbildung die positive Ladung des Carbonylkohlenstoffs am Isocyanat, weswegen die Reaktion mit einer Alkoholgruppe bevorzugt ablaufen kann [121]. Dies setzt vollständigen Feuchtigkeitsausschluss während der Synthese voraus. Die Phosphonsäuregruppen der Copolymeren sind ebenfalls als reaktive Komponente anzusehen, da diese ebenfalls an das Isocyanat addieren bzw. mit diesen komplexieren könnten [218].

#### Umsetzungen der Hydroxylgruppen von HEMA/ECPPAE-Copolymeren (Ter(2))

Da die Umsetzung von HEMA/ECPPAE-Copolymeren mit IEMA, wie oben beschrieben, nicht erfolgreich war, wurde stattdessen die polymeranaloge Reaktion von HEMA/ECPPAE-Copolymeren mit IEMA unter gleichen Reaktionsbedingungen (DMSO, 50 °C, 48 Stunden, katalysiert mit DBTDL) untersucht. Die durchgeführten Synthesen sind in Tabelle 33 aufgelistet. Das exemplarisch in Abbildung 53 gezeigte Spektrum der Probe **Ter(2a)\_30-1** gibt Hinweise auf die Berechnung der Zusammensetzung der Terpolymere. Ferner kann dem Spektrum entnommen werden, dass keine Nebenreaktion während der Synthese stattfanden. Da die Protonen der verbleibenden Hydroxylgruppen und der neuen, durch das Isocyanat

eingetragenen Doppelbindungen als einzige Signalgruppen scharf definiert und frei integrierbar erscheinen, wurde die Berechnung auf diese Gruppen bezogen.

$$\text{HEMA-Anteil} = \frac{I_5}{P_5} \quad (75)$$

HEMA-Anteil bei Anwendung auf **Ter(2a)\_30-1**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: 1

$$\text{CR}=\text{CH}_2\text{-Anteil} = \frac{I_7}{P_7} \quad (76)$$

CR=CH<sub>2</sub>-Anteil bei Anwendung auf **Ter(2a)\_30-1**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: 0,41.

Anschließend wird die Summe aus den berechneten Anteilen für HEMA bzw. der Methacrylatgruppe und dessen Reziproke gebildet. Dieser Wert ergibt den prozentualen Anteil der substituierten Hydroxylgruppen, welcher im vorliegenden Fall 29 mol% beträgt.

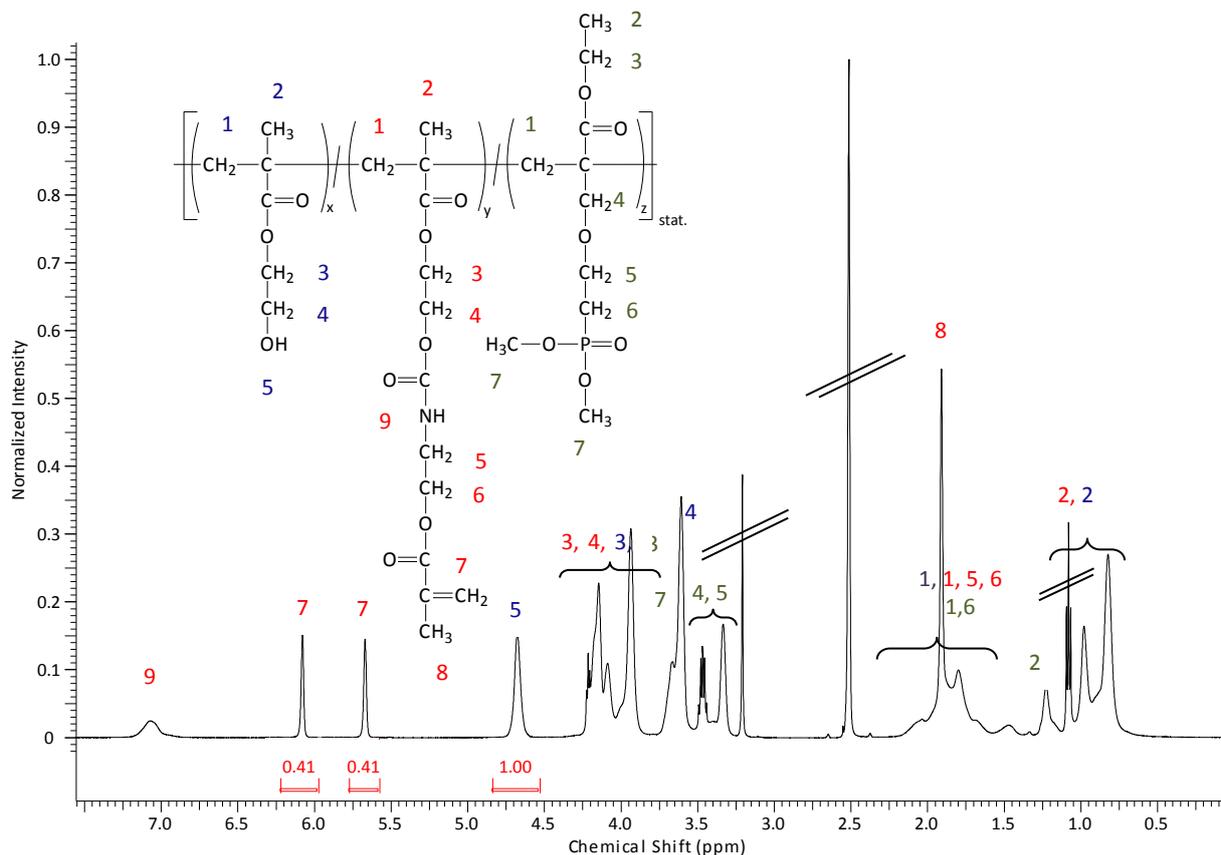


Abbildung 53:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **Ter(2a)\_30-1** in  $\text{DMSO-d}_6$ .

Tabelle 33: Ergebnisse der polymeranalogen Umsetzungen von HEMA/ECPPAE-Copolymeren mit IEMA (Ter(2)), DMSO, 48 h, 50 °C, Kat.: DBTDL, (vgl. mit den dazugehörigen Ausgangscopolymeren).

| Bezeichnung                     | Ausgangs-<br>zusammensetzung<br>(HEMA/ECPPAE)/IEMA<br>(mol%/mol%/mol%) | Verhältnis<br>Copolymer/<br>IEMA<br>(mol/mol) | Konz. <sup>a)</sup><br>(Ma%) | Ausbeute<br>(%) | NMR<br>Auswertung           | Zusammensetzung<br>Terpolymer lt. NMR<br>HEMA/ECPPAE/IEMA<br>(mol%/mol%/mol%) | GPC <sup>b)</sup> |                |                                |
|---------------------------------|--|---|------------------------------|-----------------|-----------------------------|---|-------------------|----------------|--------------------------------|
|                                 |  |   |                              |                 |                             |   | M <sub>n</sub>    | M <sub>w</sub> | M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> |
|                                 |  |   |                              |                 |                             |   | (kg/mol)          |                |                                |
| <b>Copo(2a)-I-1<sup>+</sup></b> | (90/10)  | -   | 15                           | 71,9            | 92/8                        | -   | 93,0              | 271            | 2,91                           |
| <b>Ter(2a)_30-1</b>             | (92/8)/30  | 1 : 0,3                                       | 10                           | 58,2            | OH-Gruppen<br>Umsatz: 97 %  | 63/8/29   | 76,0              | 278            | 3,65                           |
| <b>Copo(2a)-I-3<sup>*</sup></b> | (90/10)  | -   | 15                           | 87,2            | 91/9                        | -   | 66,5              | 237            | 3,55                           |
| <b>Ter(2a)_30-2<sup>*</sup></b> | (91/9)/30  | 1 : 0,3                                       | 10                           | 84,7            | OH-Gruppen<br>Umsatz: 100 % | 61/9/30   | 55,0              | 279            | 5,07                           |
| <b>Copo(2a)-2</b>               | (90/10)  | -   | 15                           | 81,7            | 93/7                        | -   | 79,0              | 258            | 3,24                           |
| <b>Ter(2a)_15-1</b>             | (93/7)/15  | 1 : 0,15                                      | 10                           | 69,1            | OH-Gruppen<br>Umsatz: 100 % | 78/7/15   | nicht löslich     |                |                                |
| <b>Copo(2a)-I-3<sup>*</sup></b> | (90/10)  | -   | 15                           | 87,2            | 91/9                        | -   | 66,5              | 237            | 3,55                           |
| <b>Ter(2a)_15-2</b>             | (91/9)/15  | 1 : 0,15                                      | 10                           | 76,8            | OH-Gruppen<br>Umsatz: 100 % | 76/9/15   | 54,0              | 239            | 4,42                           |
| <b>Copo(2c)_NAC-2</b>           | (50/50)  | -   | 20                           | 47,5            | 51/49                       | -   | 4,0               | 13             | 3,25                           |
| <b>Ter(2c)_30-1<sup>*</sup></b> | (51/49)/30   | 1 : 0,3                                       | 10                           | 60,1            | OH-Gruppen<br>Umsatz: 100 % | 21/49/30  | 11,0              | 46             | 4,18                           |
| <b>Copo(2c)_NAC-4</b>           | (50/50)  | -   | 20                           | 66,1            | 60/40                       | -   | 9,4               | 38             | 4,04                           |
| <b>Ter(2c)_30-2<sup>*</sup></b> | (60/40)/30   | 1 : 0,3                                       | 2,5                          | 83,8            | OH-Gruppen<br>Umsatz: 93 %  | 32/40/28  | 11,0              | 35             | 3,18                           |

a) Gesamteduktkonzentration im Lösungsmittel; b) GPC: DMAc/LiCl/H<sub>2</sub>O, PMMA-Standard, unlösliche Anteile abgetrennt; \*Wiederholversuch, Erstversuch (gleiche Reaktionsbedingungen) geliert; alle Proben wurden mittels Dialyse in Ethanol aufgearbeitet

Fortsetzung Tabelle 33: Ergebnisse der polymeranalogen Umsetzungen von HEMA/ECPPAE-Copolymeren mit IEMA (Ter(2)), DMSO, 48 h, 50 °C, Kat.: DBTDL, (vgl. mit den dazugehörigen Ausgangscopolymeren).

| Bezeichnung                     | Ausgangs-<br>zusammensetzung<br>(HEMA/ECPPAE)/IEMA<br>(mol%/mol%/mol%) | Verhältnis<br>Copolymer/<br>IEMA<br>(mol/mol) | Konz. <sup>a)</sup><br>(Ma%) | Ausbeute<br>(%) | NMR<br>Auswertung           | Zusammensetzung<br>Terpolymer lt. NMR<br>HEMA/ECPPAE/IEMA<br>(mol%/mol%/mol%) | GPC <sup>b)</sup> |                |                                |
|---------------------------------|--|---|------------------------------|-----------------|-----------------------------|---|-------------------|----------------|--------------------------------|
|                                 |  |   |                              |                 |                             |   | M <sub>n</sub>    | M <sub>w</sub> | M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> |
|                                 |  |   |                              |                 |                             |   | (kg/mol)          |                |                                |
| <b>Copo(2c)_NAC-3</b>           | (50/50)  | -   | 20                           | 82,2            | 50/50                       | -   | 7,1               | 32             | 4,51                           |
| <b>Ter(2c)_15-1*</b>            | (50/50)/15   | 1 : 0,15                                      | 2,5                          | 74,1            | OH-Gruppen<br>Umsatz: 93 %  | 36/50/14  | 8,0               | 31             | 3,87                           |
| <b>Copo(2c)-I-1<sup>+</sup></b> | (50/50)  | -   | 20                           | 42,7            | 47/53                       | -   | 43                | 185            | 4,30                           |
| <b>Ter(2c)_15-2</b>             | (47/53)/15   | 1 : 0,15                                      | 5                            | 66,8            | OH-Gruppen<br>Umsatz: 100 % | 32/53/15  | 33                | 227            | 6,87                           |

a) Gesamteduktkonzentration im Lösungsmittel; b) GPC: DMAc/LiCl/H<sub>2</sub>O, PMMA-Standard, unlösliche Anteile abgetrennt; \*Wiederholversuch, Erstversuch (gleiche Reaktionsbedingungen) geliert; alle Proben wurden mittels Dialyse in Ethanol aufgearbeitet

Aus der Tabelle kann entnommen werden, dass für die Versuche, welche Copolymere mit einer Zusammensetzung von 90/10 mol% als Ausgangsbasis verwendet, der gewünschte Umsatzgrad von 30 bzw. 15 mol% reproduzierbar erreicht werden konnte. Da die Umsetzung unter sehr milden Reaktionsbedingungen durchgeführt und die Mischung anschließend dialysiert wurde, konnte die Bildung von niedermolekularen Nebenprodukten im Protonenspektrum nicht beobachtet werden. Allerdings weisen alle in Tabelle 33 aufgelistet polymeranalog umgesetzten Proben einen geringen unlöslichen Anteil auf, welcher vor der GPC-Charakterisierung abgetrennt und verworfen wurde. Dies lässt darauf schließen, dass während der Umsetzung in geringem Ausmaß Nebenreaktionen stattfanden.

Eine Charakterisierung dieser Nebenprodukte ist jedoch aus nasschemischer Sicht aufgrund von Unlöslichkeiten nicht möglich, weswegen über deren Natur keine Aussage getroffen werden kann. Es ist aber denkbar, dass sich eine geringe Anzahl an Vernetzungspunkten gebildet hat, die zu der verminderten lokalen Löslichkeit führten. Physikalische Wechselwirkungen die zur verminderten Löslichkeit führen, sind ebenfalls möglich. Die Versuche, welche mit einem hohen Anteil an ECPPAE (50 mol%) realisiert wurden, waren anfällig für die schon in Abschnitt *HEMA/ECPPA/IEMA* beschriebenen Gelierungen. Hierbei sind, mit Ausnahme von Ter(2c)<sub>15-2</sub> alle in der Tabelle aufgeführten Umsetzungen (50 mol% ECPPAE) während des Erstversuchs geliert; die Tabelle gibt ausschließlich die realisierten Wiederholversuche wieder. Da die Gelierung der Reaktionsmischungen der HEMA/ECPPA/IEMA-Terpolymere mit der hohen Acidität und der daraus resultierenden, starken Hygroskopie der Phosphonsäure erklärt werden könnte, ist es wahrscheinlich, dass die Gelierung bei den HEMA/ECPPAE/IEMA-Proben eine ähnliche Ursache hat.

Die Polarität des ECPPAE ist bedeutend geringer als die des ECPPA, allerdings ist auch der Ester im gewissen Maße hygroskopisch. Da ferner die Gelbildung überwiegend bei Proben mit einem hohen ECPPAE-Anteil von 50 mol% auftritt, könnte dieser Umstand eine Erklärung dafür liefern. Weiterhin können Vernetzungen bzw. Verzweigungen durch die in Abbildung 52 dargestellten Nebenreaktionen (insbesondere die Allophanat-Bildung) und durch das IEMA selbst bzw. durch die neu eingeführten Doppelbindungen aufgetreten sein, die ihrerseits eine Gelierung durch eine thermisch initiierte Vernetzung begünstigten. Grundsätzlich sollte eine polymeranaloge Reaktion die Dispersität nicht bzw. nicht so beeinflussen, wie es durch die Molmassenbestimmung deutlich wird. Tendenziell kann beobachtet werden, dass die gewichtsmittlere Molmasse ungefähr gleich bleibt bzw. leicht steigt, während die zahlenmittlere Molmasse abnimmt (Ter(2c)<sub>15-1</sub> stellt innerhalb dieser Reihe eine Ausnahme dar). Demzufolge kann ein Abbau des Polymers ausgeschlossen werden, da hierbei auch das  $M_w$  beeinflusst werden würde. Spaltprodukte, z. B. Methacrylsäure (aus HEMA), konnten nicht nachgewiesen werden. Die Aufarbeitung mittels Dialyse stellt ebenfalls ein Kriterium dar, das dazu führen kann, dass die Erwartungshaltung an die relative zahlen- bzw. gewichtsmittlere Molmasse nicht erfüllt wird.

Die Terpolymere mit der Copolymerzusammensetzung 50/50 mol% und 30 bzw. 15 mol% IEMA konnten, bis auf kleinere Abweichungen, mit dem gewünschten Substitutionsgrad erzeugt werden. Die Ausbeuten betragen durchschnittlich 70 %, unabhängig vom Substitutionsgrad.

#### 4.3.4.2 Partielle polymeranaloge Umsetzungen eines HEMA-Copolymers mit Glycidylmethacrylat (Ter(3))

Auch bei der Umsetzung mit GDMA können während der polymeranalogen Reaktion aufgrund der Natur der zum Einsatz gekommenen Meth(acrylat)/Phosphonsäure(derivat)-Copolymeren Nebenprodukte entstehen. Phosphonsäuren können mit der Epoxid-Einheit des GDMA ebenfalls Reaktionen eingehen. Costisella *et al.* beschrieben u. a. die Reaktion von Methanphosphonsäure mit Decenoxid-Isomergemisch zu einem Phosphonsäure-bis-hydroxyalkylester unter milden Bedingungen (30 – 70 °C), unverdünnt und ohne zusätzlich benötigten Katalysator. Bei höheren Temperaturen (> 100 °C) wurden zusätzlich intramolekulare Umesterungen festgestellt, welche in der Bildung cyclischer Phosphonsäureester resultierten [219]. Diese Ergebnisse können durch die Arbeiten von Keck *et al.* bestätigt werden [220], welche ebenfalls die Reaktion von Epoxiden an (cyclischen) Phosphonsäuren untersuchten. Sie fanden, dass die Reaktivität des Epoxides mit zunehmendem –I-Effekt abnimmt und die Umsetzung erschwert. Während der Versuche wurden allerdings hohe Reaktionstemperaturen (105 °C) angewandt. Derart hohe Temperaturen erscheinen für die Umsetzung von GDMA ungeeignet, da die reaktive Doppelbindung bereits während der polymeranalogen Reaktion polymerisieren würde und somit ein vernetztes Produkt entsteht. Durch die Zugabe eines Inhibitors kann die Polymerisation des GDMA in einem solchen Fall und bei milden Temperaturen vermutlich umgangen werden.

Zunächst wurde die partielle polymeranaloge Umsetzung von GDMA an HEMA/ECPPA-Copolymeren untersucht (Bruttogleichung s. Abbildung 54).

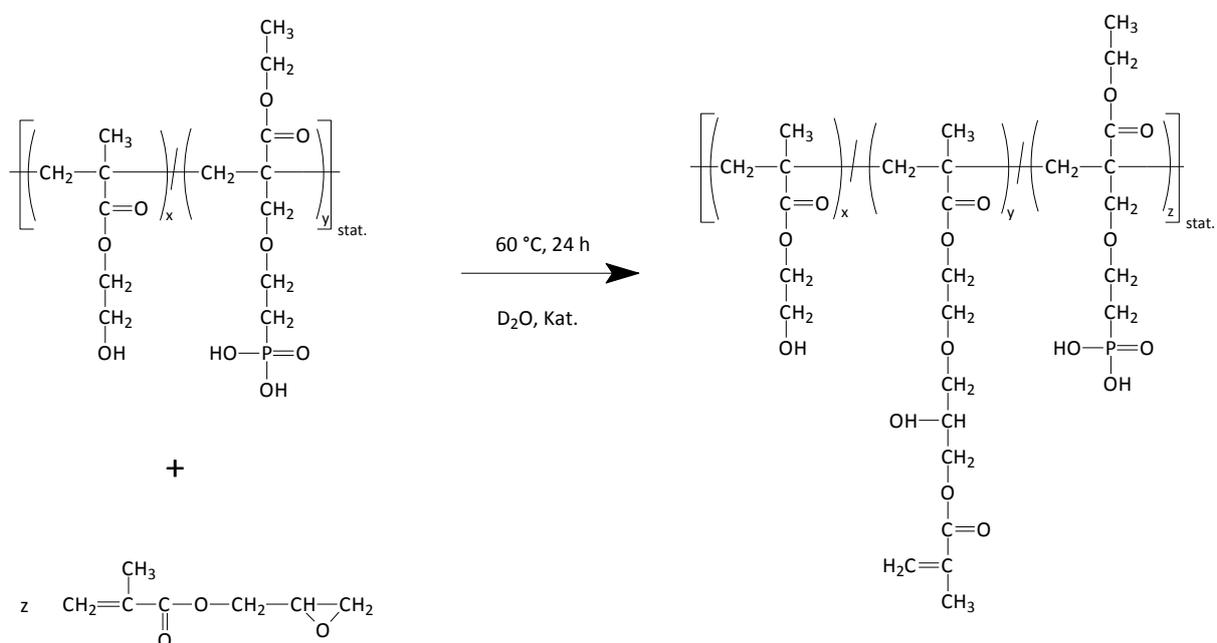


Abbildung 54: Bruttogleichung der polymeranalogen Umsetzung von HEMA/ECPPA und GDMA.

Es sollte hierbei ein Umsetzungsgrad von 20 mol% der Hydroxylgruppen erzielt werden. Die Synthesen wurden unter Beachtung der Literatur im wässrigen Medium unter basischen

(Ter(3b)\_20-NaOH, pH = 12) und unter sauren (Ter(3b)\_20-HCl, pH = 3) Bedingungen realisiert [96] und sind in Tabelle 34 dargestellt.

**Tabelle 34:** Ergebnisse der polymeranalogen Umsetzungen von HEMA/ECPPA-Copolymeren mit GDMA (Ter(3), vgl. mit den dazugehörigen Ausgangscopolymeren).

| Bezeichnung     | Ausgangszusammensetzung (HEMA/ECPPA)/GDMA (mol%/mol%/mol%) | Verhältnis Copolymer / GDMA (mol/mol) | Konz. <sup>a)</sup> (Ma%) | Reaktionstemp./-dauer/LM (°C/h) | NMR Auswertung |
|-----------------|--|---------------------------------------|---------------------------|---------------------------------|----------------|
| Copo(1b)_NAC-1  | (70/30)  | -                                     | 17                        | -                               | 68/32          |
| Ter(3b)_20-HCl  | (68/32)/20   | 1 : 0,2                               | 40                        | 60/ 24/ D <sub>2</sub> O        | kein Umsatz    |
| Copo(1b)_NAC-1  | (70/30)  | -                                     | 17                        | -                               | 68/32          |
| Ter(3b)_20-NaOH | (68/32)/20   | 1 : 0,2                               | 40                        | 60/ 24/ D <sub>2</sub> O        | kein Umsatz    |

a) Gesamteduktkonzentration im Lösungsmittel

Die Charakterisierung mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ergab, dass weder im basischen noch im sauren Medium eine Umsetzung der Hydroxylgruppen des HEMA mit dem Epoxid des GDMA erzielt werden konnte. Da die von der Arbeitsgruppe Reis *et al.* durchgeführten polymeranalogen Umsetzungen unter sauren wie auch unter basischen Bedingungen erfolgreich waren, erklärt sich diese Diskrepanz zu den eigenen Versuchen wahrscheinlich mit der Natur der zum Einsatz gekommenen Polymere. Es konnte unter den in Tabelle 34 aufgeführten Reaktionsbedingungen keine Nebenreaktion, wie sie die Umsetzung der Phosphonsäuregruppe mit dem GDMA darstellt, beobachtet werden.

#### 4.3.4.3 *Zwischenzusammenfassung partielle polymeranaloge Umsetzungen von HEMA-Copolymeren mit 2-Isocyanatethylmethacrylat bzw. Glycidylmethacrylat*

Die polymeranalogen Reaktionen der Hydroxylgruppe von HEMA/ECPPA-Copolymeren mit der Isocyanateinheit aus IEMA unter milden Bedingungen konnte nicht erfolgreich realisiert werden. Die Umsetzung führte in allen Fällen zu einem gelierten Reaktionsgemisch, welches sich nicht aufarbeiten ließ. Es ist denkbar, dass durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen des ECPPA-Comonomers eine Umsetzung verhindert wurde. Es ist somit möglich, dass die Phosphonsäure dissoziiert vorlag. Ferner sind sterische Effekte der vergleichsweise langen Seitenkette des ECPPA möglich, die ebenfalls einen Zugang der Isocyanatgruppen zu den Hydroxylgruppen des HEMA erschwerten. Aufgrund dessen wurde innerhalb der HEMA-Copolymere das ECPPA gegen das mutmaßlich weniger reaktive ECPPAE getauscht. Es konnten hierbei Umsetzungen von 30 bzw. 15 mol% der Hydroxylgruppen des HEMA, basierend auf

Copolymeren der Zusammensetzung 90/10 bzw. 50/50 mol% erfolgreich realisiert werden. Es wurde allerdings auch bei diesen Synthesen eine Gelierung der Reaktionsmischung beobachtet, wenn der Anteil an ECPPAE 50 mol% betrug. Somit ist auch hier zu vermuten, dass das ECPPAE (in geringerem Maße) ebenfalls in der Lage ist, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden; das ECPPAE ist jedoch gleichzeitig bedeutend weniger azid. Schlussendlich konnte durch die Verdünnung der Reaktionsmischung (z. B. 2,5 Ma%) eine Gelierung umgangen werden. Die Reaktion des Isocyanats mit ECPPA- bzw. ECPPAE konnte nicht beobachtet werden. Die Analytik ergab zudem, dass alle modifizierten Copolymere einen geringen unlöslichen Anteil enthielten, was auf die teilweise Ausbildung von Vernetzungspunkten innerhalb der Terpolymere hindeutet. Dies erschwert beispielsweise die Auswertung der Molmassen erheblich, da nicht bestimmt werden kann, welche Teile des Terpolymers abgetrennt wurden. Möglicherweise ist dieser Umstand als zusätzliche Erklärung für die unterschiedlichen Dispersitäten vor und nach der polymeranalogen Umsetzung zu werten. Zudem besteht die Wahrscheinlichkeit, dass die Aufarbeitung mittels Dialyse einen Effekt auf die Molmasse ausübt.

Die partielle Umsetzung der Hydroxylgruppen des HEMA-Comonomer wurde ferner mit GDMA untersucht. Dies erfolgte unter basischen bzw. sauren Bedingungen und milden Temperaturen. Es konnte jedoch keine Substitution erzielt werden, so dass davon ausgegangen werden muss, dass die gleichen Kräfte (Dissoziation, H-Brücken, Acidität), welche die Umsetzung des Isocyanats an HEMA/ECPPA-Copolymeren beeinträchtigten, auch in diesem Fall vorlagen.

### **4.3.5 Terpolymere von Acrylsäure mit bifunktionalisierten Monomeren**

#### *4.3.5.1 Partielle polymeranaloge Umsetzungen an AA/ECPPA-Copolymeren mit Glycidylmethacrylat (Ter(4))*

Da die Modifizierung der Hydroxylgruppen des HEMA nicht erfolgreich realisiert werden konnte, wurden die Umsetzungen an den Carboxylgruppen von AA-Copolymeren getestet. Die Bruttogleichung dieser Reaktion kann Abbildung 55 entnommen werden.

Die Reaktion von PAA und GDMA ist bekannt und wurde bereits in der Literatur beschrieben [221 - 222]. Für diese Art der Funktionalisierung kamen zunächst AA/ECPPA-Copolymere der Zusammensetzung 50/50 mol% zum Einsatz. Benzyltrimethylammoniumbromid und Magnesiumperchlorat dienten jeweils der Katalyse dieser Reaktionen [249 - 250]. Die Versuche sind in Tabelle 35, zusammen mit den Reaktionsbedingungen und den Ausgangscopolymeren aufgeführt.

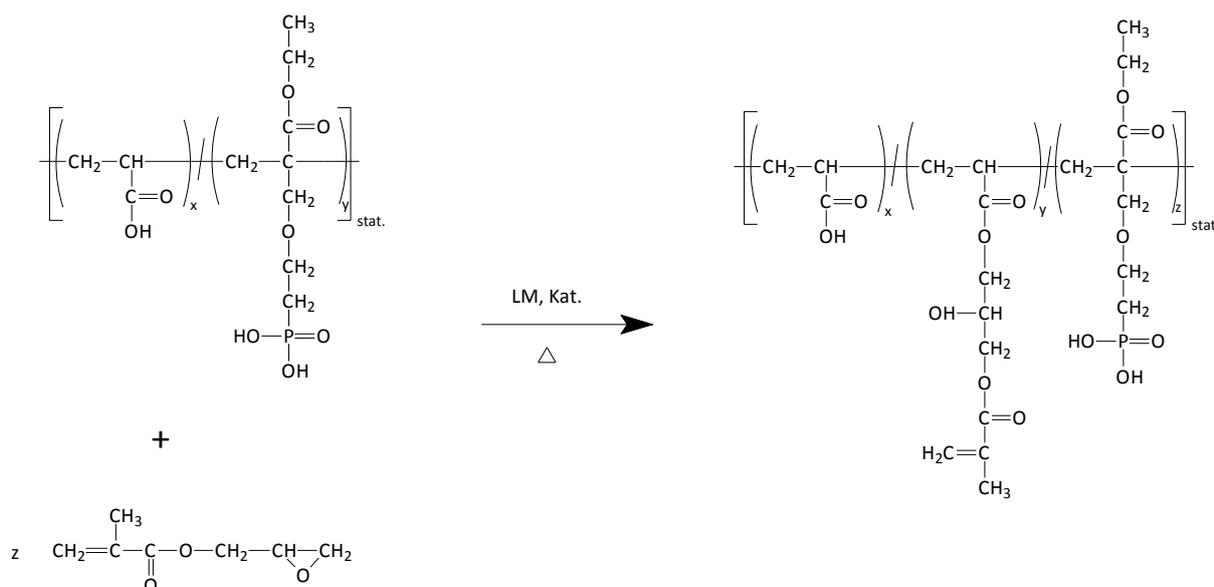


Abbildung 55: Bruttogleichung der polymeranalogen Umsetzung von AA/ECPPA und GDMA.

Aus der Literatur wurde abgeleitet, dass das Epoxid wenigstens im doppelten Überschuss zum gewünschten Substitutionsgrad zugegeben werden sollte [220].

Tabelle 35: Ergebnisse der polymeranalogen Umsetzungen von AA/ECPPA-Copolymeren mit GDMA (Ter(4), vgl. mit den dazugehörigen Ausgangscopolymeren).

| Bezeichnung     | Ausgangszusammensetzung (AA/ECPPA)/GDMA (mol%/mol%/mol%) | Verhältnis Copolymer/GDMA (mol/mol) | Konz. <sup>a)</sup> (Ma%) | Reaktionstemp./-dauer/LM (°C/ h) | NMR Auswertung |
|-----------------|--|-------------------------------------|---------------------------|----------------------------------|----------------|
| Copo(3c)-1      | (50/50)  | -                                   | 16                        | -                                | 53/47          |
| Ter(4c)_25-Mg   | (68/32)/25   | 1 : 0,6                             | 40                        | 60/ 48/ DMSO                     | kein Umsatz    |
| Copo(3c)_NAC-1  | (50/50)  | -                                   | 10                        | -                                | /              |
| Ter(4c)_25-BTAB | (/)/25   | 1 : 0,5                             | 30                        | 60/ 48/ sek-BuOH                 | kein Umsatz    |

a) Gesamteduktkonzentration im Lösungsmittel

Für beide Reaktionen konnte keine Umsetzung der Carboxylgruppen der PAA erzielt werden. Ter(4c)\_25-BTAB bestand nach Reaktionsabbruch aus einer gelblich-viskosen Reaktionslösung, Ter(4c)\_25-Mg hingegen aus einer rötlich-transparenten und viskosen Mischung, welche nach Untersuchung mittels NMR-Spektroskopie nicht aufgearbeitet wurde. Eine Ausbeutebestimmung erfolgte aufgrund der nicht realisierten Umsetzung somit ebenfalls nicht. Dass auch bei den AA/ECPPA-Copolymeren keine Reaktion mit dem Epoxid beobachtet werden konnte, kann ggf. mit der Ausbildung einer Abschirmung der Phosphonsäure erklärt werden. Durch die nicht

wasserfreien Synthesebedingungen können H-Brücken entstehen und sich Wassermoleküle anlagern, welche einen „Schutzschirm“ um die betreffenden Einheiten bilden, woraufhin eine Art Netzwerk entsteht. Der Zugang des nucleophilen Sauerstoffs der Carboxylatgruppe zum Elektrophil (GDMA) wäre somit deutlich erschwert.

#### 4.3.5.2 Partielle polymeranaloge Umsetzungen an AA/DMPPA-Copolymeren mit Glycidylmethacrylat (Ter(5))

Zusätzlich zu den AA/ECPPA-Umsetzungen mit GDMA wurden Modifizierungen an AA/DMPPA-Copolymeren (50/50 mol%) mit dem Ziel vorgenommen, eine partielle Umsetzung der Carboxylgruppen der AA- und der DMPPA-Einheit zu erreichen. Die Bruttogleichung dieser Reaktion ist in Abbildung 56 dargestellt.

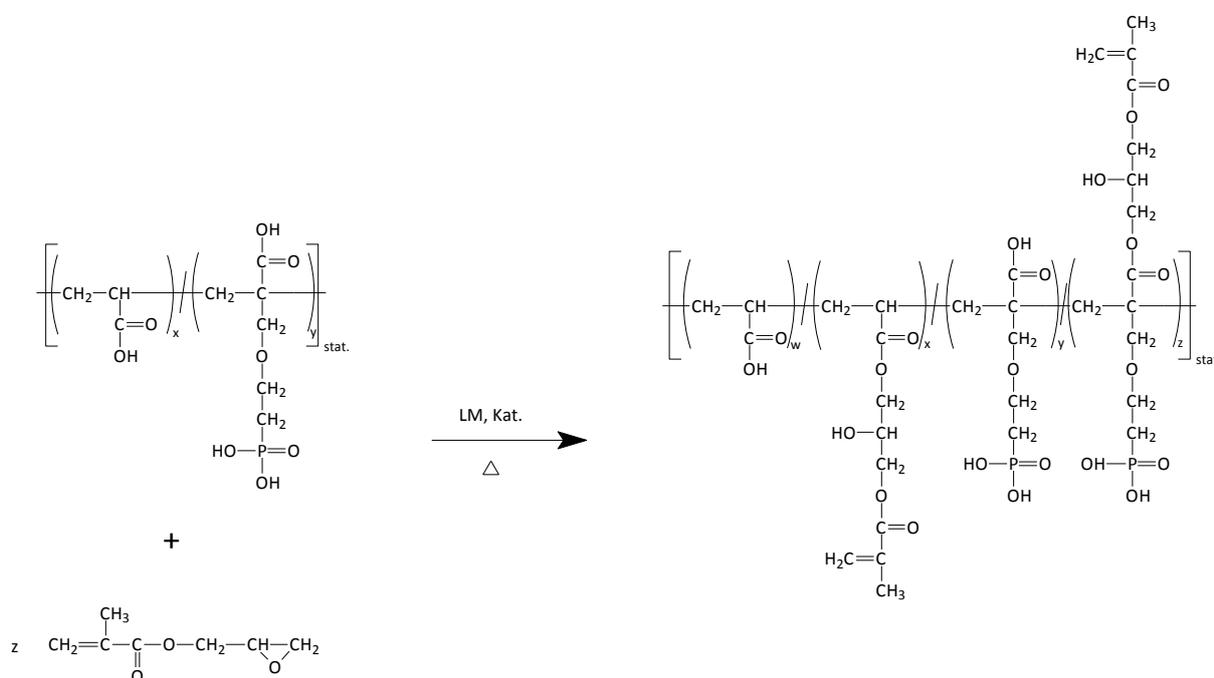


Abbildung 56: Bruttogleichung der polymeranalogen Umsetzung von AA/DMPPA und GDMA.

Dies konnte jedoch, wie aus Tabelle 36 entnommen werden kann, nicht erfolgreich realisiert werden. Das jeweilige Copolymer lag zusammen mit dem GDMA nach der Reaktion unverändert nebeneinander vor.

Möglicherweise wurde die katalytische Wirkung des quaternären Ammoniumsalzes durch den sauren Charakter der Reaktionslösung, resultierend aus der Natur der Copolymere, verringert. Es ist weiterhin möglich, dass die Reaktionstemperatur für die Umsetzung mit diesen Katalysatoren zu niedrig war. Das Vorhandensein der Phosphonsäuregruppe im Copolymer ist möglicherweise ebenfalls ausschlaggebend für die nicht erfolgreiche Umsetzung der Carboxylgruppen.

Tabelle 36: Ergebnisse der polymeranalogen Umsetzungen von AA/DMPPA-Copolymeren mit GDMA (Ter(5), vgl. mit den dazugehörigen Ausgangscopolymeren).

| Bezeichnung         | Ausgangszusammensetzung (AA/DMPPA)/GDMA (mol%/mol%/mol%) | Verhältnis Copolymer/GDMA (mol/mol) | Konz. <sup>a)</sup> (Ma%) | Reaktionstemp./-dauer/ LM (°C/ h) | NMR Auswertung |
|---------------------|--|-------------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|----------------|
| Copo(5c)_NAC-2      | (50/50)  | -                                   | 14                        | -                                 | 55/45          |
| Ter(5c)_25-Imidazol | (68/32)/25   | 1 : 0,6                             | 33                        | 80/ 24/ DMSO                      | kein Umsatz    |
| Copo(5c)_NAC-3      | (50/50)  | -                                   | 14                        | -                                 | 60/40          |
| Ter(5c)_25-BTAB     | (60/40)/25   | 1 : 0,6                             | 30                        | 60/ 60/ sek-BuOH                  | kein Umsatz    |

a) Monomerkonzentration im Lösungsmittel

#### 4.3.5.3 Partielle polymeranalogue Umsetzungen an AA/ECPPAE-Copolymeren mit Glycidylmethacrylat (Ter(6))

Die polymeranalogen Modifizierungen von AA/ECPPAE-Copolymeren wurden durchgeführt, um die Problematik, die bei den Umsetzungen von auf ECPPA- bzw. DMPPA-basierenden Copolymeren auftrat, zu umgehen (Bruttogleichung, s. Abbildung 57). Wie aus Tabelle 37 entnommen werden kann, konnte die Umsetzung von GDMA mit den Carboxylgruppen der AA-Einheiten tatsächlich unter Zuhilfenahme von Magnesiumperchlorat als Katalysator erfolgreich realisiert werden. Die in dem Copolymer gegebenenfalls vorhandenen Dimere der PAA wurden bei der Berechnung zur Synthesevorbereitung und der Auswertung vernachlässigt.

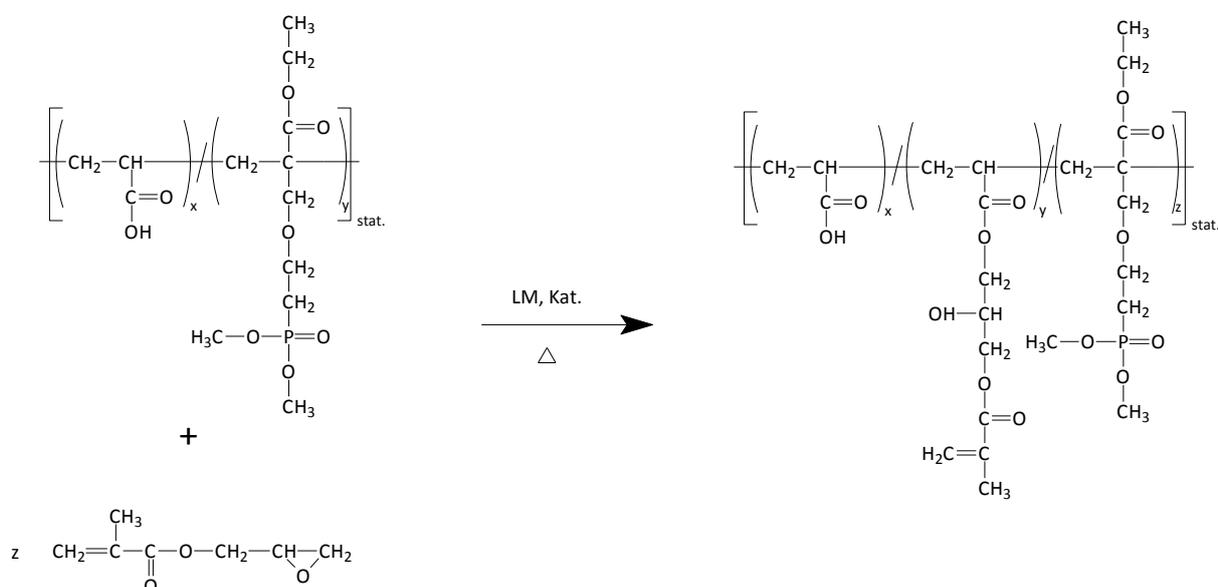


Abbildung 57: Bruttogleichung der polymeranalogen Umsetzung von AA/ECPPAE und GDMA.

Die Aufarbeitung der modifizierten Copolymere erfolgte überwiegend mittels Dialyse für 96 Stunden in Wasser. Aus Tabelle 37 lässt sich entnehmen, dass in DMSO als Lösungsmittel bei 80 °C und 60 Stunden Reaktionsdauer bei dem Versuch **Ter(6b)\_25\_Mg-1<sup>+</sup>** eine Substitution von 20 mol% der vorhandenen Carboxylgruppen erzielt werden konnte (Zielumsatz: 25 mol%). Bei dem Versuch unter gleichen Reaktionsbedingungen (**Ter(6c)\_25\_Mg-1**), allerdings mit einer variierenden Zusammensetzung des Ausgangscopolymers, wurde die gewünschte Anzahl an Carboxylgruppen (Zielumsatz: 25 mol%) substituiert. Dies liegt möglicherweise in der starken Konzentrationserhöhung des Reaktionsgemisches von 20 auf 98 Ma% begründet, da weniger Lösungsmittelmoleküle als störende Solvathülle vorhanden waren. Es ist allerdings auch ein beträchtlicher Unterschied in den Ausbeuten beider Terpolymere zu erkennen.

Die Synthesen, welche bei 110 °C für 5 Stunden durchgeführt wurden, brachten ebenfalls substituierte Produkte hervor, allerdings in bedeutend geringerem Ausmaß als erwünscht. Die Reaktionsdauer dieser Versuche wurde absichtlich kurz gehalten, um einen Abbau des Polymers zu vermeiden. Es konnten weiterhin keine Polymerisationen des GDMA erkannt werden, auch nicht bei Eduktkonzentrationen von 80 Ma% in Lösung. Alle modifizierten Produkte erscheinen löslich in verschiedenen Lösungsmitteln (s. Kapitel 4.4.1.3). Dies lässt sich nur mit einer geringen Reaktivität der Doppelbindungen erklären, da bei derart hohen Temperaturen (110 °C) auch ohne Radikalstarter eine Polymerisation hätte erfolgen sollen. Weiterhin scheinen 5 Stunden Reaktionsdauer zu kurz, um den gewünschten Substitutionsgrad zu erzielen. Eine geringe Umsetzung war ferner auch bei der Probe **Ter(6c)\_30\_Imidazol**, welche mit Imidazol katalysiert wurde, zu beobachten.

Tabelle 37: Ergebnisse der polymeranalogen Umsetzungen von AA/ECPPAE-Copolymeren mit GDMA (Ter(6), vgl. mit den dazugehörigen Ausgangscopolymeren).

| Bezeichnung                             | Ausgangs-<br>zusammensetzung<br>(AA/ECPPAE)/GDMA*<br>(mol%/mol%/mol%) | Verhältnis<br>Copolymer/<br>GDMA<br>(mol/mol) | Konz. <sup>a)</sup><br>(Ma%) | Aus-<br>beute<br>(%) | NMR<br>Auswertung            | Zusammensetzung<br>Terpolymer lt. NMR<br>AA/ECPPAE/GDMA<br>(mol%/mol%/mol%) | Reaktions-<br>temp./-<br>dauer/ LM<br>(°C/ h) | GPC <sup>b)</sup> |                |                                    |
|---|---|---|------------------------------|----------------------|------------------------------|---|---|-------------------|----------------|------------------------------------|
|   |   |   |                              |                      |                              |   |   | M <sub>n</sub>    | M <sub>w</sub> | M <sub>w</sub> /<br>M <sub>n</sub> |
|   |   |   |                              |                      |                              |   |   | (kg/mol)          |                |                                    |
| <b>Copo(4b)-2</b>                       | 70/30   | -   | 13                           | 82,3                 | 65/35                        | -   | -   | 41,0              | 278            | 6,78                               |
| <b>Ter(6b)_25_<br/>Mg-1<sup>†</sup></b> | (65/35)/25  | 1 : 0,65                                      | 20                           | 83,0                 | COOH-Gruppen<br>Umsatz: 31 % | 45/35/20  | 80/ 60/<br>DMSO                               | 58,0              | 340            | 5,86                               |
| <b>Copo(4b)-3</b>                       | 70/30   | -   | 13                           | 73,2                 | 65/35                        | -   | -   | 24,0              | 170            | 7,08                               |
| <b>Ter(6b)_25_<br/>Mg-2</b>             | (65/35)/25  | 1 : 0,65                                      | 20                           | 50,2                 | COOH-Gruppen<br>Umsatz: 77 % | 15/35/50  | 80/ 60/<br>DMF                                | 18,0              | 170            | 9,44                               |
| <b>Copo(4c)-2</b>                       | (50/50)   | -   | 18                           | 82,7                 | 60/40                        | -   | -   | 5,7               | 80             | 14,03                              |
| <b>Ter(6c)_25_<br/>Mg-1</b>             | (60/40)/25  | 1 : 0,60                                      | 98                           | 11,5                 | COOH-Gruppen<br>Umsatz: 42 % | 35/40/25  | 80/ 60/<br>DMSO                               | 4,2               | 19             | 4,52                               |
| <b>Copo(4c)_<br/>NAC-3</b>              | (50/50)   | -   | 17                           | 71,7                 | 55/45                        | -   | -   | 3,1               | 23             | 7,42                               |
| <b>Ter(6c)_25_<br/>Mg-2</b>             | (55/45)/25  | 1 : 0,25                                      | 82                           | 24,6                 | COOH-Gruppen<br>Umsatz: 48 % | 43/45/12  | 110/ 5/<br>DMSO                               | 1,4               | 22             | 15,71                              |
| <b>Copo(4c)_<br/>NAC-2</b>              | (50/50)   | -   | 17                           | 51,6                 | 55/45                        | -   | -   | 2,1               | 14,5           | 6,90                               |
| <b>Ter(6c)_30_<br/>Imidazol</b>         | (55/45)/30  | 1 : 0,30                                      | 80                           | 68,9                 | COOH-Gruppen<br>Umsatz: 17 % | 50/45/5   | 110/ 5/<br>DMSO-d6                            | 5,5               | 27,0           | 4,91                               |
| <b>Copo(4c)_<br/>NAC-2</b>              | (50/50)   | -   | 17                           | 51,6                 | 55/45                        | -   | -   | 2,1               | 14,5           | 6,90                               |
| <b>Ter(6c)_30_<br/>BTAB</b>             | (55/45)/30  | 1 : 0,30                                      | 3                            | -                    | kein Umsatz                  | -   | 110/ 5/<br>DMSO-d6                            | -                 | -              | -                                  |

a) Gesamteduktkonzentration im Lösungsmittel; b) GPC: NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>\*H<sub>2</sub>O, PAA-Na-Salz-Standard; \*) GDMA-Anteil beschreibt angestrebten Substitutionsgrad; †) Fällung in THF/Dioxan (1:1 Vol%/Vol%), verbleibenden Proben in Millipore Wasser dialysiert



steigen. Es ist denkbar, dass der Unterschied in den Molmassen von Ausgangsco- zu Terpolymer mit der veränderten Anzahl an freien Carboxylgruppen begründet werden kann. Allerdings ist ein direkter Vergleich aufgrund der unterschiedlichen Kuhn-Mark-Houwink-Beziehungen nicht möglich. Eine weitere Nebenreaktion betrifft die oben schon erwähnte Spaltung des GDMA zu GDOL. Die Möglichkeit, dass sich GDOL während der Reaktion gebildet hat und eingebaut wurde, ist nicht auszuschließen, konnte aber NMR spektroskopisch aufgrund der strukturellen Ähnlichkeiten nicht nachgewiesen werden. Es konnte aber die Bildung von zwei Isomeren (Isomer 1 und Isomer 2) beobachtet werden, da die Reaktion unter den beschriebenen Bedingungen anscheinend nicht selektiv verläuft. Es scheint jedoch primär ein nucleophiler Angriff an dem weniger substituierten Kohlenstoff des Epoxid-Rings zu erfolgen, wie es unter basischen Bedingungen beschrieben wurde.

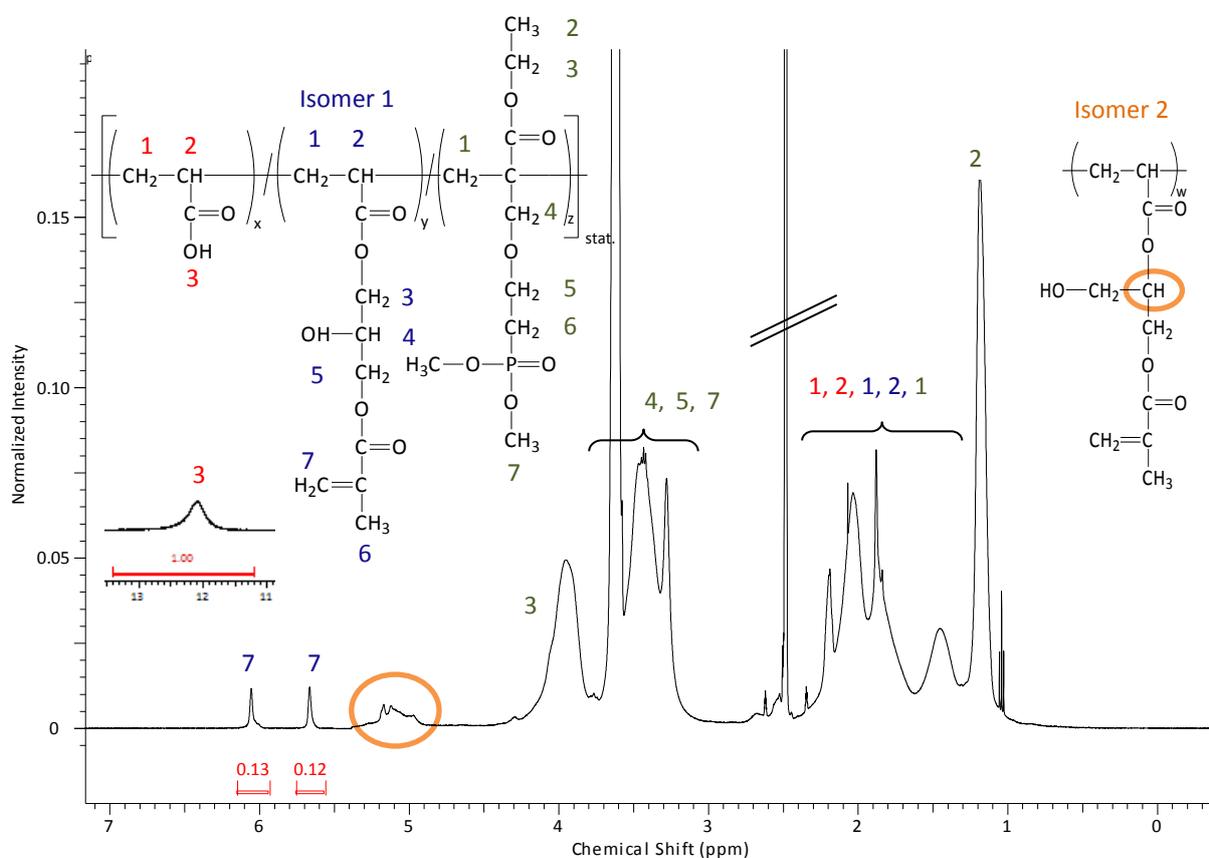


Abbildung 59:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Ter(6c)<sub>25</sub>Mg-2 in DMSO-d<sub>6</sub>.

Die Berechnung der Zusammensetzung erfolgte aus den Protonenspektren, wobei das Säuresignal der freien Carboxylgruppen als Referenzsignal gesetzt wurde. Dieses Signal wurde mit den substituierten Carboxylgruppen, das heißt, den neuen Signalen der Doppelbindung ins Verhältnis gesetzt:

$$\text{freier AA-Anteil} = \frac{I_3}{P_3} \quad (77)$$

AA-Anteil bei Anwendung auf Ter(6c)<sub>25</sub>Mg-2  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum: 1

$$\text{CR}=\text{CH}_2\text{-Anteil} = \frac{I_7}{P_7} \quad (78)$$

CR=CH<sub>2</sub>-Anteil bei Anwendung auf Ter(6c)<sub>25</sub>Mg-2 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: 0,125.

Anschließend wird die Summe aus den berechneten Anteilen der freien AA-Carboxylgruppen bzw. der Methacrylatgruppen und dessen Reziproke gebildet. Dieser Wert ergibt den prozentualen Anteil der substituierten Carboxylgruppen. Der Fehler dieser Berechnung liegt bei ± 3 %. Es muss aber darauf hingewiesen werden, dass kein Einbezug von gegebenenfalls vorhandenen DiAA-Einheiten erfolgte, zumal sich bei den AA/ECPPAE-Copolymeren der Zusammensetzung 50/50 mol% kein Dimer gebildet hatte (vgl. Kapitel 4.3.3.3). Die Bildung eines etherverbrückten Netzwerks, welches basierend auf der Reaktion der Hydroxylgruppe nach der Ringöffnung des Epoxids mit einem neuen Molekül GDMA entstehen kann, wurde nicht beobachtet. Tänzer *et al.* beschrieben die durch Magnesiumperchlorat katalysierte Umsetzung des Diglycidethers von Bisphenol A, mit aliphatischen Alkoholen anstelle von Carbonsäuren. Sie fanden, dass mit Zunahme der Temperatur (> 70 °C) die Alkoholgruppe, welche durch Öffnung des Epoxids entsteht, mit einem weiteren Molekül an Epoxid reagieren kann und somit oligomere Hydroxyether-Netzwerke gebildet werden. Allerdings wird Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> zugleich als latenter Beschleuniger beschrieben, durch den die Bildung eines Netzwerkes nur langsam erfolgt [225]. Die Entstehung eines etherverbrückten Netzwerkes konnte nicht beobachtet werden, allerdings muss gegebenenfalls davon ausgegangen werden, dass geringe Anteile an Netzwerk entstanden sind, die jedoch nicht mehr löslich waren und somit in der nasschemischen Analytik nicht nachgewiesen werden konnten.

Das im Anhang, Abschnitt c, Abbildung 9, befindliche, beispielhaft dargestellte <sup>31</sup>P-Spektrum zeigt ferner, dass keine Reaktion mit dem ECPPAE während der Umsetzung erfolgte.

#### 4.3.5.4 *Zwischenzusammenfassung partielle polymeranaloge Umsetzungen von Acrylsäure-Copolymeren mit Glycidylmethacrylat*

Die Umsetzung der Carboxylgruppen der AA-Einheiten mit GDMA konnte weder an AA/ECPPA- noch an AA/DMPPA-Copolymeren erfolgreich durchgeführt werden. Da laut Literatur eine Ringöffnung des Epoxids des GDMA mit Lewissäuren möglich ist, wurden ferner Magnesiumperchlorat-katalysierte Synthesen durchgeführt. Magnesiumperchlorat scheint dabei einen Komplex mit den Lösungsmitteln DMSO und DMF einzugehen, welche ihrerseits als Ligand-Donoren fungieren. Dieser Komplex aktiviert scheinbar das Epoxid.

Die partielle polymeranaloge Reaktion von AA/ECPPAE-Copolymeren mit GDMA konnte hingegen erfolgreich bei 80 °C unter Zuhilfenahme des Katalysators Magnesiumperchlorat durchgeführt werden. Dabei waren 25 mol% Substitution der Carboxylgruppen der AA gewünscht, welche bei der o. g. Temperatur und einer Reaktionsdauer von 60 h in DMSO realisiert werden konnten. Ein bedeutend höherer Umsetzungsgrad konnte durch den Austausch des DMSO mit DMF erzielt werden, da DMF eine höhere Ligand-Donorstärke besitzt als DMSO und die Reaktion somit beschleunigt wurde. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur bei gleichzeitiger Senkung der Reaktionsdauer brachte ebenfalls modifizierte Copolymere hervor, deren Substitutionsgrad

jedoch deutlich geringer ausfiel. Nebenreaktionen, wie sie die Umsetzung der Phosphonsäuregruppen anstelle der Carboxylgruppen betreffen, konnten nicht nachgewiesen werden.

### 4.3.6 Freisetzung der Phosphonsäuregruppen mit Trimethylsilylbromid und Methanol

#### 4.3.6.1 Phosphonsäureesterspaltung von HEMA/ECPPAE/IEMA-Terpolymeren

Da sich freie Phosphonsäuren für einen Großteil von Anwendungen (s. Kapitel 3.6), nicht zuletzt aufgrund ihres Ionisierungspotentials besser eignet als die Phosphonsäureester, wurde die Phosphonsäureesterspaltung an den mit IEMA und GDMA modifizierten Copolymeren durchgeführt. Die Esterspaltung bzw. Umesterung von Phosphonsäureestern mit Trialkylsilylhalogeniden (z.B. Trimethylsilylchlorid) unter milden Bedingungen ist schon länger bekannt [226 -228]. Die Reaktion erfolgt in zwei Schritten: die Umesterung des Phosphonsäureesters mit dem Trialkylhalogenid zu einem labilen Silylester und die Hydrolyse desselbigen mittels Alkohol bzw. Wasser. Es ist bekannt, dass primäre und sekundäre Alkohole, z.B. Methanol oder 1-Heptanol [229], zu einem unmittelbar gebildeten Produktgemisch führen, wie es in Abbildung 60 dargestellt ist.

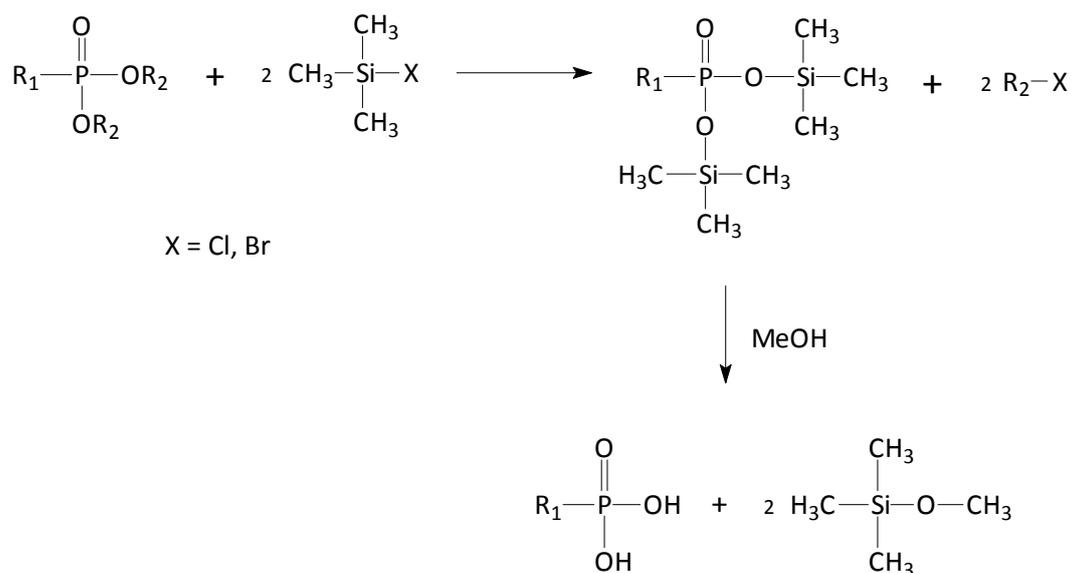


Abbildung 60: Schema der Phosphonsäureesterspaltung mit Trialkylhalogeniden (nach [231]).

Da das Halogenid sowohl als Nucleophil wie auch als Abgangsgruppe dient, kann die Reaktion durch den Einsatz von Trimethylsilylbromid anstelle von Trimethylsilylchlorid beschleunigt werden [230]. Anderenfalls benötigt die Dealkylierung einen längeren Zeitraum, damit die Umsetzung mit zufriedenstellenden Ausbeuten verläuft. In Anlehnung an diese Arbeiten wurde die Phosphonsäureesterspaltung der Meth(acrylat)/ECPPAE-Copolymere mit Trimethylsilylbromid (TMSBr) unter milden Bedingungen durchgeführt.

Aus Tabelle 38 geht hervor, dass bei allen Terpolymeren des Typs HEMA/ECPPAE/IEMA der Phosphonsäureester unter Zugabe von Trimethylsilylbromid und Methanol bei 30 °C gespalten werden konnte. Es konnten unabhängig vom Substitutionsgrad gute Ausbeuten erzielt werden,

die durchschnittlich bei 81 % lagen. Der Phosphonsäureestergehalt nach der Spaltung betrug in allen Fällen 0 %, wie auch ein Vergleich der beispielhaft dargestellten  $^{31}\text{P}$ -Spektren von **Ter(2a)\_30-2** und **Ter(2a)\_30\_S-2** (Verschiebung des Phosphorsignals von 30,46 ppm nach 22,19 ppm, s. Anhang, Abschnitt c, Abbildung 11-12) zeigt.

**Tabelle 38:** Ergebnisse der Phosphonsäureesterspaltung von HEMA/ECPPAE/IEMA-Terpolymeren mit TMSBr und anschließender Hydrolyse, 5 h, 30 °C.

| Bezeichnung           | Ausgangszusammensetzung<br>HEMA/ECPPAE/IEMA<br>(mol%/mol%/mol%) | Verhältnis<br>ECPPAE/<br>TMSBr<br>(mol/mol) | Ausbeute<br>(%) | Restgehalt<br>ECPPAE<br>nach<br>Spaltung<br>(%) | GPC <sup>a)</sup> |                |                                    |
|-----------------------|---|---|-----------------|---|-------------------|----------------|------------------------------------|
|                       |   |   |                 |   | M <sub>n</sub>    | M <sub>w</sub> | M <sub>w</sub> /<br>M <sub>n</sub> |
|                       |   |   |                 |   | (kg/mol)          |                |                                    |
| <b>Ter(2a)_30-1</b>   | -   | -   | 71,9            | -   | 76                | 278            | 3,65                               |
| <b>Ter(2a)_30_S-1</b> | 63/8/29   | 1 : 3                                       | 75,9            | 0   | nicht löslich     |                |                                    |
| <b>Ter(2a)_30-2</b>   | -   | -   | 84,7            | -   | 55                | 279            | 5,07                               |
| <b>Ter(2a)_30_S-2</b> | 61/9/30   | 1 : 3                                       | 85,4            | 0   | 35                | 144            | 4,11                               |
| <b>Ter(2a)_15-1</b>   | -   | -   | 69,1            | -   | nicht löslich     |                |                                    |
| <b>Ter(2a)_15_S-1</b> | 78/7/15   | 1 : 3                                       | 80,1            | 0   | 39                | 209            | 5,35                               |
| <b>Ter(2a)_15-2</b>   | -   | -   | 76,8            | -   | 54                | 239            | 4,42                               |
| <b>Ter(2a)_15_S-2</b> | 76/9/15   | 1 : 3                                       | 91,7            | 0 <sup>b, c)</sup>                              | 39                | 163            | 4,18                               |
| <b>Ter(2c)_30-1</b>   | -   | -   | 60,1            | -   | 11                | 46             | 4,18                               |
| <b>Ter(2c)_30_S-1</b> | 21/49/30  | 1 : 3                                       | 84,5            | 0 <sup>b)</sup>                                 | nicht löslich     |                |                                    |
| <b>Ter(2c)_30-2</b>   | -   | -   | 66,1            | -   | 11                | 35             | 3,18                               |
| <b>Ter(2c)_30_S-2</b> | 32/40/28  | 1 : 3                                       | 94,9            | 0   | 12                | 67             | 5,58                               |

a) GPC: DMAc/LiCl/H<sub>2</sub>O, PMMA-Standard; b) Nebenreaktion: Abnahme der Doppelbindungsintensitäten (<3 %); c) Nebenreaktion: Spaltung der Carbonsäureesterbindung (< 5 %, nicht auf Doppelbindungsintensitäten bezogen); alle Proben wurden mittels Dialyse in Ethanol aufgearbeitet

Fortsetzung Tabelle 38: Ergebnisse der Phosphonsäureesterspaltung von HEMA/ECPPAE/IEMA-Terpolymeren mit TMSBr und anschließender Hydrolyse, 5 h, 30 °C.

| Bezeichnung               | Ausgangszusammensetzung<br>HEMA/ECPPAE/IEMA<br>(mol%/mol%/mol%) | Verhältnis<br>ECPPAE/<br>TMSBr<br>(mol/mol) | Ausbeute<br>(%) | Restgehalt<br>ECPPAE<br>nach<br>Spaltung<br>(%) | GPC <sup>a)</sup> |                |                                    |
|---------------------------|---|---|-----------------|---|-------------------|----------------|------------------------------------|
|                           |   |   |                 |   | M <sub>n</sub>    | M <sub>w</sub> | M <sub>w</sub> /<br>M <sub>n</sub> |
|                           |   |   |                 |   | (kg/mol)          |                |                                    |
| Ter(2c) <sub>15-1</sub>   | -   | -   | 74,1            | -   | 8                 | 31             | 3,87                               |
| Ter(2c) <sub>15-S-1</sub> | 50/50/15  | 1 : 3                                       | 77,8            | 0 <sup>b)</sup>                                 | 26                | 94             | 3,61                               |
| Ter(2c) <sub>15-2</sub>   | -   | -   | 42,7            | -   | 33                | 227            | 6,87                               |
| Ter(2c) <sub>15-S-2</sub> | 47/53/15  | 1 : 3                                       | 60,7            | 0 <sup>c)</sup>                                 | 40                | 122            | 3,05                               |

a) GPC: DMAc/LiCl/H<sub>2</sub>O, PMMA-Standard; b) Nebenreaktion: Abnahme der Doppelbindungsintensitäten (<3 %); c) Nebenreaktion: Spaltung der Carbonsäureesterbindung (< 5 %, nicht auf Doppelbindungsintensitäten bezogen); alle Proben wurden mittels Dialyse in Ethanol aufgearbeitet

TMSBr ist dafür bekannt, selektiv Phosphonsäureester zu hydrolysieren, allerdings ist es auch als Spaltungsagens für diverse andere Estertypen (z. B. Carbonsäureester) einsetzbar [231 - 232]. So konnte bei einigen Versuchen die Spaltung der Urethanbindung in geringen Ausmaß (< 3 %) beobachtet werden. Dieser Prozentsatz wurde ermittelt, indem die Intensitäten der Doppelbindungssignale (bezogen auf die Methylgruppen als Referenz) aus den Protonenspektren vor und nach der Esterhydrolyse verglichen wurden. Dementsprechend trat ebenfalls eine Spaltung der Esterbindung der verbleibenden Methacrylat-Einheiten auf. Da, wie dem Spektrum in Abbildung 61 entnommen werden kann, keine vollständige Hydrolyse der in dem Terpolymer vorhandenen Carbonsäureester (jedweder Natur) eingetreten ist, kann vermutet werden, dass für dessen Spaltung extremere Reaktionsbedingungen, als die hier angewendeten (30 °C, 5 h), benötigt werden.

Welche Carbonsäureesterbindungen innerhalb des Moleküls konkret gespalten wurden, kann nicht festgestellt werden, da beispielsweise kein Signal der freien Carbonsäure innerhalb der Protonenspektren ermittelt werden konnte. Es ist jedoch auszuschließen, dass die Spaltung an den Seitenketten erfolgte, welche die Urethaneinheiten tragen, da anderenfalls weniger Doppelbindungen im Molekül enthalten wären und die Intensitäten dieser Signale abnehmen müsste. Dies ist im dargestellten <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (s. Abbildung 61) nicht der Fall. Dass Trimethylsilylbromid selektiv die Phosphonsäureester spaltet, liegt vermutlich in der stärkeren Nucleophilie des am Phosphor gebundenen Sauerstoffs. Die Literatur beschreibt zudem, dass die Entscheidung zwischen Wasser oder Alkohol bei der Hydrolyse des Silylesters einen wichtigen Beitrag zur eventuellen Spaltung von Carbonsäureestern einbringt, da Alkohole wie Ethanol oder Methanol eine selektive Entschützung des Phosphonsäureesters hervorrufen, jedoch nicht die

von Carbonsäureestern [233]. Chougrani *et al.* beschrieben zudem, dass erst durch die Einengung der Lösung nach der Methanolyse eine Spaltung des Carbonsäureesters beobachtet wurde, welche wahrscheinlich mit der höheren Säurestärke des Mediums erklärt werden kann [234]. Da das verwendete Lösungsmittel (DMF) der in Tabelle 38 beschriebenen Versuche nicht eingengt werden konnte und sich unmittelbar an die Umsetzungen die Dialyse anschloss, konnte dieser Schritt vermutlich größtenteils vermieden werden.

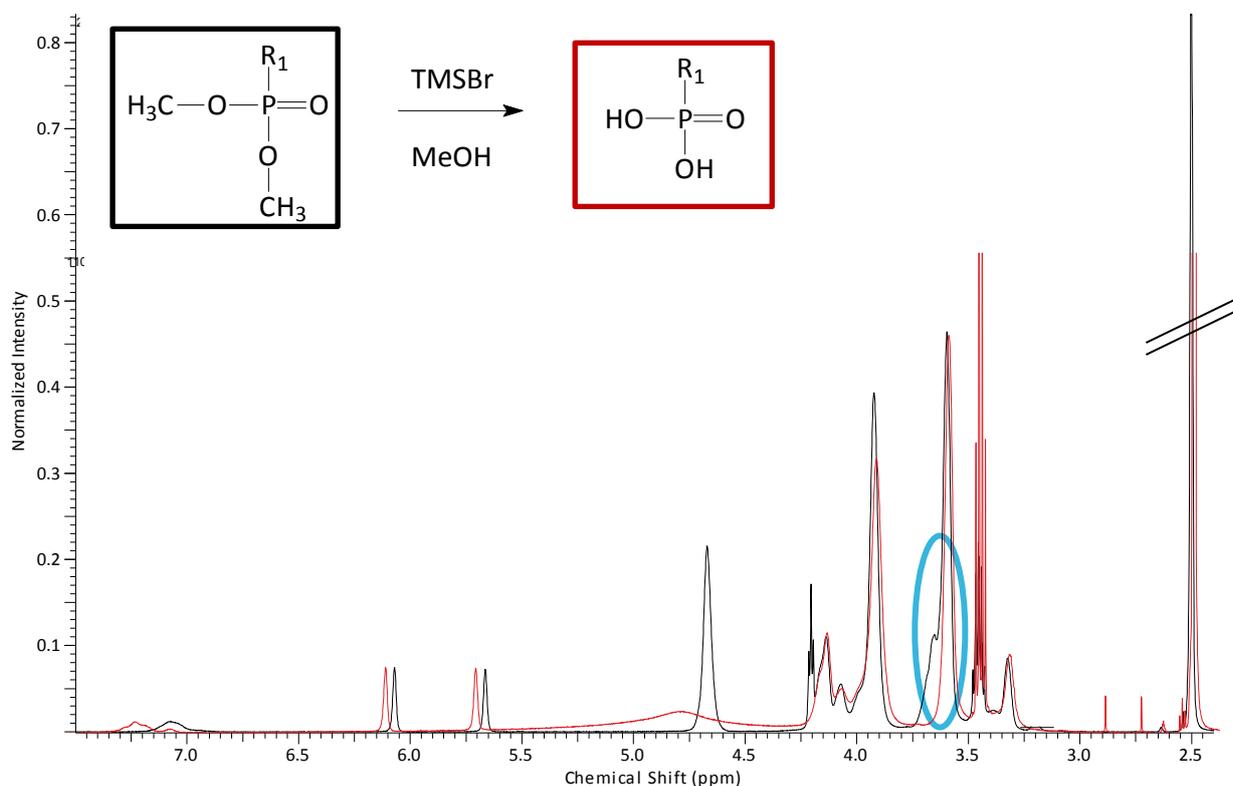


Abbildung 61:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren vor (Ter(2c)<sub>15-2</sub> (schwarz)) und nach der Esterspaltung mit TMSBr (Ter(2c)<sub>15-S-2</sub> (rot)) in DMSO-d<sub>6</sub>.

Die Proben Ter(2a)<sub>30-S-1</sub> und Ter(2c)<sub>30-S-1</sub> konnten keiner Charakterisierung mittels GPC unterzogen werden, da der Anteil an unlöslichen Bestandteilen zu hoch erschien, um diese einfach abzufiltern. Dies lässt vermuten, dass es während der Esterspaltung oder möglicherweise während der Aufarbeitung (Einengung der ethanolischen Dialysemischung bei 40 °C) trotz der vorherigen Zugabe von Hydrochinon zu einer teilweisen Ausbildung von Netzwerken kam, welche das Löslichkeitsverhalten beeinflusst haben. Da es sich auch bei der Esterhydrolyse um eine polymeranaloge Umsetzung handelt, war ein Vergleich der Dispersitäten vor und nach der Reaktion wichtig, um Nebenreaktionen zu erkennen. Mit Ausnahme von Ter(2c)<sub>30-S-2</sub> und Ter(2c)<sub>15-S-2</sub> ist  $\bar{M}_w$  gut mit den erhaltenen Dispersitäten vor der Umsetzung vergleichbar. Bei Ter(2c)<sub>30-S-2</sub> konnte eine Steigerung der gewichtsmittleren Molmasse beobachtet werden, bei Ter(2c)<sub>15-S-2</sub> hingegen eine Abnahme, was ebenfalls mit einer hohen bzw. niedrigeren Ausbeute einhergeht.

## 4.3.6.2 Phosphonsäureesterspaltung von AA/ECPPAE/GDMA-Terpolymeren

Analog zu den Phosphonsäureesterspaltungen der HEMA/ECPPAE/HEMA-Terpolymeren wurden auch die Phosphonsäureestereinheiten der modifizierten AA-Copolymere mit Trimethylsilylbromid umgeestert und anschließend mit Methanol hydrolysiert. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 39 dargestellt.

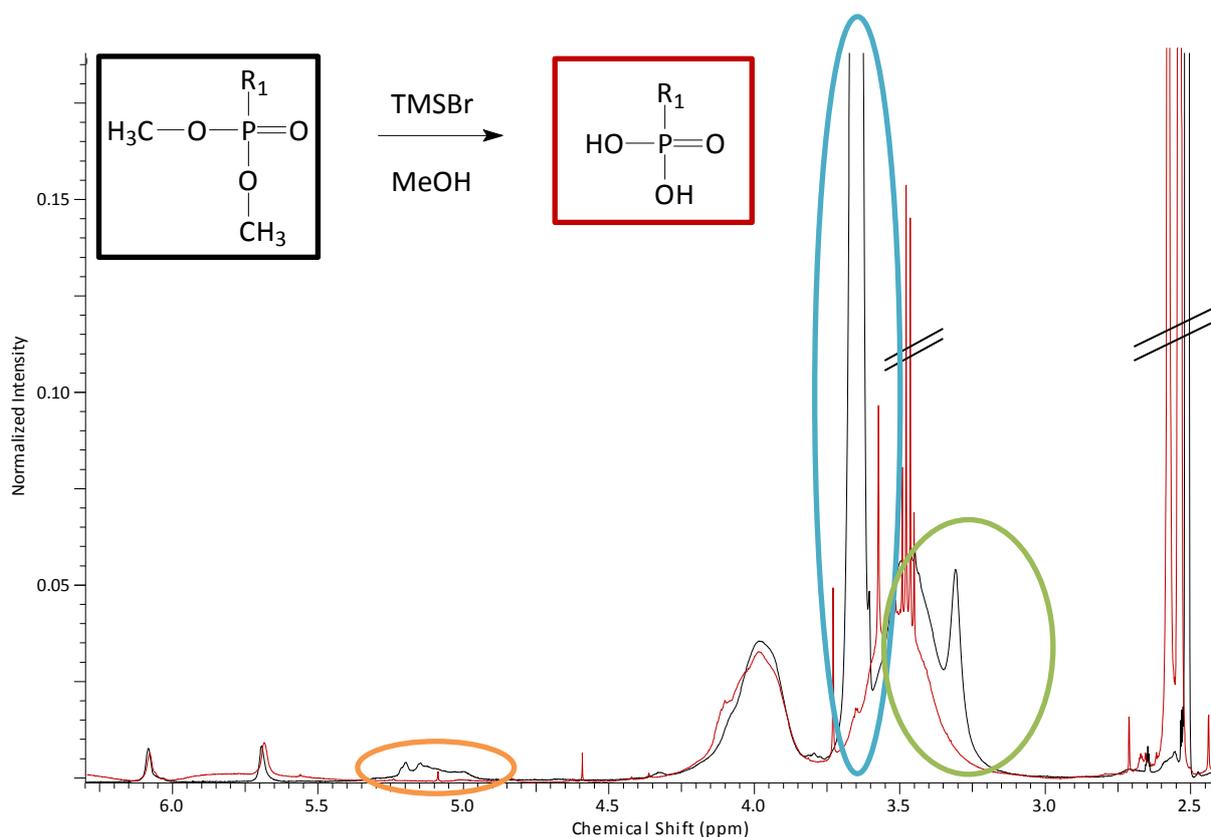
Tabelle 39: Ergebnisse der Phosphonsäureesterspaltung von AA/ECPPAE/GDMA-Terpolymeren mit TMSBr und Methanol, 5 h, 30 °C.

| Bezeichnung     | Ausgangszusammensetzung AA/ECPPAE/GDMA (mol%/mol%/mol%) | Verhältnis ECPPAE/TMSBr (mol/mol) | Ausbeute (%) | Anteil ECPPAE nach Spaltung (%) | GPC <sup>a)</sup>              |                |                                |
|-----------------|---|-----------------------------------|--------------|---------------------------------|--------------------------------|----------------|--------------------------------|
|                 |   |                                   |              |                                 | M <sub>n</sub>                 | M <sub>w</sub> | M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> |
|                 |   |                                   |              |                                 | (kg/mol)                       |                |                                |
| Ter(6b)_25_Mg-1 | -   | -                                 | 83,0         | -                               | 58                             | 340            | 5,86                           |
| Ter(6b)_25_S-1  | 45/35/20  | 1 : 3                             | 53,4         | 0 <sup>b, c)</sup>              | 42                             | 286            | 6,81                           |
| Ter(6b)_25_Mg-2 | -   | -                                 | 50,2         | -                               | 18                             | 170            | 9,44                           |
| Ter(6b)_25_S-2  | 15/35/50  | 1 : 3                             | 83,4         | 0 <sup>b, c)</sup>              | 42                             | 227            | 5,40                           |
| Ter(6c)_25_Mg-2 | -   | -                                 | 24,6         | -                               | 1,4                            | 22             | 15,71                          |
| Ter(6c)_25_S-1  | 43/45/12  | 1 : 3                             | 60,3         | 0 <sup>b, c, d)</sup>           | Produktmenge nicht ausreichend |                |                                |

a) GPC: NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, PAA-Na-Salz-Standard; b) Nebenreaktion: Abnahme der Doppelbindungsintensitäten (< 3 %); c) Nebenreaktion: Spaltung der Etherbindung (< 10 %); Nebenreaktion: Spaltung von C(O)OCH<sub>2</sub> (< 3 %); alle Proben wurden mittels Dialyse in Ethanol aufgearbeitet

Die Umsetzungen konnten mit Ausbeuten > 50 % durchgeführt werden; die Spaltung des Phosphonsäureesters erfolgte nur teilweise selektiv. Der Phosphonsäureester konnte in jedem Fall erfolgreich gespalten werden, wie das dazugehörige <sup>31</sup>P-Spektrum beweist (Verschiebung von 30,74 ppm nach 22,88 ppm an Beispiel Ter(6b)\_25\_S-1, s. Anhang, Abschnitt c, Abbildung 9-10). Allerdings konnte ebenso (in geringem Ausmaß) die Hydrolyse von C(O)OCH<sub>2</sub>-Gruppen beobachtet werden. Die so gegebenenfalls entstandenen Carbonsäuregruppen konnten jedoch nicht von den schon vorhandenen unterschieden werden. Zusätzlich war es nicht möglich, die Phosphonsäure-Signale des ECPPA- und die Carbonsäure-Signale der PAA nach der Hydrolyse zu trennen, was eine genaue Bestimmung des Hydrolysegrades der Carbonsäureestereinheiten unmöglich machte. Des Weiteren konnte die Spaltung der Etherbindung des ECPPAE-Comonomers nachgewiesen werden, da die Intensität des breiten Signals bei 3,4 ppm (ersichtlich aus Abbildung 62) nach der Hydrolyse deutlich abgenommen hat (vgl. schwarzes mit rotem Spektrum, grüne Markierung). Somit entsteht nach der Hydrolyse mit TMSBr ein Polymer,

das wenigstens 5 - 6 Comonomerstrukturen innerhalb der Wiederholeinheit aufzeigt. Diese können jedoch aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeiten nicht voneinander unterschieden werden. Zusätzlich lassen sich Hydroxylgruppen, welche aus der Hydrolyse der Etherbindung resultieren, nicht von schon vorhandenen Signalen trennen. Somit ist die genaue Bestimmung der Zusammensetzung der Terpolymere nach der Entschützung nicht möglich. Ferner ist die -CH-Bindung von **Isomer 2** (vgl. Abbildung 59) nicht mehr nachweisbar (orangefarbene Markierung), was auf die komplette Hydrolyse dieses Isomers hindeutet.



**Abbildung 62:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren vor (**Ter(6c)<sub>25</sub>Mg-2** (schwarz)) und nach der Esterspaltung mit TMSBr (**Ter(6c)<sub>25</sub>S-1** (rot)) in DMSO- $d_6$ .

Aus dem Spektrum kann ferner erkannt werden, dass die Signalintensität bei 4 ppm abnimmt, was, wie schon erwähnt, auf die Hydrolyse von C(O)OCH<sub>2</sub>-Gruppen hindeutet. Allerdings kann auch hier nicht bestimmt werden, welche Carbonsäureestergruppen im Molekül gespalten wurden. Abbildung 63 zeigt mögliche Änderungen des Terpolymers nach der Esterspaltung. Die Bildung dieser Nebenprodukte hätte gegebenenfalls mit einem milderem Spaltungsmittel, wie Trimethylsilylchlorid oder -iodid, vermieden werden können, auch wenn dies eine deutlich längere Reaktionsdauer nach sich gezogen hätte.

Ein Vergleich der Molmassen vor und nach der Phosphorsäureesterhydrolyse ergibt, dass im Falle des **Ter(6b)<sub>25</sub>S-1** eine Abnahme von  $M_w$  und  $M_n$  zu beobachten ist, die Dispersität jedoch geringfügig höher als bei dem Ausgangsterpolymer ist. Die Abnahme der Molmasse spricht für eine Spaltung der oben beschriebenen Einheiten.

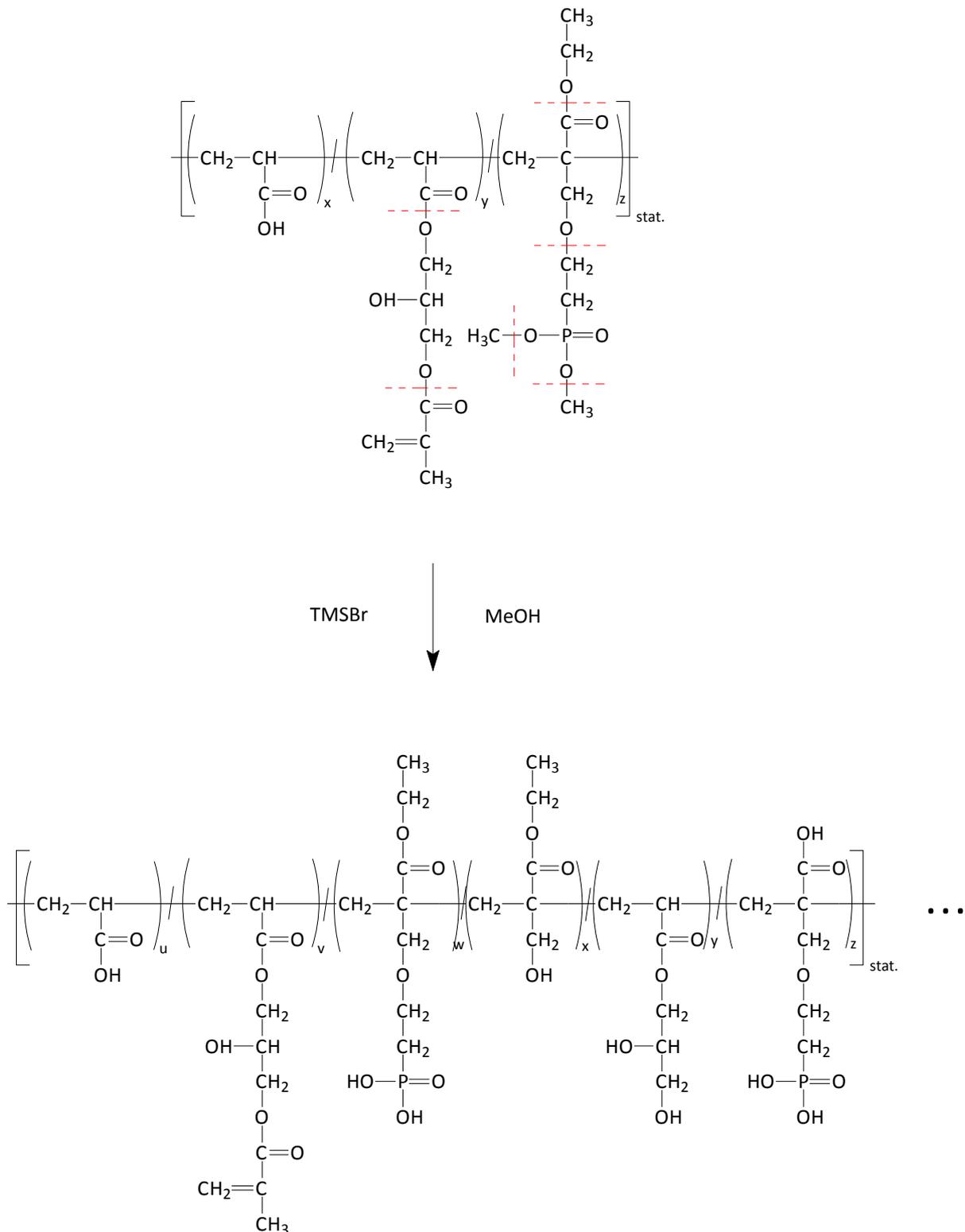


Abbildung 63: Mögliche Struktur der AA/ECPPA/GDMA-Terpolymere nach der Esterspaltung.

Für die Probe *Ter(6b)\_25\_S-2* konnte hingegen eine schmalere Dispersität erzeugt werden, allerdings unter Zunahme der gewichts- und zahlenmittleren Molmasse. Die Dispersitätsänderung könnte mitunter aus der gewählten Aufarbeitung mittels Dialyse resultieren.

### *4.3.6.3 Zwischenzusammenfassung Phosphonsäureesterspaltung von modifizierten HEMA- bzw. Acrylsäure-Copolymeren*

Die Phosphonsäureesterhydrolyse der ECPPAE-Einheiten innerhalb der modifizierten Copolymere wurde erfolgreich, mit Trimethylsilylbromid unter sehr milden Bedingungen, mit anschließender Methanolyse durchgeführt. Trotz der Selektivität des TMSBr während der Entschützung von Phosphonsäureestern konnte bei den HEMA/ECPPA/IEMA-Terpolymeren eine geringfügige Spaltung der durch die Substitution der Hydroxylgruppen erzeugten Urethanbindungen beobachtet werden. Des Weiteren ist die Hydrolyse der Carbonsäureesterbindungen ebenfalls in geringem Ausmaß erfolgt. Es konnte aufgrund der strukturellen Ähnlichkeiten nicht bestimmt werden, welcher der Carbonsäureester gespalten wurde. Somit kann gegebenenfalls eine Abnahme der Doppelbindungsintensitäten aus dem Protonenspektrum nach der Spaltung sowohl auf die Spaltung der Urethanbindung, wie auch auf der Hydrolyse der Carbonsäureester basieren.

## 4.4 Untersuchungen der Eigenschaften ausgewählter Polymere

### 4.4.1 Löslichkeitsuntersuchungen

Diese Untersuchungen wurden bei Raumtemperatur und mit dem Ziel durchgeführt, einen Überblick über die Löslichkeiten der Homo- und insbesondere der Copolymere vor und nach der polymeranalogen Umsetzung mit IEMA bzw. GDMA zu erhalten. Dabei lag das Hauptaugenmerk hauptsächlich in der Betrachtung der Polymerlöslichkeiten in wässrigen bzw. nicht toxischen Lösungsmitteln, wie Ethanol und Wasser, um eine spätere, mögliche Produktanwendung in medizinischen/dentalen Bereichen zu gewährleisten. Ferner wurden drei dipolar aprotische Lösungsmittel getestet, die der Ermittlung der Löslichkeiten für die nasschemischen Charakterisierungsmethoden dienen. Darauf aufbauend sollten die polymeranalogen Reaktionen selbst in Dimethylsulfoxid (DMSO) und Dimethylformamid (DMAc) durchgeführt werden. THF und Aceton wurden ebenfalls als (leichtflüchtige) Lösungsmittel eingesetzt, da es mitunter notwendig ist, das Lösungsmittel schnell aus den Produkten zu entfernen (z. B. durch Verdampfung).

#### 4.4.1.1 Löslichkeitsverhalten der Homopolymere

Die Überprüfung der Löslichkeiten ausgewählter Homopolymere ist in nachfolgender Tabelle 40 zusammengefasst.

**Tabelle 40: Löslichkeiten ausgewählter Homopolymere.**

| Bezeichnung | Ethanol | Aceton | Wasser | THF   | DMF   | DMSO  | DMAc  |
|-------------|---------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|
| Homo(1)-1   | l.      | n. l.  | n. l.  | n. l. | l.    | l.    | l.    |
| Homo(2)-1   | l.      | n. l.  | l.     | n. l. | n. l. | l.    | n. l. |
| Homo(3)-1   | n. l.   | n. l.  | l.     | n. l. | l.    | l.    | t. l. |
| Homo(4)-1   | n. l.   | n. l.  | l.     | n. l. | l.    | l.    | l.    |
| Homo(5)-1   | n. l.   | n. l.  | l.     | n. l. | n. l. | n. l. | n. l. |

l. = löslich, n. l. = nicht löslich, t. l. = teillöslich; Homo(1)-1 = Homo(HEMA), Homo(2)-1 = PAA, Homo(3)-1 = Homo(ECPPA), Homo(4)-1 = Homo(ECPPAE), Homo(5)-1 = Homo(DMPPA)

Homo(1)-1 löst sich in Ethanol und den dipolar aprotischen Lösungsmitteln und wie es zu erwarten war, nicht in Wasser. Eine Löslichkeit in Aceton bzw. dem cyclischen Ether ist ebenfalls nicht gegeben. Die PAA, Homo(2)-1, löst sich sehr gut in Wasser, Ethanol, wie auch in DMSO und DMAc. Dieses Homopolymer löst sich jedoch nicht in Aceton oder THF. Wasserlöslich erscheinen zudem Homo(3)-1 bzw. Homo(5)-1 und Homo(4)-1, wobei Homo(4)-1 und Homo(3)-1 zusätzlich in DMF, DMSO und teilweise auch in DMAc löslich sind. Eine Trübung der Lösungen konnte – unabhängig vom Lösungsmittel - generell nicht beobachtet werden.

## 4.4.1.2 Löslichkeitsverhalten der HEMA-Polymere

Das in Abbildung 64 dargestellte Schema beschreibt die durchschnittliche Löslichkeit der HEMA-Copolymere sowie der mit IEMA-modifizierten Terpolymere. Eine genaue Aufschlüsselung des Löslichkeitsverhaltens der Proben findet sich im Anhang, Abschnitt e, Tabelle 9 ff.

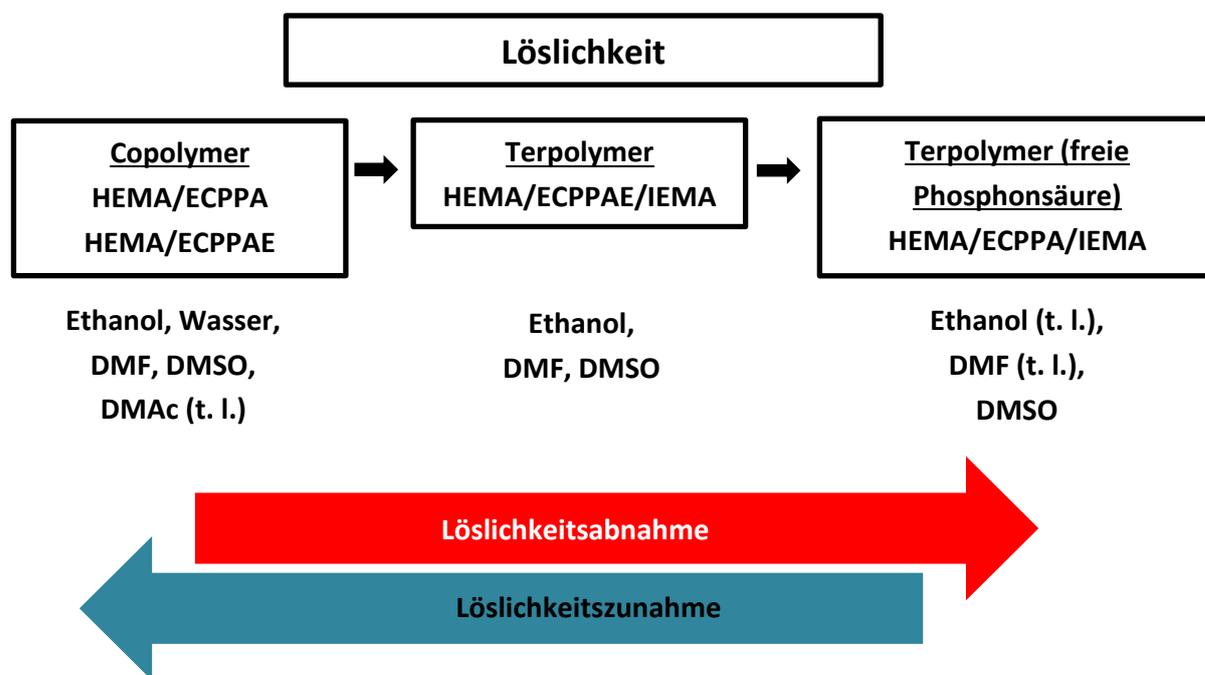


Abbildung 64: Schematische Darstellung des Löslichkeitsverhaltens der HEMA-Polymere (t. l. = teillöslich).

Die HEMA/ECPPAE-Copolymere lösen sich größtenteils unabhängig von ihrer Zusammensetzung sehr gut in Wasser und in dem für die chemische Analytik benötigten Lösungsmittel DMSO sowie DMF. Es ist keine Löslichkeit in Aceton oder THF zu beobachten. Die HEMA/ECPPA-Copolymere sind in DMAc teillöslich, obwohl es sich dabei vermutlich um einen physikalischen Effekt handelt (Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen) da dieses Verhalten von der Lagerung der Proben abhängig ist. Der Zusatz eines Kettenreglers wirkt sich nicht negativ auf die Löslichkeit der Copolymere aus: die Kettenregelung scheint sie hingegen geringfügig in dem Sinne zu verbessern, dass eine schnellere Löslichkeit erzielt wird. Die Art und Konzentration des Kettenreglers (ME oder NAC) scheint ferner unerheblich für das Löslichkeitsverhalten zu sein. Bei einem hohen Anteil des Phosphonsäurecomonomers ECPPA im Copolymer (50 mol%) verschlechtert sich das Löslichkeitsverhalten in Ethanol. Dies war zu erwarten, da das Homopolymer selbst (Homo(3)-1) in dem Alkohol unlöslich ist.

Die Löslichkeitsuntersuchungen der mit IEMA modifizierten HEMA-Copolymere wurden analog zu den Charakterisierungen der entsprechenden Homo- und Copolymere in Ethanol, Wasser, Aceton, THF und ausgewählten dipolar aprotischen Lösungsmitteln durchgeführt. Die Substitution von 30 mol% der HEMA-Hydroxylgruppen eines Copolymers führt zu Produkten, welche sich in Ethanol, DMF und DMSO lösen, jedoch nicht in Wasser und nur teilweise in dem für die GPC benötigten Lösungsmittel DMAc. Somit führt der Einbau von 30 mol% IEMA nur in

geringem Maß zu Änderungen im Löslichkeitsverhalten, da die Ausgangscopolymere ebenfalls in den o. g. Lösungsmitteln löslich erscheinen. Die Entschützung des Phosphonsäureesters führt hingegen zu einer rapiden Verschlechterung der Löslichkeiten. Diese Produkte sind lediglich noch in Ethanol und DMSO löslich und benötigen einen längeren Zeitraum (48 h), um diese Löslichkeit zu erreichen. Somit wirkt sich die freie Phosphonsäure deutlich negativ auf das Löslichkeitsverhalten aus (möglicherweise durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen im Festkörper). Wird der Umsetzungsgrad von 30 auf 15 mol% bei gleichbleibender Ausgangscopolymerzusammensetzung reduziert, hat dies keinen deutlichen Effekt auf die Löslichkeiten. Das Terpolymer ist dementsprechend in Ethanol und DMF bzw. DMSO löslich. In DMAc wird bestenfalls eine Teillöslichkeit erzielt, was möglicherweise auf einen Anteil an Vernetzungen hindeuten könnte. Es ist auch denkbar, dass sich diese Teillöslichkeiten ebenfalls auf DMF und DMSO beziehen, wobei hier allerdings keine unlöslichen Anteile beobachtet werden konnten. Eine (anteilige) Vernetzung ist jedoch grundsätzlich möglich, insbesondere ausgelöst durch die Aufarbeitung. Die Temperatur, welche zum Einengen der Reaktionslösung genutzt wurde, betrug  $\leq 60$  °C und könnte zur thermisch initiierten Vernetzung geführt haben. Da keine näheren Untersuchungen diesbezüglich erfolgten, kann keine genaue Aussage dazu getroffen werden.

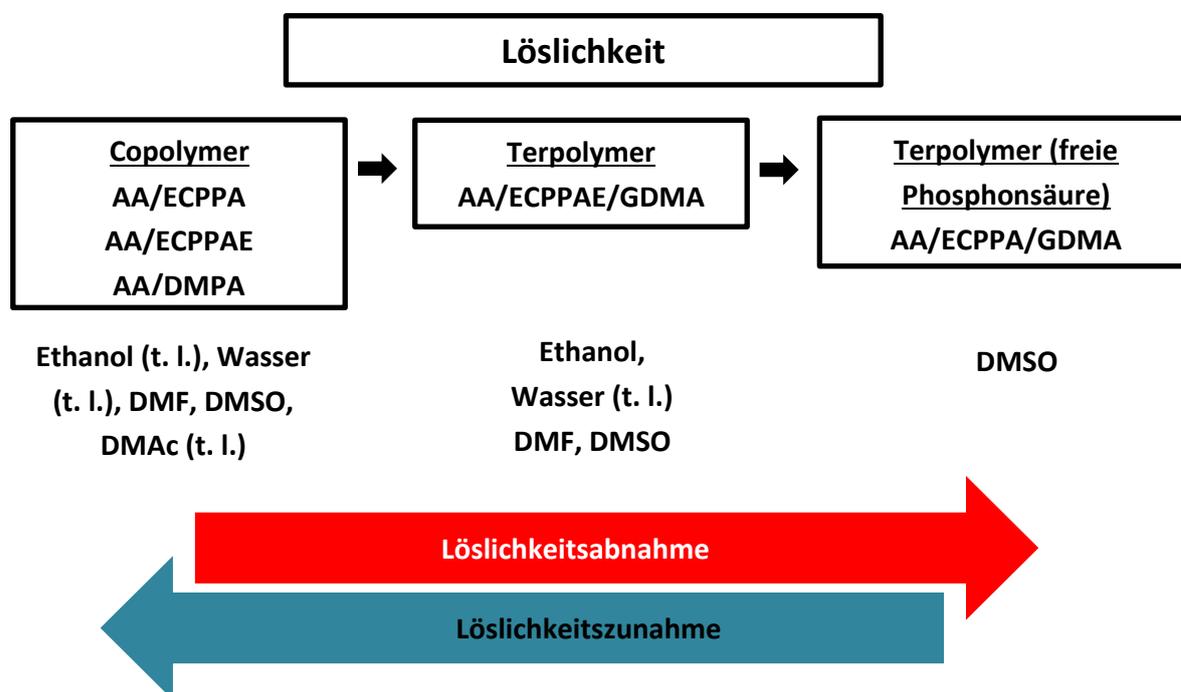
Aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeitseigenschaften der Terpolymere mit dem gleichen Substitutionsgehalt an IEMA kann vermutet werden, dass die Löslichkeitsverbesserungen primär vom jeweiligen Ausgangscopolymer beeinflusst werden und weniger vom Gehalt an IEMA. Die Spaltung des Phosphonsäureesters bewirkt eine Verschlechterung des Lösungsverhaltens der Terpolymere, unabhängig von ihrem Substitutionsgrad und scheinbar unbeeinflusst von der ursprünglichen Kettenregelung der Ausgangscopolymere.

#### 4.4.1.3 Löslichkeitsverhalten der Acrylsäure-Polymere

Die allgemeine Löslichkeitstendenz der AA-Polymere ist schematisch in Abbildung 65 dargestellt. Die tabellarisierten Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen der AA-Copolymere, ihrer kettengeregelten Analoga sowie der AA-Terpolymere können dem Anhang, Abschnitt e, Tabelle 10 ff, entnommen werden. Die AA/ECPPA-Copolymere lösen sich in Wasser und den dipolar aprotischen Lösungsmitteln. Mit abnehmendem Gehalt des AA-Comonomers nimmt auch die Löslichkeit in Alkohol ab. Dieses Verhalten war jedoch von den Löslichkeiten der Homopolymere ableitbar, da sich AA in Ethanol löst, ECPPA (Homo(3)-1) jedoch nicht. Diese Begebenheit kann nicht durch die Zugabe des Kettenreglers verbessert werden. Demzufolge wirkt sich das NAC bei diesem Copolymersystem nicht auf die Löslichkeit aus, da die Ergebnisse von unregelter zu geregelter Probe direkt vergleichbar sind.

Bei dem Copolymersystem AA/ECPPAE hingegen kann eine gute Löslichkeit in Ethanol beobachtet werden, jedoch sinkt tendenziell die Fähigkeit der Wasserlöslichkeit der Polymere mit steigendem Anteil des ECPPAE. Die Kettenregelung wirkt sich geringfügig verbessernd auf das Löslichkeitsverhalten aus.

Die Copolymere des Typs AA/DMPPA lösen sich hervorragend in Wasser sowie DMSO, jedoch nicht in Aceton, THF bzw. DMAc. Es konnte hingegen eine Teillöslichkeit der Copolymere in Ethanol erreicht werden, welche jedoch nur bei einem hohen Gehalt an AA (> 70 mol%) auftritt.



**Abbildung 65:** Schematische Darstellung des Löslichkeitsverhaltens der AA-Polymere (t. l. = teillöslich).

Die Löslichkeiten der mit GDMA modifizierten AA-Copolymere wurden ebenfalls in Ethanol, Wasser, Aceton, THF und ausgewählten dipolar aprotischen Lösungsmitteln charakterisiert. Das Terpolymer mit einem geringen GDMA-Substitutionsgehalt löst sich in Ethanol, Wasser, DMF, DMSO und in DMAc. Die Löslichkeit hat sich dementsprechend geringfügig mit der Substitution verbessert. Allerdings wirkt sich ein hoher Gehalt an GDMA nachteilig auf das Löslichkeitsverhalten aus, da hier nur noch eine Löslichkeit in DMSO beobachtet wurde. Es ist denkbar, dass es innerhalb des Moleküls zu Vernetzungsreaktionen kam, welche vermutlich thermisch initiiert wurden.

Die Phosphonsäureesterhydrolyse mit TMSBr/MeOH brachte Produkte hervor, deren Zusammensetzung aufgrund von Nebenreaktionen nicht bestimmt werden konnte. Tendenziell kann jedoch erkannt werden, dass mit einem hohen Substitutionsgrad (50 mol%) nach der Hydrolyse bedeutend geringere Löslichkeiten erzielt werden, als mit einem geringeren GDMA-Anteil.

#### 4.4.1.4 *Zwischenzusammenfassung zum Löslichkeitsverhalten ausgewählter Co- und Terpolymere*

Für die HEMA/ECPPAE-Copolymere waren Löslichkeiten in Ethanol und den dipolar aprotischen Lösungsmitteln und bei höheren Anteilen des ECPPAE zusätzlich eine Löslichkeit in Wasser zu beobachten. Die Zugabe eines Kettenreglers wirkte sich dabei nur unwesentlich auf den Löslichkeitscharakter dieser Copolymerserie aus. Vergleichbare Löslichkeiten wurden ebenfalls bei den AA-basierenden Copolymeren mit ECPPAE festgestellt; hier sinkt jedoch die Löslichkeit in

Wasser mit steigendem Anteil des ECPPAE-Comonomers. Eine Verbesserung des Löslichkeitsverhaltens durch den Zusatz eines Kettenreglers kann nicht erkannt werden; die Copolymere lösen sich allenfalls schneller in den getesteten Lösungsmitteln. Die modifizierten Copolymere des Typs HEMA/ECPPAE/IEMA sind unabhängig von ihrem Substitutionsgrad löslich in Ethanol, DMF und DMSO. Die Löslichkeit verbessert sich, wenn kettengeregelte Ausgangscopolymere für die polymeranaloge Reaktionen zum Einsatz kamen. Nach der Hydrolyse des ECPPAE nimmt die allgemeine Löslichkeit ab, die Produkte sind jedoch nicht vernetzt, da auch hier eine Löslichkeit in Ethanol, DMF und DMSO besteht.

Die auf AA basierenden Copolymere, welche polymeranalog mit GDMA umgesetzt wurden, sind mit einem Substitutionsgrad der COOH-Gruppen von < 25 mol% löslich in Ethanol, Wasser, DMF und DMSO. Die Wasserlöslichkeit scheint durch die Substitution verbessert zu werden, da die korrespondierenden Ausgangscopolymere selbst keine Wasserlöslichkeit aufweisen. Wenn mehr als 25 mol% der Carboxylgruppen umgesetzt wurden, sinkt das Löslichkeitsvermögen dieser Produkte, so dass keine Löslichkeit in Wasser und DMF mehr erzielt werden kann. Durch die Spaltung des Phosphonsäureesters sind Produkte entstanden, deren Zusammensetzung – aufgrund hoher struktureller Ähnlichkeiten – nicht eindeutig bestimmt werden konnten. Aufgrund dessen ist es auch nicht möglich, Aussagen über die Löslichkeit in Zusammenhang mit der Struktur zu treffen. Alle Produkte sind jedoch löslich in DMSO, so dass eine vollständige Vernetzung ausgeschlossen werden kann.

Dass alle Produkte (auch nach der Modifizierung) löslich erscheinen, ist eine exzellente Voraussetzung für die Erzeugung von dünnen Filmen bzw. Schichten.

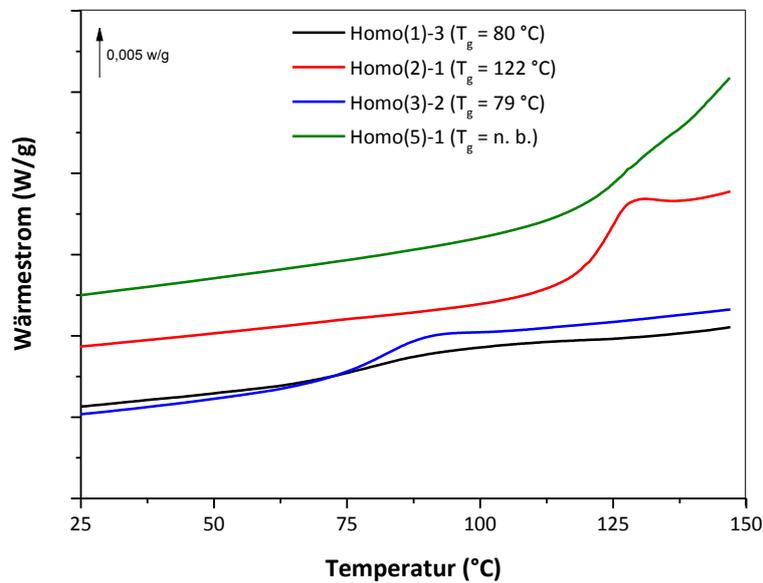
#### **4.4.2 Untersuchung zum Erweichungsverhalten**

Die Charakterisierung des Erweichungsverhaltens ausgewählter Polymere erfolgte mittels modulierter dynamischer Differenzkalorimetrie. Die Untersuchungen sollten Aufschluss über die Glasübergangs- und (möglicherweise) Schmelztemperatur in Abhängigkeit der strukturellen Begebenheiten geben. Eine tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse aus den DSC-Untersuchungen ist dem Anhang, Abschnitt f, Tabelle 13 - 15, zu entnehmen.

##### **4.4.2.1 Untersuchungen zum Erweichungsverhalten der Homopolymere**

Variationen des thermischen Verhaltens sind ein Hinweis auf strukturelle Unterschiede innerhalb der Makromoleküle, z. B. die Kettenlänge und –steifigkeit, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, welche über Carbonyl- oder P=O-Bindungen erzeugt werden, und ob es den Ketten beispielsweise möglich ist, sich definiert anzuordnen, was zu kristallinen Bereichen innerhalb des Polymers führen könnte. Alle Homopolymere weisen einen Glasübergang, aber keinen Schmelzbereich auf (s. DSC-Heizkurven vom 2. Aufheizen, Abbildung 66). Daraus kann abgeleitet werden, dass alle Homopolymere amorph vorliegen und keine Kristallinität bzw. Teilkristallinität aufweisen. Homo(1)-3 und Homo(2)-1 zeigen den höchsten Glasübergang aus der Homopolymerreihe, wobei der  $T_g$ -Wert von Homo(1)-3 (80 °C) leicht niedriger und der  $T_g$ -Wert

von Homo(2)-1 (122 °C) höher ausfällt, als in der Literatur beschrieben. So weist PAA nach [58] einen  $T_g$  bei 106 °C und Poly(HEMA) einen  $T_g$  bei 85 °C auf. Die Verringerung der Glasübergangstemperatur könnte mit dem Vorhandensein von Feuchtigkeit im Polymer erklärt werden, da diese den  $T_g$  absenkt.



**Abbildung 66:** DSC-Kurven des 2. Aufheizens für die Homopolymere (mit Homo(1)-3 = Homo(HEMA), Homo(2)-1 = PAA, Homo(3)-2 = Homo(ECPPA), Homo(5)-1 = Homo(DMPPA)).

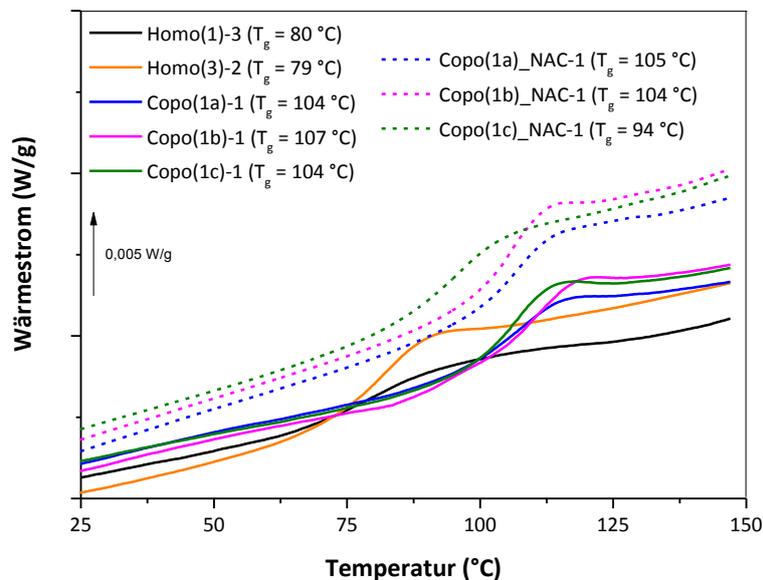
Es kann ferner vermutet werden, dass der höhere  $T_g$ -Wert der PAA mit der Bildung von Anhydriden einhergeht, welche aus der Wasserabspaltung resultieren [235]. Mit steigender Länge der Seitenketten verringert sich die Glasübergangstemperatur, da die Seitenketten als eine Art „Weichmacher“ fungieren. Je weiter die Ketten auseinander liegen - und somit weniger Wechselwirkungen miteinander eingehen können - desto mehr verbessert sich die Beweglichkeit derselbigen. Der  $T_g$ -Wert wird somit erniedrigt, wie der Vergleich von Homo(2)-1, Homo(1)-3 und Homo(3)-2 zeigt. Für das Homopolymer ECPPAE konnte kein Glasübergang (bis – 80 °C) ermittelt werden, es ist jedoch wahrscheinlich, dass dieser unterhalb der Raumtemperatur angesiedelt ist (Probe erscheint als hochviskose Flüssigkeit). Da es jedoch bezüglich der Kettenlänge von Homo(3)-2 und Homo(4)-1 keine Unterschiede gibt, kann die starke Abweichung der Glasübergangstemperaturen nicht eindeutig geklärt werden. Denkbar wäre es jedoch, dass der niedrige  $T_g$  mit der Phosphonsäureestergruppe selbst einhergeht. So beschrieben Wu *et al.*, dass innerhalb von Polystyren/Vinylphosphonsäureester-Copolymeren die Glasübergangstemperatur bei steigender Konzentration des ECPPAE im Copolymer stark abnahm [236]. Sie erklärten diesen Effekt damit, dass es sich bei der Phosphonsäureestergruppe um eine voluminöse Gruppe handelt, welche innerhalb eines Polymers das freie Volumen erhöht und somit den  $T_g$ -Wert erniedrigt. Diese Ergebnisse bestätigen die aus den dilatometrischen Untersuchungen abgeleitete Vermutung, dass das freie Volumen des ECPPAE deutlich größer ist als das freie Volumen des ECPPA, da dieser Umstand mit verändertem Kontraktionsverhalten bzw. größerem

Polymerschrumpf einhergeht. Für das Homopolymer von DMPPA konnte kein spezifischer Glasübergang bestimmt werden, da dieser sehr breit erscheint.

#### 4.4.2.2 Untersuchungen zum Erweichungsverhalten ausgewählter HEMA-Copolymersysteme

##### HEMA-Copolymere mit ECPPA (Copo(1))

Es ist deutlich anhand Abbildung 67 zu erkennen, dass hier die Glasübergangstemperaturen der Homopolymere unter denen der Copolymere liegen. Eine mögliche Erklärung hierfür, könnte die Ausbildung von Vernetzungen sein, was sich jedoch während der Löslichkeitsuntersuchungen nicht bestätigt hat. Ferner ist es möglich, dass ein hoher Gehalt an Wasserstoffbrückenbindungen und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen den  $T_g$ -Wert maßgeblich beeinflusst haben.

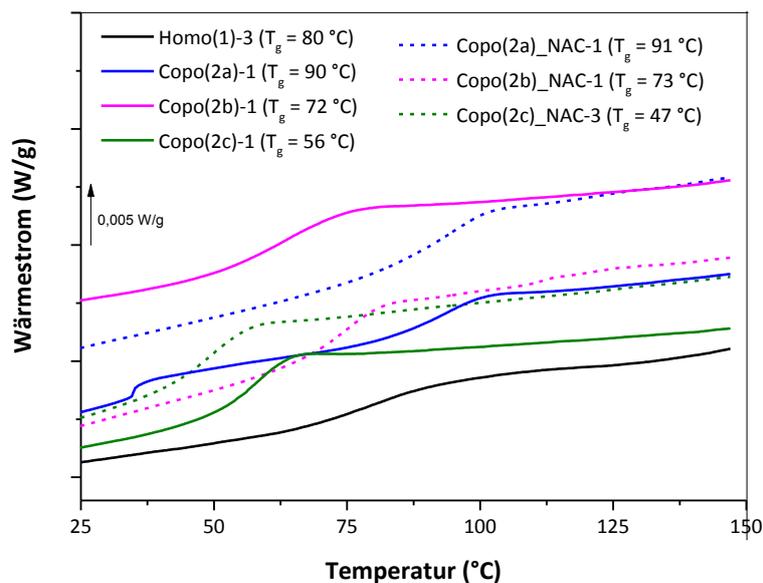


**Abbildung 67:** DSC-Kurven des 2. Aufheizens für die Copo(1)-Serie (HEMA/ECPPA) im Vergleich mit Homo(1)-3 (Homo(HEMA)).

Während sich der  $T_g$  bei den unregulierten Copolymeren mit Zunahme des ECPPA-Anteils nicht wesentlich ändert, kann eine Abnahme der Glasübergangstemperatur beobachtet werden, wenn eine Kettenregelung vorgenommen wurde. Der Gehalt an Kettenregler (NAC) wurde dabei konstant für alle Copolymerzusammensetzungen gewählt. Die Abnahme des  $T_g$  erklärt sich mit der besseren Beweglichkeit der Ketten, welche auf die durch das NAC verursachte Molmassenreduzierung zurückzuführen ist. Allerdings kann nur bei der 50/50 mol% Zusammensetzung eine deutliche Verringerung des  $T_g$  beobachtet werden, während bei einem ECPPA-Gehalt von  $\geq 70$  mol%, die  $T_g$ -Werte von geregelter zu unregelter Probe direkt vergleichbar sind.

HEMA-Copolymere mit ECPPAE (Copo(2))

Die Heizkurven aus dem zweiten Aufheizen der Glasübergänge für die HEMA/ECPPAE-Copolymere sind in Abbildung 68 dargestellt. Daraus geht hervor, dass die Glasübergangstemperaturen der Copolymere bis auf die Proben mit einem hohen HEMA-Anteil (90 mol%) unter denen der Homopolymere liegen. Durch die sehr niedrige Glasübergangstemperatur des ECPPAE sinken die  $T_g$ -Werte mit steigendem Anteil des ECPPAE im Copolymer ab.



**Abbildung 68:** DSC-Kurven des 2. Aufheizens für die Copo(2)-Serie (HEMA/ECPPAE) im Vergleich mit Homo(1)-3 (Homo(HEMA)).

Der Zusatz des Kettenreglers scheint die Glasübergangstemperaturen nur bei hohen Gehalten des ECPPAE-Comonomers zu beeinflussen; bei den Zusammensetzungen 90/10 bzw. 70/30 mol% bleiben die  $T_g$ -Werte der Copolymere mit und ohne Kettenregler vergleichbar.

#### 4.4.2.3 Untersuchungen zum Erweichungsverhalten ausgewählter Acrylsäure-Copolymersysteme

AA-Copolymere mit ECPPAE (Copo(4))

Die Copolymere vom Typ AA/ECPPAE weisen Glastemperaturen auf (s. Abbildung 69, links), welche unterhalb des  $T_g$ -Wertes der PAA und oberhalb des  $T_g$ -Wertes des ECPPAE liegen. Der  $T_g$  sinkt mit steigendem Anteil an ECPPAE, wobei der Glasübergang bei dem Copolymer der Zusammensetzung 50/50 mol% 21 K bzw. 24 K niedriger liegt, als noch bei den Proben welche nur 10 mol% ECPPAE aufweisen. Auch bei dieser Copolymerserie führt der Kettenregler allgemein zu einem Abfall der Glasübergangstemperaturen. Dies deutet darauf hin, dass die Molmassen nach der Kettenregelung bedeutend niedriger sind, wodurch eine vermehrte Beweglichkeit innerhalb der Makromolekülketten möglich ist.

Der größte Effekt (Unterschiede der  $T_g$ -Werte im Vergleich von unregelter mit geregelter Probe) kann bei Copo(4b) (70/30 mol%) beobachtet werden.

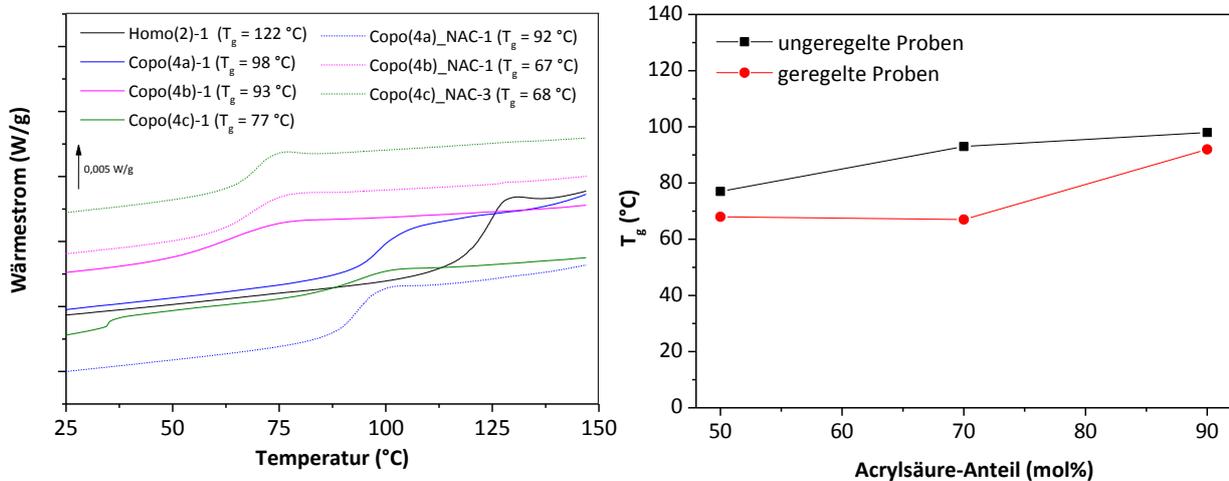


Abbildung 69: DSC-Kurven des 2. Aufheizens für die Copo(4)-Serie (AA/ECPPAE, links), im Vergleich mit Homo(2)-1 (PAA) und die  $T_g$ -Werte in Abhängigkeit vom AA-Anteil (ungeregelt schwarz, kettengeregelt rot) (rechts).

Zur Veranschaulichung des Zusammenhangs der  $T_g$ -Werte mit der Polymerzusammensetzung und der Präsenz des Kettenreglers wurde eine grafische Auftragung der selbigen (s. Abbildung 69 rechts) vorgenommen.

#### AA-Copolymere mit DMPPA (Copo(5))

Copolymere von AA und DMPPA weisen ebenfalls Glastemperaturen auf (s. Abbildung 70), welche unterhalb des  $T_g$ -Werts der PAA liegen.

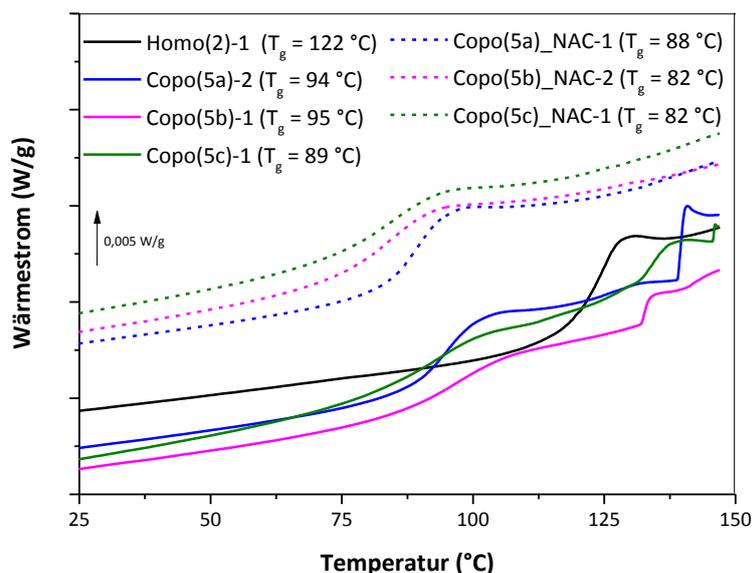


Abbildung 70: DSC-Kurven des 2. Aufheizens für die Copo(5)-Serie (AA/DMPPA) im Vergleich mit Homo(2)-1 (PAA).

Da für das Homopolymer von DMPPA kein Glasübergang bestimmt werden konnte, kann möglicherweise aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zu ECPPA und AA selbst, ebenfalls von einem hohen  $T_g$ -Wert ausgegangen werden. Dieser könnte möglicherweise zwischen den Glasübergängen von Homo(2)-1 und Homo(3)-2 angesiedelt sein. Darauf lässt die geringe Abnahme der Temperatur innerhalb der Glasübergänge für diejenigen Copolymere schließen, welche einen hohen Anteil von DMPPA aufweisen. Auch der Zusatz des Kettenreglers scheint nur geringfügig zur Senkung der Glasübergangstemperaturen beizutragen, so dass lediglich eine  $T_g$ -Temperaturabnahme von 12 K beobachtet werden konnte (Copo(5b)).

#### 4.4.2.4 Untersuchungen zum Erweichungsverhalten ausgewählter HEMA-Terpolymere (Ter(2))

Die Heizkurven (2. Aufheizen), welche aus der modulierten DSC der Produkte aus den partiellen polymeranalogon Umsetzungen mit IEMA erhalten wurden, sind zusammen mit den Ergebnissen eines Vergleichscopolymers (Copo(2a), 90/10 mol%) in Abbildung 71 dargestellt.

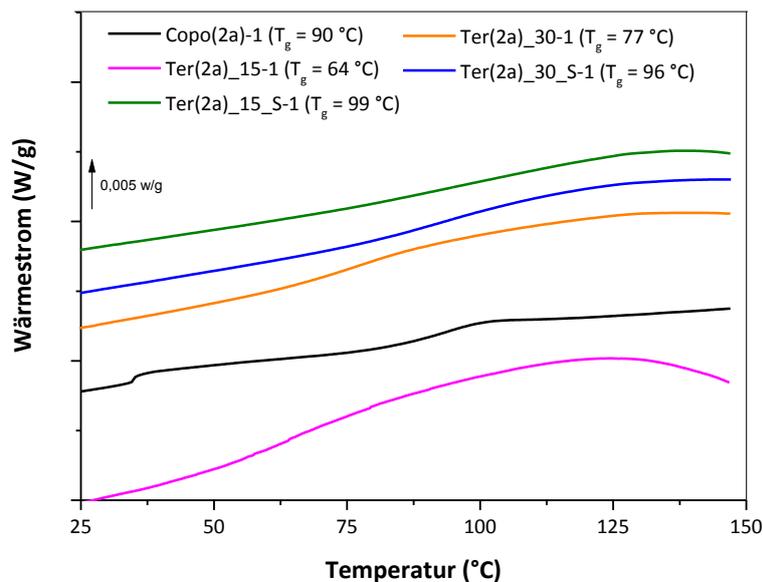
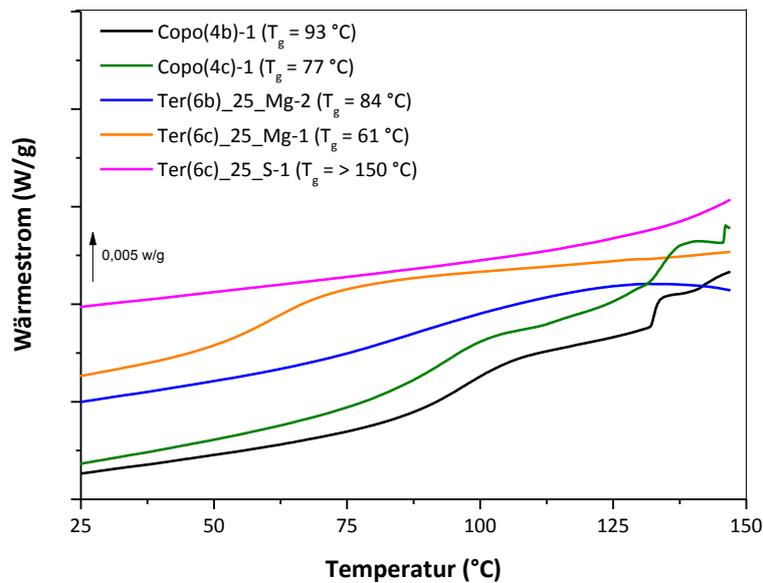


Abbildung 71: DSC-Kurven des 2. Aufheizens für ausgewählte HEMA-Terpolymere (HEMA/ECPPA(E)/IEMA) im Vergleich mit Copo(2a)-1 (HEMA/ECPPAE).

Die Glasübergänge der Terpolymere sind deutlich niedriger als die des Vergleichscopolymers. Die Seitenkettenverlängerung mit IEMA scheint Wechselwirkungen innerhalb des Moleküls zu verringern und die Kettenbeweglichkeit zu steigern. Ferner sinkt der  $T_g$ -Wert in Abhängigkeit des IEMA-Gehaltes (niedrigerer  $T_g$ -Wert bei 30 mol% IEMA). Die Phosphonsäureesterspaltung führt ihrerseits zu einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur. Diese Ergebnisse sind konsistent für die ermittelten Glasübergänge der Homopolymere, da das ECPPA einen bedeutend höheren  $T_g$ -Wert aufweist, als das ECPPAE. Erklärung hierfür könnte, wie schon erwähnt, die Erhöhung des freien Volumens innerhalb des Polymers sein, was auf die nicht-mesogene und voluminöse Phosphonsäureestergruppe selbst zurückzuführen ist.

#### 4.4.2.5 Untersuchungen zum Erweichungsverhalten ausgewählter Acrylsäure-Terpolymere (Ter(6))

Die Ergebnisse aus den Untersuchungen der modulierten DSC (Heizkurven) von Proben der Umsetzungen AA/ECPPAE/GDMA sind zusammen mit zwei Vergleichscopolymeren (Copo(4b-c)) in Abbildung 72 aufgeführt.



**Abbildung 72:** DSC-Kurven des 2. Aufheizens für ausgewählte AA-Terpolymere (AA/ECPPA(E)/GDMA) im Vergleich mit Copo(4b)-1 bzw. Copo(4c)-1 (AA/ECPPAE).

Die Glasübergangstemperaturen der Vergleichscopolymere liegen höher als die der entsprechenden Terpolymere. Je höher der Gehalt an ECPPAE im Molekül, desto niedriger erscheint der T<sub>g</sub>-Wert. Der Substitutionsgrad der Carboxylgruppen scheint keinen größeren Effekt auf die Glasübergangstemperatur zu haben. Für das Produkt nach der Phosphonsäureesterhydrolyse konnte während des zweiten Aufheizens ein nicht eindeutig bestimmbarer Glasübergang > 150 °C gefunden werden. Da die Zusammensetzung der Probe nach der Entschützung nicht bestimmt werden konnte, lässt sich an dieser Stelle keine Aussage über die Zusammenwirkung von Struktur und Glasübergangstemperatur treffen. Da der Phosphonsäureester jedoch vollständig hydrolysiert wurde, kann der hohe T<sub>g</sub>-Wert zumindest in Teilen auf das Vorhandensein von Phosphonsäuren zurückgeführt werden.

#### 4.4.2.6 Zwischenzusammenfassung zum Erweichungsverhalten ausgewählter Polymere

Die Glasübergangstemperaturen der Copolymere liegen niedriger als die der dazugehörigen Homopolymere. Das ECPPAE-Homopolymer weist einen sehr geringen Glasübergang unter Raumtemperatur auf, womit der Einbau dieses Comonomers in Abhängigkeit von dessen Gehalt zu einer starken Erniedrigung der T<sub>g</sub>-Werte für die jeweiligen Copolymere führt. Dieser Glasübergang ist vermutlich ein Resultat von der voluminösen Phosphonsäureestergruppe. Längere Seitenketten wirken als Weichmacher, weswegen die phosphorhaltigen Homopolymere

durchschnittlich geringere  $T_g$ -Werte aufweisen, als PAA und Homo(HEMA). Des Weiteren liegen die Glasübergänge für Homo(HEMA) und PAA unterhalb von denen, die in der Literatur bekannt sind, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Proben unzureichend getrocknet waren und noch Restfeuchtigkeit enthielten. Aufgrund der stark hygroskopischen Eigenschaften der Phosphonsäuren ist davon auszugehen, dass dies bei den Homopolymeren des Typs ECPPA und DMPPA ebenfalls der Fall ist. Das Copolymersystem HEMA/ECPPA zeigt (unabhängig von der Zusammensetzung) höhere Glasübergänge als für die Homopolymere, was möglicherweise auf Vernetzungen innerhalb der Copolymere schließen lässt. Die AA-Copolymere mit DMPPA als Comonomer, zeigen nur geringfügig niedrigere Glasübergangstemperaturen als die der PAA. Bei dem DMPPA-Homopolymer konnte kein spezifischer Glasübergang ermittelt werden. Die Kettenregelung senkt den  $T_g$ -Wert der Copolymere, was auf die Erniedrigung der Molmasse zurückzuführen ist. Dieser Effekt scheint bei den Copolymeren mit einem hohen Anteil an phosphorhaltigem Comonomer besonders stark ausgeprägt zu sein. Für die auf HEMA und AA basierenden Terpolymere zeigt sich eine Erniedrigung der Glasübergangstemperaturen nach den polymeranalogen Umsetzungen. Durch die Esterspaltung erhöht sich jedoch der  $T_g$ -Wert wieder, was vermutlich mit der Phosphonsäure begründet ist, da diese Gruppe deutlich weniger voluminös ist als der Phosphonsäureester. Der Substitutionsgrad scheint wenig bis keinen Einfluss auf die Glasübergänge auszuüben.

Ferner weisen alle mittels modulierter DSC untersuchten Polymere nur einen Glasübergang und kein Schmelzverhalten auf, was auf durchgängig amorphe Strukturen (vermutlich aufgrund der unterschiedlichen Seitengruppen) hindeutet.

### **4.4.3 Untersuchung zum thermischen Abbauverhalten**

Da aus der Literatur bekannt ist (vgl. Kapitel 3.6.4), dass phosphorhaltige Makromoleküle für den Einsatz als Flammschutzmittel bzw. flammhemmende Zusätze sehr gut geeignet sind, wurden ausgewählte Polymerproben einer thermogravimetrischen Analyse unterzogen, um einen Überblick über das thermische Verhalten bzw. über die thermische Stabilität zu erhalten.

#### **4.4.3.1 Charakterisierung des Abbauverhaltens der Homopolymere**

Zunächst wurde das thermische Abbauverhalten der Homopolymere untersucht. In Tabelle 41 sind die Ergebnisse aus der TGA zusammengestellt. Der Masseverlust des Homopolymers Homo(1)-3 bis 150 °C, welche bei der TGA beobachtet wurde (s. TGA-Ergebnisse im Anhang, Abschnitt f, Tabelle 13), ist vermutlich auf Restfeuchtigkeit im Polymer zurückzuführen. Ein vergleichbarer Masseverlust ist auch für die PAA beobachtet worden. Bei dem (stark hygroskopischen) ECPPA kann ein deutlicher Masseverlust bei ca. 120 °C erkannt werden, welcher vermutlich ebenfalls von Restfeuchtigkeit stammt. Dementsprechend ist jedoch nicht zu vermuten, dass das wenig hygroskopische ECPPAE einen hohen Anteil an Feuchtigkeit enthält, da die Abbaustufe bei 75 °C nur mit einem Masseverlust von weniger als 2 Ma% einhergeht.

Tabelle 41: Ergebnisse der TGA-Messungen (Hauptabbaumaxima) der Homopolymere.

| Bezeichnung | T <sub>max.</sub><br>Abbaustufe<br>(°C) | Masseverlust<br>Abbaustufe<br>(Ma%) | Rückstand<br>800 °C<br>(Ma%) |
|-------------|---|-------------------------------------|------------------------------|
| Homo(1)-3   | 363                                     | 36,0                                | 0,7                          |
|             | 391                                     | 38,0                                |                              |
| Homo(2)-1   | 400                                     | 29,5                                | 10,5                         |
|             | 436                                     | 28,3                                |                              |
| Homo(3)-2   | 273                                     | 43,8                                | 28,5                         |
| Homo(4)-1   | 325                                     | 67,3                                | 18,1                         |
| Homo(5)-1   | 327                                     | 18,3                                | 41,1                         |
|             | 453                                     | 13,7                                |                              |

Homo(1)-3 = Homo(HEMA); Homo(2)-1 = PAA; Homo(3)-2 = Homo(ECPPA); Homo(4)-1 = Homo(ECPPAE); Homo(5)-1 = Homo(DMPPA)

Generell zeigen alle Homopolymere einen geringen Abbau unter 200 °C, jedoch wurde das entstehende Gemisch in der Gasphase nicht analysiert, weswegen keine Aussage über die abgebauten Komponenten getroffen werden kann.

Die Spaltung der C-P-Bindung ist jedoch unwahrscheinlich, da diese sehr temperaturstabil ist [1]. Das Hauptabbaumaximum (einhergehend mit dem größten Masseverlust) der PAA liegt bei 400 °C und somit höher, als das Maximum, welches für Homo(HEMA) ermittelt wurde. Die phosphorhaltigen Homopolymere zeigen jeweils ein Hauptabbaumaxima > 270 °C, wobei Homo(3)-2 mit 273 °C am niedrigsten liegt. Die Hauptabbaumaxima von Homo(4)-1 und Homo(5)-1 liegen ähnlich hoch, bei 325 bzw. 327 °C.

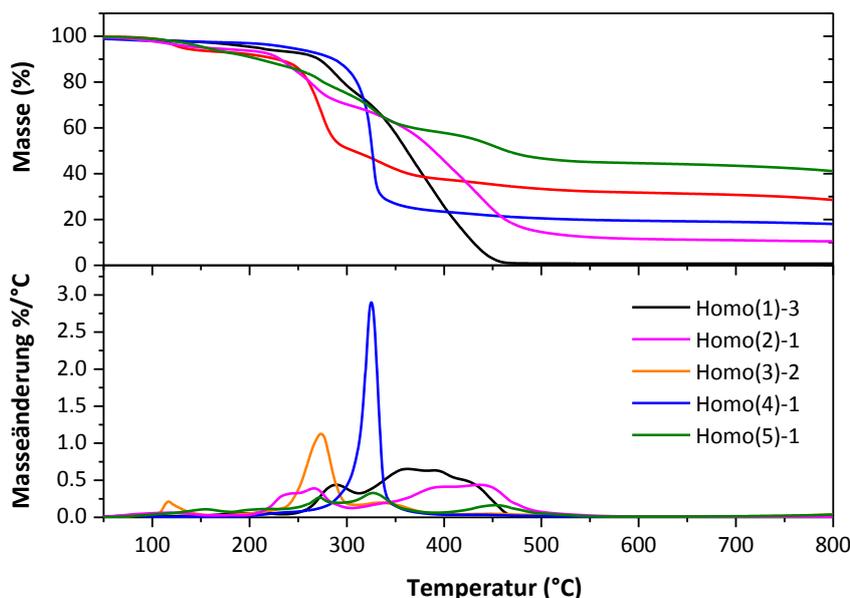


Abbildung 73: TGA-Messungen für die Homopolymere (unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre, mit Homo(1)-3 = Homo(HEMA), Homo(2)-1 = PAA, Homo(3)-2 = Homo(ECPPA), Homo(4)-1 = Homo(ECPPAE), Homo(5)-1 = Homo(DMPPA)).

Der geringe Masserückstand von Homo(HEMA) und PAA deutet darauf hin, dass beide Polymere, und Homo(HEMA) insbesondere, vollständig abgebaut werden bzw. fast komplett in die Gasphase übergehen. Die phosphorhaltigen Homopolymere weisen hingegen nach der Pyrolyse bei 800 °C hohe Rückstände von bis zu 41 Ma% (siehe Homo(5)-1) auf.

#### 4.4.3.2 Charakterisierung des Abbauverhaltens ausgewählter HEMA-Copolymersysteme

##### HEMA-Copolymere mit ECPPA (Copo(1))

Die Hauptabbaumaxima der HEMA/ECPPA-Copolymere (geregelt und ungeregelt) können Tabelle 42 entnommen werden.

**Tabelle 42: Ergebnisse der TGA-Messungen (Hauptabbaumaxima) geregelter und unregelter Copo(1)-Proben (HEMA/ECPPA).**

| Bezeichnung     | Zusammensetzung<br><sup>1</sup> H-NMR<br>(mol%/mol%) | T <sub>max.</sub><br>Abbaustufe<br>(°C) | Masseverlust<br>Abbaustufe<br>(Ma%) | Rückstand<br>800 °C<br>(Ma%) |
|-----------------|--|---|-------------------------------------|------------------------------|
| Homo(1)-3       | -  | 363<br>391                              | 36,0<br>38,0                        | 0,7                          |
| Homo(3)-2       | -  | 273                                     | 43,8                                | 28,5                         |
| Copo(1a)-1      | 89/11  | 366<br>380                              | 43,65<br>42,6                       | 4,6                          |
| Copo(1a)_NAC-1* | 91/9   | 373                                     | 70,4                                | 9,4                          |
| Copo(1b)-1      | 70/30  | 350                                     | 62,1                                | 23,0                         |
| Copo(1b)_NAC-1* | 68/32  | 317                                     | 51,8                                | 30,7                         |
| Copo(1c)-1      | 51/49  | 314                                     | 50,5                                | 30,7                         |
| Copo(1c)_NAC-1* | 54/46  | 353                                     | 55,7                                | 23,5                         |

\*NAC-Gehalt: 0,75 mmol

Bei allen in Abbildung 74 dargestellten TGA-Proben kann ein geringer Abbau (< 5 Ma%) unterhalb von 150 °C beobachtet werden (s. TGA-Ergebnisse im Anhang, Abschnitt f, Tabelle 14), was vermutlich ebenfalls auf Restfeuchtigkeit der (hygroskopischen) Copolymere zurückzuführen ist. Die Restfeuchtigkeit innerhalb der Copolymere stammt höchstwahrscheinlich von den während der Dialyse eingesetzten Lösungsmitteln (Ethanol, Wasser).

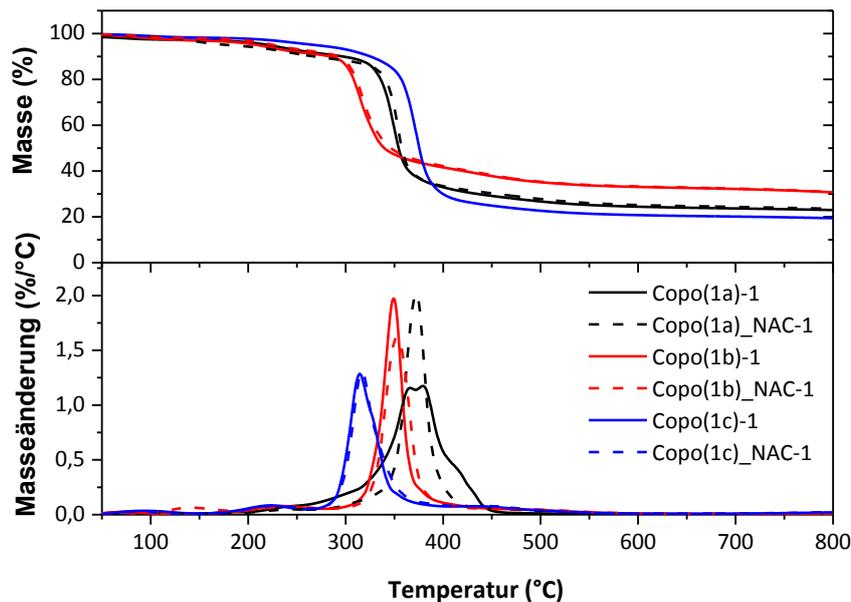


Abbildung 74: TGA-Messungen für die Copo(1)-Serie ((HEMA/ECPPA) unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre).

Ein Vergleich der Hauptabbaumaxima der Copolymere mit ihren kettengeregelten Analoga zeigt, dass bei allen HEMA/ECPPA-Zusammensetzungen, unabhängig von der Kettenregelung, ähnliche Abbaumaxima erzielt werden konnten. Für die nicht geregelte Probe Copo(1a)-1 zeigen sich zwei sehr breite Abbaumaxima, welche sich überlagern. Der Rückstandsanteil bei 800 °C variiert mit dem Gehalt des phosphorhaltigen Comonomers und steigt tendenziell mit dessen Zunahme an. Für die Copolymere der Zusammensetzung 90/10 mol% verbleibt nur ein geringer Rückstand (< 10 Ma%), was mit den Ergebnissen für die Homopolymere korreliert.

#### HEMA-Copolymere mit ECPPAE (Copo(2))

Die Ergebnisse aus der TGA bezüglich der HEMA/ECPPAE-Copolymere sind in Tabelle 43 zusammengefasst. Die Ergebnisse der TGA-Untersuchungen sind exemplarisch in Abbildung 75 dargestellt. Bei allen Copolymeren können unter 150 °C geringe Abbaustufen erkannt werden, welche vermutlich auf die Anwesenheit von Feuchtigkeit (Wasserstoffbrückenbindungen) in den Proben zeugt.

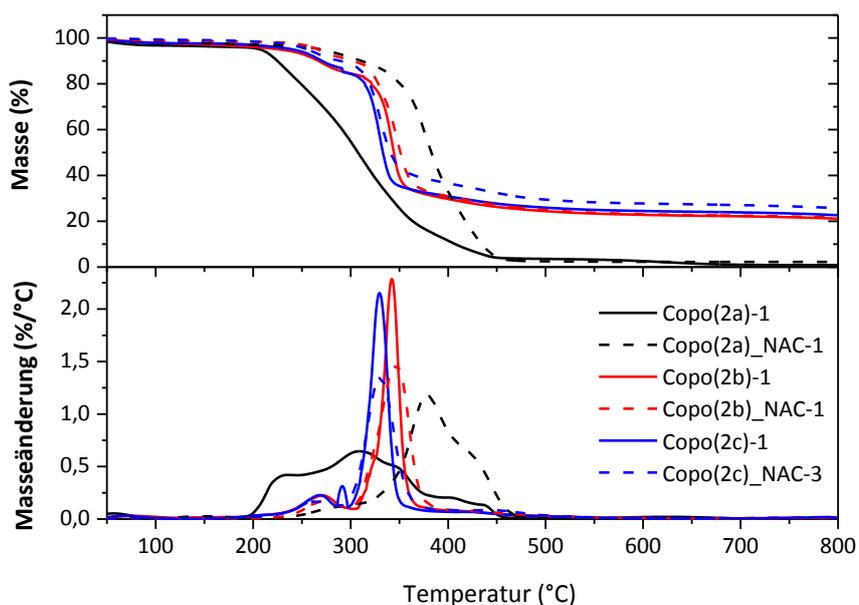
Die Hauptabbaumaxima der Copolymere mit der Zusammensetzung 90/10 mol% erscheinen sehr breit und unter Zusatz des Kettenreglers nach rechts, in höhere Temperaturbereiche, verschoben. Das ungeregelte Copolymer Copo(2a)-1 (90/10 mol%) weist hingegen ein niedrigeres Abbaumaximum als die anderen Copolymere, unabhängig von ihrer Zusammensetzung, auf, welches stufenlos in ein weiteres Maximum übergeht. Die Abbaumaxima der Proben mit einem geringeren Anteil an HEMA ( $\leq 70$  mol%) erscheinen vergleichbar, die Kettenregelung beeinflusst somit nur unwesentlich die thermische Zersetzung.

Tabelle 43: Ergebnisse der TGA-Messungen (Hauptabbaumaxima) geregelter und unregelter Copo(2)-Proben (HEMA/ECPPAE).

| Bezeichnung     | Zusammensetzung<br><sup>1</sup> H-NMR<br>(mol%/mol%) | T <sub>max.</sub><br>Abbaustufe<br>(°C) | Masseverlust<br>Abbaustufe<br>(Ma%) | Rückstand<br>800 °C<br>(Ma%) |
|-----------------|--|---|-------------------------------------|------------------------------|
| Homo(1)-3       | -  | 363                                     | 36,0                                | 0,7                          |
|                 |  | 391                                     | 38,0                                |                              |
| Homo(4)-1       | -  | 325                                     | 67,3                                | 18,1                         |
| Copo(2a)-1      | 92/8   | 235                                     | 15,5                                | 0,9                          |
|                 |  | 308/S400/S440                           | 77,0                                |                              |
| Copo(2a)_NAC-1* | 91/9   | 379                                     | 85,1                                | 2,24                         |
| Copo(2b)-1      | 71/29  | 342/S420                                | 61,7                                | 21,1                         |
|                 |  |   |                                     |                              |
| Copo(2b)_NAC-1* | 72/28  | 347                                     | 60,1                                | 21,6                         |
| Copo(2c)-1      | 53/47  | 330                                     | 53,6                                | 22,7                         |
|                 |  |   |                                     |                              |
| Copo(2c)_NAC-3* | 50/50  | 331                                     | 54,7                                | 25,7                         |

\*NAC-Gehalt: 0,3 mmol

Des Weiteren führt der Einbau des Kettenreglers in die Copolymere zu einer geringfügig erhöhten Rückstandsbildung bei 800 °C. Der Rückstand nimmt weiterhin - wie erwartet - mit steigendem Anteil an ECPPAE-Comonomer zu.

Abbildung 75: TGA-Messungen für die Copo(2)-Serie ((HEMA/ECPPAE) unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre).

#### 4.4.3.3 Charakterisierung des Abbauverhaltens ausgewählter Acrylsäure-Copolymerensysteme

##### AA-Copolymere mit ECPPAE (Copo(4))

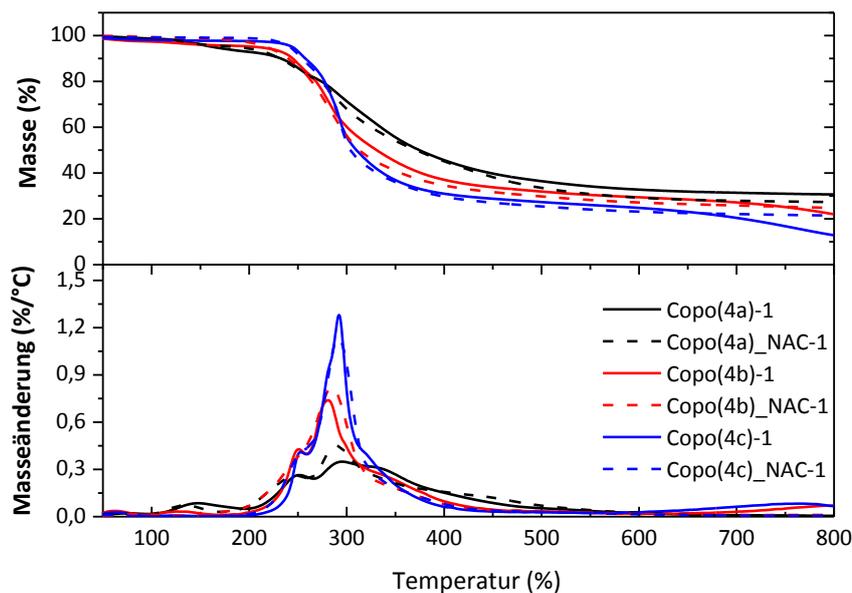
Die Ergebnisse der TGA-Untersuchungen für die AA/ECPPAE-Copolymere sind in Tabelle 44 zusammengefasst und in Abbildung 76 grafisch dargestellt. Die Hauptabbaumaxima von geregelten und ungeregelten Copolymeren innerhalb der gleichen Zusammensetzung stimmen gut überein; somit kann bei diesem System kein Einfluss des Kettenreglers auf die Position der Abbaumaxima erkannt werden. Einzig das kettengeregelte Polymer Copo(4c)\_NAC-1 zeigt zusätzlich eine Schulter bei niedrigeren Temperaturen, welche in das Hauptabbaumaximum dieser Probe bei 292 °C übergeht. Ferner liegen die Abbaumaxima der Copolymere etwas niedriger, als die der Homopolymere. Der Abbau unterhalb von 150 °C, welcher schon bei den HEMA-Copolymeren festgestellt wurde, ist auch bei den AA-basierenden Proben im Umfang (< 6 Ma%) zu beobachten. Dabei weisen die Polymere mit einem hohen Anteil an PAA auch den größten Masseverlust unterhalb von 150 °C auf.

**Tabelle 44: Ergebnisse der TGA-Messungen (Hauptabbaumaxima) geregelter und ungeregelter Copo(4)-Proben (AA/ECPPAE).**

| Bezeichnung     | Zusammensetzung<br><sup>1</sup> H-NMR<br>(mol%/mol%) | T <sub>max.</sub><br>Abbaustufe<br>(°C) | Masseverlust<br>Abbaustufe<br>(Ma%) | Rückstand<br>800°C<br>(Ma%) |
|-----------------|--|---|-------------------------------------|-----------------------------|
| Homo(2)-1       | -  | 400<br>436                              | 29,5<br>28,3                        | 10,5                        |
| Homo(4)-1       | -  | 325                                     | 67,3                                | 18,1                        |
| Copo(4a)-1      | 70/30  | 294/S325                                | 51,0                                | 30,65                       |
| Copo(4a)_NAC-1* | 74/26  | 291/S445                                | 54,9                                | 27,4                        |
| Copo(4b)-1      | 63/37  | 280                                     | 54,2                                | 22,0                        |
| Copo(4b)_NAC-1* | 72/28  | 285                                     | 74,2                                | 24,7                        |
| Copo(4c)-1      | 53/47  | 292                                     | 62,4                                | 22,9                        |
| Copo(4c)_NAC-3* | 55/46  | S250/292                                | 77,75                               | 21,4                        |

\*NAC-Gehalt: 0,3 mmol

Da sowohl PAA wie auch Homo(ECPPAE) zu vermehrter Rückstandsbildung neigen, konnte abgeleitet werden, dass die Copolymere ebenfalls einen hohen Rückstandsanteil nach der Pyrolyse aufweisen würden.



**Abbildung 76:** TGA-Messungen für die Copo(4)-Serie ((AA/ECPPAE) unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre).

Diese Vermutung konnte, wie in Tabelle 44 aufgeführt, bestätigt werden. Die Polymere mit einem hohen Anteil an AA (und nicht ECPPAE) weisen zudem den höchsten Rückstand nach der Verbrennung auf. Dies lässt darauf schließen, dass bei diesem Copolymersystem der Anteil der phosphorhaltigen Komponente keinen größeren Einfluss hat, wie z. B. bei den HEMA-Copolymeren.

#### AA-Copolymere mit DMPPA (Copo(5))

Auch bei dieser Copolymerreihe wurden Abbaustufen bei Temperaturen unter 150 °C aufgezeichnet. Dementsprechend wurde mittels Headspace-GC-MS eine Charakterisierung des Gasraumes der Probe Copo(5c)\_NAC-1 bei 140 °C durchgeführt worden (Chromatogramm s. Anhang, Abschnitt g, Abbildung 18). Somit konnte die Anwesenheit zweier Lösungsmittel, Ethanol und Wasser, eindeutig nachgewiesen werden, wobei der Anteil an Ethanol überwiegt. Es ist somit wahrscheinlich, dass die Abbaustufen unter 150 °C für alle hier diskutierten Copolymerarten auf die Anwesenheit der Dialysierflüssigkeiten basieren. Dies lässt ferner vermuten, dass die bei der polymeranalogen Umsetzung mit IEMA aufgetretenen Gelierungen, tatsächlich auf einen nicht ausreichenden Trocknungsgrad der Polymere zurückzuführen ist. In Abbildung 77 sind die Ergebnisse der TGA-Untersuchungen für die AA/DMPPA-Copolymere dargestellt.

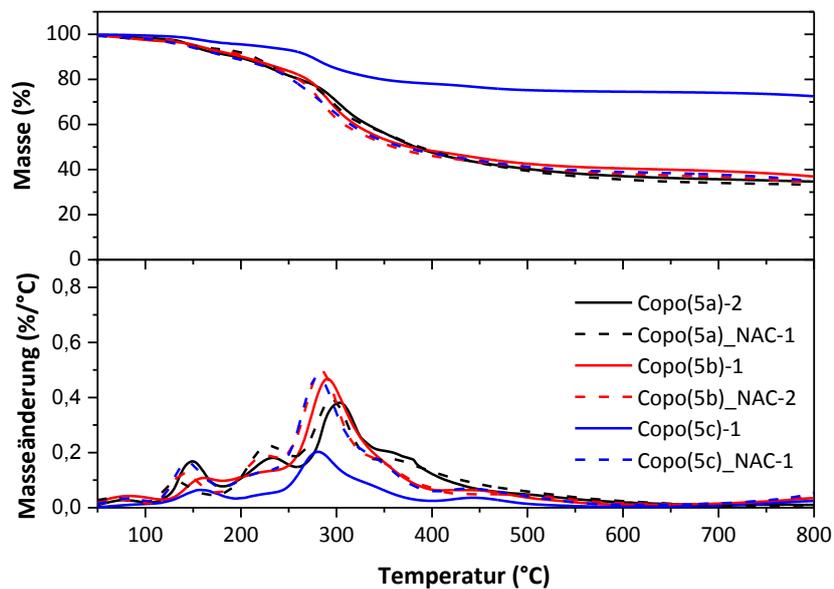
Die Copolymere weisen zumeist zwei Hauptabbaustufen auf, welche ineinander übergehen. Der Zusatz des Kettenreglers innerhalb der Copolymere scheint die Abbaustufen in geringem Maße zu niedrigeren Temperaturen zu verschieben; größtenteils hat die Kettenregelung jedoch keinen Einfluss auf die Lage der Abbaumaxima. Für dieses Copolymersystem wurden ferner die höchsten Rückstände bei 800 °C ermittelt, was sich mit dem Comonomer DMMPA erklären lässt.

Tabelle 45: Ergebnisse der TGA-Messungen (Hauptabbaumaxima) geregelter und unregelter Copo(5)-Proben (AA/DMPPA).

| Bezeichnung         | Zusammensetzung<br><sup>1</sup> H-NMR<br>(mol%/mol%) | T <sub>max.</sub><br>Abbaustufe<br>(°C) | Masseverlust<br>Abbaustufe<br>(Ma%) | Rückstand<br>800 °C<br>(Ma%) |
|---------------------|--|---|-------------------------------------|------------------------------|
| Homo(2)-1           | -  | 400                                     | 29,5                                | 10,5                         |
|                     |  | 436                                     | 28,3                                |                              |
| Homo(5)-1           | -  | 453                                     | 13,7                                | 41,1                         |
| Copo(5a)-2          | 91/9   | 303                                     | 24,0                                | 34,7                         |
|                     |  | S360/S380/S500                          | 20,6                                |                              |
| Copo(5a)_<br>NAC-1* | 85/15  | 229                                     | 24,0                                | 33,3                         |
|                     |  | 295                                     | 23,55                               |                              |
| Copo(5b)-1          | 67/33  | 292                                     | 36,3                                | 36,9                         |
| Copo(5b)_<br>NAC-2* | 69/31  | 284                                     | 40,5                                | 34,0                         |
| Copo(5c)-1          | 45/55  | 283                                     | 40,9                                | 33,5                         |
| Copo(5c)_<br>NAC-1* | 47/53  | S220/281                                | 44,4                                | 34,6                         |

\*NAC-Gehalt: 0,75 mmol

Das entsprechende Homopolymer wies den vergleichsweise höchsten Rückstandsanteil nach der Verbrennung auf.

Abbildung 77: TGA-Messungen für die Copo(5)-Serie ((AA/DMPPA) unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre).

## 4.4.3.4 Charakterisierung des Abbauverhaltens ausgewählter HEMA-Terpolymere (Ter(2))

Die Hauptabbaustufen der Produkte aus den partiellen polymeranalogen Umsetzungen mit IEMA sind zusammen mit einem Vergleichscopolymer (90/10 mol%) in Tabelle 46 aufgeführt. Es zeigen sich deutliche Abweichungen innerhalb der mittels TGA bestimmten Abbaustufen. Das Copolymer (nicht kettengeregt) zeigt bereits ein erstes Abbaumaximum bei 230 °C, welches durch weitere Abbaustufen überlagert wird. Die letzte größere Abbaustufe hat ihr Maximum bei 440 °C.

Tabelle 46: Ergebnisse der TGA-Messungen (Hauptabbaumaxima) von HEMA-basierenden Terpolymeren und ihren Hydrolyseprodukten (Ter(2)).

| Bezeichnung               | Zusammensetzung<br><sup>1</sup> H-NMR<br>(mol%/mol%) | T <sub>max.</sub><br>Abbaustufe<br>(°C) | Masseverlust<br>Abbaustufe<br>(Ma%) | Rückstand<br>800 °C<br>(Ma%) |
|---------------------------|--|---|-------------------------------------|------------------------------|
| Vergleichscopolymer       |  |   |                                     |                              |
| Copo(2a)-1*               | 92/8   | 235<br>308/S400/S440                    | 15,5<br>77,0                        | 0,9                          |
| (90/10 mol%) 30 mol% IEMA |  |   |                                     |                              |
| Ter(2a)_30-1              | 63/8/29  | S270/S330/391                           | 94,1                                | 4,7                          |
| Ter(2a)_30_S-1            | 63/8/29  | S195/S330/391<br>419                    | 60,4<br>35,0                        | 3,6                          |
| (90/10 mol%) 15 mol% IEMA |  |   |                                     |                              |
| Ter(2a)_15-1              | 78/7/15  | S300/393                                | 97,9                                | 0,93                         |
| Ter(2a)_15_S-1            | 78/7/15  | S250/S320/391                           | 89,4                                | 9,1                          |

\*Vergleichscopolymer (Zusammensetzung 90/10 mol%)

Die Terpolymere weisen untereinander, unabhängig von ihrem Substitutionsgehalt, ähnliche Abbaustufen auf, wie Abbildung 78 entnommen werden kann. Somit wird die thermische Zersetzung weder durch den Gehalt des IEMAs beeinflusst, noch durch die Phosphonsäure bzw. Phosphonsäureesterbindung. Weiter kann erkannt werden, dass bis 200 °C kein Abbau stattfindet.

Der geringe Anteil an phosphorhaltiger Komponente führt zu einer sehr geringen Rückstandsbildung für das Copolymer (< 1 Ma%), wobei die Terpolymere geringfügig höhere Rückstände nach der Verbrennung aufweisen. So scheint der Einbau des IEMAs in geringem Ausmaß zu einer vermehrten Rückstandsbildung zu führen.

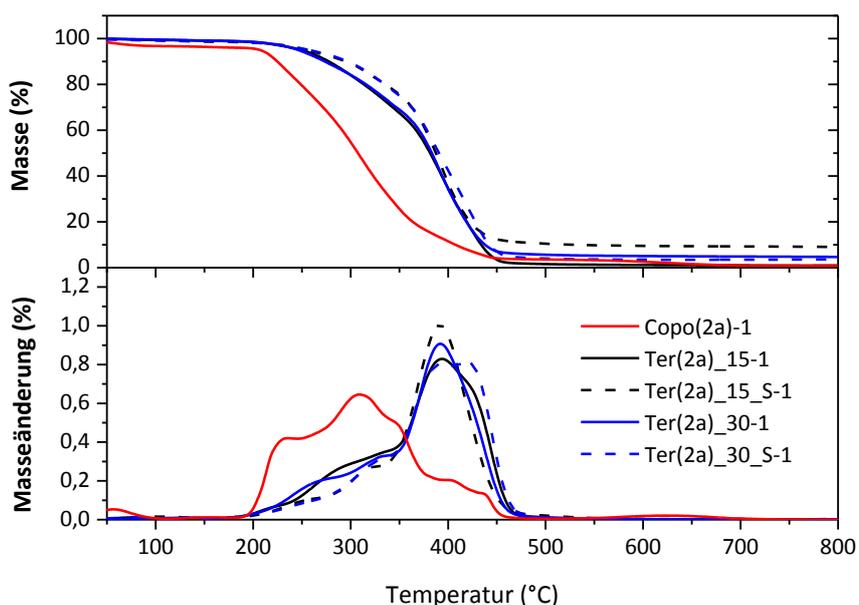


Abbildung 78: TGA-Messungen für die Ter(2a)-Serie ((HEMA/ECPPA(E)/IEMA) unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre) und Copo(2a)-1 (HEMA/ECPPAE).

#### 4.4.3.5 Charakterisierung des Abbauverhaltens ausgewählter Acrylsäure-Terpolymere (Ter(6))

Die Ergebnisse aus den TGA-Untersuchungen von Proben der Umsetzungen AA/ECPPA(E)/GDMA sind zusammen mit zwei Vergleichscopolymeren in Tabelle 47 aufgeführt.

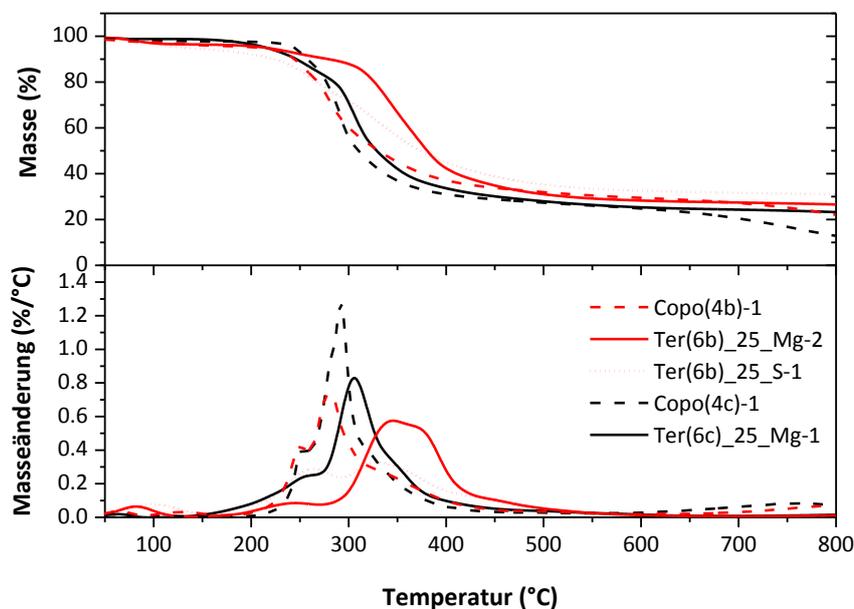
Tabelle 47: Ergebnisse der TGA-Messungen (Hauptabbaumaxima) von AA-basierenden Terpolymeren und einem Hydrolyseprodukt (Ter(6)).

| Bezeichnung   | Zusammensetzung<br><sup>1</sup> H-NMR<br>(mol%/mol%) | T <sub>max.</sub><br>Abbaustufe<br>(°C) | Masseverlust<br>Abbaustufe<br>(Ma%) | Rückstand<br>800 °C<br>(Ma%) |
|---|--|---|-------------------------------------|------------------------------|
| Vergleichscopolymeren                                   |  |   |                                     |                              |
| Copo(4b)-1*   | 63/37  | 280                                     | 54,2                                | 22,0                         |
| Copo(4c)-1*   | 53/47  | 292                                     | 62,4                                | 12,9                         |
| (70/30 mol%) 25 mol% GDMA                               |  |   |                                     |                              |
| Ter(6b)_25_Mg-2   | 15/35/50   | 346                                     | 63,2                                | 26,6                         |
| (50/50 mol%) 25 mol% GDMA                               |  |   |                                     |                              |
| Ter(6c)_25_Mg-1   | 35/40/25   | S255/306                                | 74,2                                | 23,2                         |
| Phosphonsäureesterhydrolyse ((50/50 mol%) 25 mol% GDMA) |  |   |                                     |                              |
| Ter(6b)_25_S-1  | 48/25/17 <sup>+</sup>                                | 263<br>324                              | 20,7<br>43,0                        | 30,0                         |

+tatsächliche Zusammensetzung nicht bestimmbar; \*Vergleichscopolymeren (Zusammensetzungen 70/30 bzw. 50/50 mol%)

Im Vergleich mit den Terpolymeren scheint das Hauptabbaumaxima der Vergleichscopolymere zu niedrigeren Temperaturen verschoben zu sein. Weiterhin kann für die Terpolymere bereits ein Abbau unterhalb von 150 °C beobachtet werden. Da bei diesen Proben keine Headspace-GC-MS durchgeführt wurde, lässt sich über die Natur dieser Abbauprodukte nur spekulieren. Es ist möglich, dass diese Abbaustufen von der Polymerisation der freien Doppelbindungen im Molekül, bzw. von Vernetzungsreaktionen stammen. Dies könnte beispielsweise die Masseabnahme erklären. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich in den Terpolymeren Restfeuchtigkeit befand, die bei Temperaturen unter 150 °C verdampft.

Weiterhin lässt sich aus Abbildung 79 ableiten, dass das Hauptabbaumaximum der Probe **Ter(6b)\_25\_Mg-2** zu höheren Temperaturen verschoben ist. Dies könnte mit dem hohen Gehalt an GDMA (50 mol%) begründet werden, da das Terpolymer mit dem geringeren Substitutionsgrad (25 mol%) ein Hauptabbaumaximum bei einer um 40 °C niedrigerer Temperatur zeigt.



**Abbildung 79:** TGA-Messungen für die Ter(6)-Serie ((AA/ECPPA(E)/GDMA) unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre) und Copo(4b)-1 (AA/ECPPAE).

Der nach der Verbrennung erhaltene Rückstand wird in Abhängigkeit von dem AA-Anteil im Copolymer größer. Die Terpolymere vor der Esterhydrolyse zeigen unabhängig vom GDMA-Anteil vergleichbare Rückstandsgehalte, während die Probe nach der Hydrolyse einen geringfügig höheren Rückstand aufweist.

#### 4.4.3.6 *Zwischenzusammenfassung zum thermischen Abbauverhalten ausgewählter Polymere*

Die Hauptabbaustufen liegen für die Homopolymere bei > 200 °C, allerdings ist bei allen Proben ein weiterer Abbau unterhalb von 150 °C beobachtbar, was vermutlich auf Restfeuchtigkeit im Polymer schließen lässt. Die Rückstände nach der Pyrolyse unter Stickstoff sind für die

phosphorhaltigen Homopolymere sehr hoch, z. T. > 40 Ma%. Des Weiteren liegen die Hauptabbaumaxima der kettengeregelten Copolymere im gleichen Temperaturbereich, wie die ihrer ungeregelten Analoga. Der Zusatz des Kettenreglers scheint somit an dieser Stelle das Pyrolyseverhalten nicht oder nur geringfügig zu beeinflussen. Die auf AA basierenden Copolymere zeigen deutliche Abbaustufen unterhalb von 150 °C. Eine Headspace-GC-MS Analyse einer AA/DMPPA Probe ergab hierbei, dass der Masseverlust bei dieser Temperatur von Ethanol und Wasser stammt, welche auch nach der Trocknung unter Vakuum im Polymer verbleiben. Dies könnte innerhalb der polymeranalogen Umsetzungen mit IEMA zu der schon beschriebenen Gelierung der Reaktionsmischungen geführt haben.

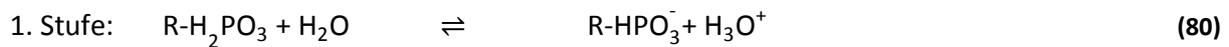
In Abhängigkeit von dem Gehalt der phosphorhaltigen Komponente im Copolymer werden die Rückstände, welche nach der Verbrennung bei 800 °C ermittelt wurden, größer. Ein hoher Anteil an Phosphor scheint somit die Rückstandsbildung während der Pyrolyse anzuregen. Im Hinblick auf flammgeschützte Materialien ist ein hoher Rückstand wünschenswert, welcher temperaturstabil ist und somit kein weiteres „Brennmaterial“ für einen Brand liefert. Die mit IEMA modifizierten Copolymere weisen unabhängig von ihrem Substitutionsgehalt vergleichbare Abbaustufen auf. Zusätzlich liegen diese zu höheren Temperaturen verschoben als die Hauptabbaustufen des Vergleichscopolymers. Ein Abbau unterhalb von 200 °C konnte nicht beobachtet werden. Weiterhin scheint der Einbau des IEMAs zu einer höheren Rückstandsbildung nach der Pyrolyse zu führen.

Bei den AA-Terpolymeren konnte hingegen ein Abbau unterhalb von 150 °C beobachtet werden, was die Vermutung nahelegt, dass diese Terpolymere Restfeuchtigkeit enthielten, welche in die Gasphase überging. Da keine Untersuchung des Dampftraumes vorgenommen wurde, kann an dieser Stelle keine gezielte Aussage getroffen werden. Ferner scheint das Hauptabbaumaxima der Terpolymere im Vergleich zu dem Copolymeren bei höheren Temperaturen verschoben zu sein, was vermutlich auf den Einbau des GDMA zurückzuführen ist. Mit steigendem Gehalt an GDMA im Terpolymer verschieben sich die Hauptabbaumaxima in temperaturstabile Richtungen. Der nach der Verbrennung erhaltene Rückstand ist in Abhängigkeit von dem AA-Anteils im Copolymer größer. Die Terpolymere vor der Esterhydrolyse erzielten unabhängig vom Substitutionsgrad vergleichbare Rückstandsgehalte, während die Probe nach der Hydrolyse einen geringfügig höheren Rückstand aufweist.

Die Bildung einer großen Menge an *char* während des thermischen Abbaus, qualifiziert die Terpolymere für Anwendungen im Bereich des halogenfreien Flammsschutzes. Speziell durch das Vorhandensein nachträglich polymerisierbarer Gruppen, können die in der Arbeit hergestellten Terpolymere beispielsweise für die Beschichtung von Fasern eingesetzt werden. Ein vergleichbares Vorgehen wurde bereits von Cooper *et al.* beschrieben, indem die Arbeitsgruppe eine Emulsion, bestehend aus partiell polymerisierten Copolymeren (Dialkylenyl- $\beta$ -Carboxyalkyl(alkan)phosphonaten) auf Cellulose, erzeugten und eine Polymerisation bei höheren Temperaturen induzierten [237]. Auf diesem Weg ließen sich Schichten herstellen, die unlöslich bzw. nicht schmelzbar waren und zudem flammhemmende Eigenschaften aufwiesen.

#### 4.4.4 Bestimmung des sauren Verhaltens mittels Säure-Base-Titration

Die potentiometrische Titrationskurven der Monomere ECPPA, DMPPA und AA sowie deren korrespondierenden Homopolymeren wurden hinsichtlich der Abschätzung der Säurestärke (Halbneutralisationswert) sowie der Pufferkapazität durchgeführt. Dies gibt Aufschluss darüber, ob die (Poly)elektrolyte in Anwendungsgebieten, welche flexible Pufferbereiche erfordern, z. B. bei elektrophoretischen Separationen, eingesetzt werden könnten. Zusätzlich wurden diese Eigenschaften ebenfalls an einem Copolymer des Typs HEMA/ECPPA (50/50 mol%) untersucht. Mit Ausnahme von AA handelt es sich bei ECPPA und DMPPA um zwei- bzw. dreiprotonige Säuren. Dementsprechend erfolgt die Dissoziation der Phosphonsäuregruppe des ECPPA in zwei Stufen:



In Abbildung 80 sind die Titrationskurven der DMPPA und AA Monomere sowie die ihrer Homopolymere dargestellt. Zusätzlich wurden die jeweiligen Halbneutralisationswerte angegeben, welche gemäß der Henderson-Hasselbalch-Gleichung dem  $\text{pk}_s$ -Wert der jeweiligen Protolysestufe entsprechen. Dementsprechend liegen Säure und Base in der gleichen Konzentration vor, wenn genau die Hälfte der Base, welche zur kompletten Neutralisation der Lösung führen würde, zugegeben wird.

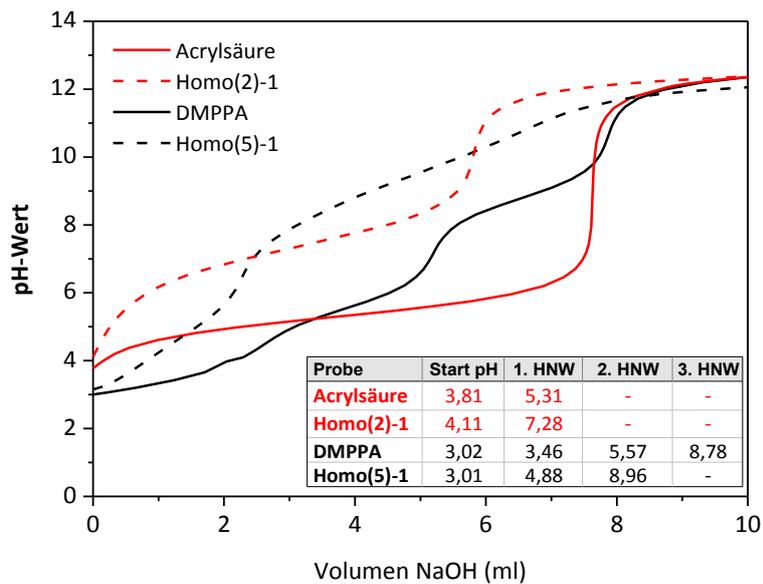
$$\text{pH} = \text{pk}_s + \log \frac{c[\text{A}^-]}{c[\text{HA}]} \quad \text{mit } c[\text{A}^-] = c[\text{HA}] \quad (83)$$

$$\text{pH} = \text{pk}_s + \log(1) \quad \text{mit } \log(1) = 0 \quad (84)$$

$$\text{pH} = \text{pk}_s \quad (= \text{Halbneutralisationswert}) \quad (85)$$

Die Säurestärke definiert sich über den  $\text{pk}_s$ -Wert (negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante) und ist ein Maß für ihre Protolysefähigkeit. Während bei einem  $\text{pk}_s$ -Wert  $> 2$  von einer schwachen Säure ausgegangen wird, deutet ein kleiner  $\text{pk}_s$ -Wert (allgemein  $< 2$ ) auf eine starke Säure hin [238]. Somit handelt es sich bei allen untersuchten Monomeren/Polymere um schwache bis mittelstarke Säuren.

Aus Abbildung 80 ist deutlich erkennbar, dass sich die Protonenkonzentration in Lösung für das AA Monomer mit Zugabe von 7 ml Base nur geringfügig ändert.

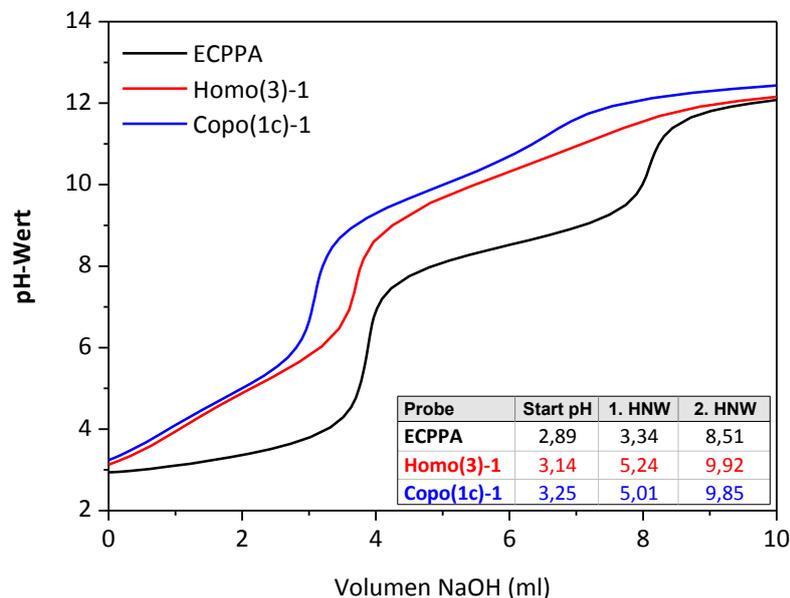


**Abbildung 80: Titrationskurven von AA-, DMPPA-Monomer und den dazugehörigen Homopolymeren in EtOH/H<sub>2</sub>O (50/50 Vol%/Vol%).**

Es ist davon auszugehen, dass die Protonen der Carboxylgruppen durch die Base neutralisiert und der pH-Wert somit konstant gehalten wird. Der Pufferbereich ist dementsprechend für das AA-Monomer verhältnismäßig flexibel. In Übereinstimmung mit der Protonigkeit der AA, lässt sich für das Monomer und das Homopolymer je nur ein Sprungbereich erkennen. Der für das AA-Homopolymer bestimmte Halbneutralisationswert (HNW) liegt in neutralem pH-Bereich, während das Monomer einen sauren pH-Wert aufzeigt. Durch die Anordnung im Polymerrückgrad ist die räumliche Nähe der Carboxylgruppen viel größer als bei dem AA-Monomer, weswegen Wechselwirkungseffekte bei der Protonenabspaltung auftreten und somit mehr Base zugegeben werden muss, um dieses Phänomen zu überwinden, was den neutralen HNW erklärt. Für das Phosphonsäure-Monomer DMPPA, welches zeitgleich eine Carbonsäure trägt, erfolgt, wie Abbildung 80 entnommen werden kann, die Dissoziation in drei Stufen. Der dritte Halbneutralisationswert (8,78) deutet an, dass innerhalb dieses Säure-Base-Paars die Säure bedeutend schwächer ist, als die korrespondierende Base. Für das Homopolymer kann der dritte HNW nicht potentiometrisch bestimmt werden, da die Säure anscheinend in wässriger Lösung nicht vollständig dissoziiert vorliegt (sehr schwache Säure). Des Weiteren lässt die Titrationskurve von Homo(5) den zweiten HNW (8,96) nicht klar erkennen, was vermutlich auf eine gute Ladungsverteilung innerhalb der Polymerkette zurückzuführen ist. Dies führt dazu, dass der Umschlagpunkt verschmiert, womit ferner der Halbneutralisationswert nur eingeschränkt ablesbar ist. Zwischen den Umschlagpunkten ändert sich der pH-Wert über ein weites Volumen der Base nur wenig, was auf gute puffernde Eigenschaften des DMPPA hindeutet.

In Abbildung 81 sind die Titrationskurven des ECPA, dessen Homopolymer und einem Copolymer mit HEMA (Zusammensetzung 50/50 mol%) dargestellt. Die beiden Protolysestufen

des ECPPA sind sehr gut erkennbar, wobei der  $pK_s$  von  $R-H_2PO_3$  bei 3,34 und der  $pK_s$  von  $R-HPO_3^-$  bei 8,51 liegt.



**Abbildung 81:** Titrationskurven des ECPPA-Monomers, Homo(3)-1 (Homo(ECPPA)) und Copo(1c)-1 (HEMA/ECPPA, 50/ 50 mol%) in EtOH/H<sub>2</sub>O (1/1 Vol%/Vol%).

Bei letzterem ist die Natronlauge eine deutlich stärkere Base und die zweite Protolysestufe eine schwächere Säure. Das Homopolymer und das Copolymer zeigen ebenfalls zwei Protolysestufen, wobei sich der (zusätzliche) Gehalt an HEMA nicht wesentlich auf die Lage des  $pK_s$  auswirkt. Dies war zu erwarten, da HEMA selbst keine Säuregruppen trägt und somit das Säure-Base-Gleichgewicht zwischen der Phosphonsäure und der Natronlauge nicht beeinflusst. Während der erste HNW noch deutlich zu bestimmen ist, verschmiert der zweite Umschlagspunkt, was die Ermittlung des zweiten HNW erschwert. Dieser Effekt ist zum einen auf die geringe Säurestärke der zweiten Protolyseform zurückzuführen und zum anderen auf die räumliche Nähe (Wechselwirkungen) der Säuregruppen innerhalb der Seitenketten des Polymermoleküls.

Ähnlich dem DMPPA ist das ECPPA über einen verhältnismäßig breiten pH-Bereich stabil, was dieses Monomer zu einem guten Puffer(zusatz) macht.

Zusammenfassend sind die Monomere von AA, DMPPA und ECPPA eher schwache Säuren, die in Abhängigkeit von der Lage ihrer Protolysestufen über einen breiten pH-Bereich puffernde Eigenschaften aufweisen. Die dazugehörigen Homopolymere weisen die gleichen Dissoziationsstufen wie die Monomere auf, zeigen jedoch höhere  $pK_s$ -Werte (Wechselwirkungen der Säuregruppen der Polymerseitenkette) und sind somit weniger sauer. Der Zusatz von HEMA wirkt sich nicht wesentlich auf die Lage der HNW aus (vgl. Homo(3), Copo(1c)). Weiterhin sind auch die untersuchten Polymere über einen breiten pH-Bereich (innerhalb zweier Sprungbereiche) stabil. Eine Anwendung innerhalb von elektrophoretischen Trennungen wäre somit denkbar. Durch die saure und somit ätzende Wirkweise der Phosphonsäuren eignen sich diese auch für den Einsatz im Bereich der selbst-ätzenden Primer (vgl. Kapitel 3.6.3). Das

Ätzvermögen des ECPPA-Monomers, getestet an Zahnhartsubstanz, wurde bereits von Salz *et al.* mit vielversprechenden Resultaten untersucht [239].

#### 4.4.5 Evaluierung der Benetzbarkeit von (Co)polymeroberflächen

Um die Benetzbarkeit von Polymerfilmen auf einem ausgewählten Substrat zu untersuchen, wurden (Co)polymerlösungen von HEMA/ECPPA, HEMA/ECPPAE und den Homopolymeren HEMA, ECPPA und ECPPAE hergestellt und diese mittels Spin-Coating auf Siliziumwafer aufgetragen. Aufgrund der Wasserlöslichkeit der Polymere und ihrer hydrophilen Natur wurde n-Hexadecan als Messflüssigkeit für die Kontaktwinkeluntersuchungen eingesetzt ( $\gamma_{LV,Hexadecan} = 27,50 \text{ mN/m}$ ) [240]. Nach der Beschichtung der Substrate ergab die visuelle Überprüfung, dass durch die gewählte Methode bzw. Präparation tendenziell eher ebenmäßige Schichten (s. Abbildung 82) erzeugt werden konnten.



Abbildung 82: Siliziumwafer nach Beschichtung mit Copo(1c)-1 (HEMA/ECPPA-Copolymer, 50/50 mol%), LM: Methanol).

Es konnte ferner bei beiden Copolymereserien keine Entnetzung vom Substrat beobachtet werden. In Tabelle 48 sind die Kontaktwinkelergebnisse (Fortschreit ( $\vartheta_{adv}$ )- bzw. Rückzugswinkel ( $\vartheta_{rec}$ )) und die Zusammensetzungen der Copolymere aufgeführt.

Tabelle 48: Ergebnisse der Kontaktwinkelbestimmung (Messflüssigkeit n-Hexadecan).

| Bezeichnung | Ausgangszusammensetzung |                 |                  | Kontaktwinkel  |                          |
|-------------|-------------------------|-----------------|------------------|--|--------------------------|
|             | HEMA<br>(mol%)          | ECPPA<br>(mol%) | ECPPAE<br>(mol%) | $\vartheta_{adv}$<br>(°)   | $\vartheta_{rec}$<br>(°) |
| Homo(1)-3   | 100                     | 0               | -                | Spreitung des Messtropfens,<br>Auswertung<br>nicht möglich<br>( $\theta \rightarrow 0$ ) |                          |
| Copo(1a)-1  | 90                      | 10              | -                |  |                          |
| Copo(1b)-1  | 70                      | 30              | -                |  |                          |
| Copo(1c)-1  | 50                      | 50              | -                |  |                          |
| Homo(3)-2   | 0                       | 100             | -                |  |                          |
| Copo(2a)-1  | 90                      | -               | 10               | 12   | 4                        |
| Copo(2b)-1  | 70                      | -               | 30               | 12   | 3                        |
| Copo(2c)-1  | 50                      | -               | 50               | 12   | 3                        |
| Homo(4)-1   | 0                       | -               | 100              | 13   | 4                        |

Die Kontaktwinkelergebnisse zeigen, dass die Polymerfilme, insbesondere die der HEMA/ECPPA-Copolymere bzw. deren Homopolymere, äußerst hydrophil sind und die Messflüssigkeit n-Hexadecan stark spreitet, was auf eine vollständig benetzende Oberfläche mit hoher Oberflächenenergie hindeutet.

Für die HEMA/ECPPAE-Copolymerserie konnten geringfügig größere Kontaktwinkel ( $> 10^\circ$ ) ermittelt werden, welche unabhängig von der Zusammensetzung vergleichbar waren. Ein hoher Anteil an HEMA wirkt sich scheinbar nicht auf die Benetzungseigenschaften der Copolymere aus. Stattdessen führt die Veresterung der Phosphonsäure zu Oberflächen, welche teilweise mit  $\text{CH}_3$ -Gruppen bedeckt sind. Alle untersuchten (Co)polymerfilme weisen einen stark hydrophilen Charakter auf, welcher von der chemischen Struktur der Proben ableitbar ist.

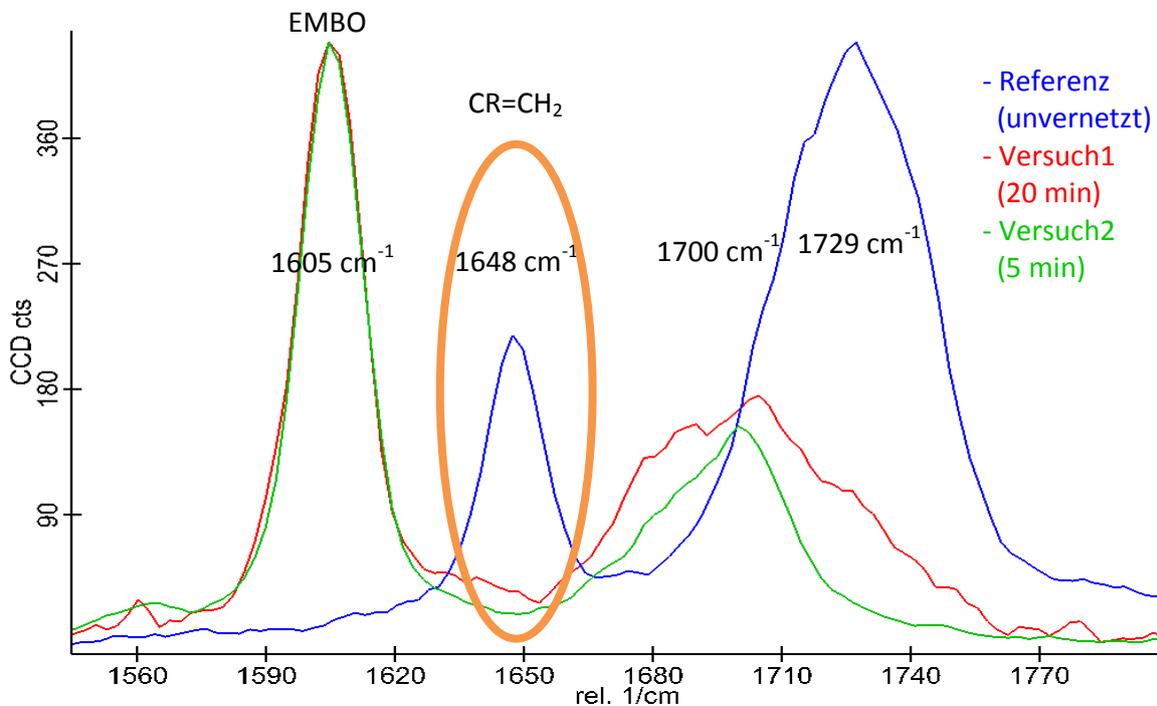
### 4.4.6 Untersuchungen zur photoinitierten Vernetzbarkeit eines HEMA-Terpolymers

Wie in Kapitel 4.3.5 nachgewiesen werden konnte, es ist möglich Adhäsivformulierungen, welche IEMA-modifizierte Copolymere als Zumischung enthalten, als Adhäsivschicht zu verwenden. Daraus lässt sich jedoch nicht ableiten, ob die Terpolymere innerhalb der Formulierung tatsächlich polymerisiert sind. Dementsprechend wurden Untersuchungen zur photoinitierten Vernetzung angestellt, welche nachweisen sollten, dass die Terpolymere in Lösung (Ethanol) unter Zusatz eines Photoinitiator/Beschleuniger-Gemisches [241], hier Campherchinon (CC)/ 4-(Dimethylamino)benzoesäureethylester (EMBO) (0,4/ 0,5 Ma%), mit Hilfe einer Belichtungsquelle (Blaulicht, 385-515 nm) in der Lage sind, zu polymerisieren. Die thermisch initiierte Polymerisation war kein Bestandteil dieser Untersuchungen; es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die thermische Vernetzungsreaktion problemlos von statten geht (vgl. Kapitel 4.3.4.1 - Nebenreaktionen; vgl. Kapitel 4.4.1.2 – Löslichkeitsverhalten nach der Aufarbeitung).

Das Vernetzungsverhalten wurde als Doppelbestimmung an der Probe **Ter(2a)\_15\_S-2** untersucht, welche einen IEMA-Substitutionsgrad von 15 mol% aufwies. Der Nachweis, ob die Polymerisation erfolgreich mit dem gewählten Photoinitiator/Beschleuniger-Gemisch bzw. der Belichtungsquelle durchgeführt werden konnte, erfolgte mittels Raman-Spektroskopie. In Abbildung 83 sind vergleichsweise Ausschnitte aus drei Raman-Spektren gezeigt, die den Zustand der Probe vor (blau, Referenz) und nach (rot, Versuch1, Probe 20 min bestrahlt; grün, Versuch2, Probe 5 min bestrahlt) der Photopolymerisation beschreiben. Die kompletten Spektren (Bereich  $550 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ ) können dem Anhang, Abschnitt k, Abbildung 21 entnommen werden.

Ein Vergleich der Raman-Spektren zeigt, dass die Probe **Ter(2a)\_15\_S-2** erfolgreich unter den gewählten Bedingungen unabhängig von der Bestrahlungsdauer polymerisiert werden konnte, da die Doppelbindungsbande (C=C) bei  $1648 \text{ cm}^{-1}$  sowie die  $\text{C}=\text{CH}_2$ -Bande bei  $3110 \text{ cm}^{-1}$  in beiden vernetzten Proben nicht mehr nachweisbar sind (orangefarbene Markierung). Die starke aromatische C-C-Bande bei  $1605 \text{ cm}^{-1}$  stammt von dem Beschleuniger EMBO. Die vom Carbonsäureester (COOR) stammende Carbonylbande in der unvernetzten Referenzprobe ( $1729 \text{ cm}^{-1}$ ) ist in den vernetzten Proben allenfalls als Schulter nachweisbar; stattdessen ergibt sich nach der Vernetzung eine C=O Bande bei  $1700 \text{ cm}^{-1}$ , welche auf die verbleibenden

Urethanbindungen und auf die Diketon-Struktur des Campherchinons hinweisen könnte. Gleichzeitig kann diese Bande auch von freien Carbonsäuregruppen herrühren, welche nach der Spaltung der Carbonsäureester im Terpolymer vorliegen. Die dazugehörige breite H-Brücken-Bande im Bereich von  $3000\text{ cm}^{-1}$  zeichnen sich ebenfalls ab (s. Anhang, Abschnitt k, Abbildung 21).



**Abbildung 83:** Raman-Spektren (Bereich  $1510 - 1840\text{ cm}^{-1}$ ) der Probe Ter(2a)<sub>15</sub>S-2 vor der Photopolymerisation (blau, Referenz) und danach (rot, grün) mit rot (Versuch1) = 20 min bestrahlt und grün (Versuch2) = 5 min bestrahlt.

Nach der 5-minütigen Bestrahlung ist der Anteil der verbleibenden Carbonsäureester lediglich geringfügig höher, als nach der 20-minütigen Bestrahlung. Die Hydrolyse der Carbonsäureestereinheiten ist kein Resultat der Lagerung in Ethanol, da eine Spaltung der Carbonsäureester nach der Lagerung nicht detektiert wurde (Vergleich der Raman-Spektren vor und nach der Lagerung in Ethanol zeigt keine Veränderungen, s. Anhang, Abschnitt k, Abbildung 22). Es gibt mehrere Reaktionswege, die eine Esterspaltung zur Folge hätten; so kann z. B. eine saure Hydrolyse durch von der Phosphonsäure stammende Protonen erfolgt sein. Möglich wäre auch die Bildung einer reaktiven Sauerstoffspezies ( $\cdot\text{O}_2^-$ ), welche ihrerseits die Doppelbindung der Carbonsäureestereinheiten im Terpolymer angreift und so zu einem Bindungsbruch führt. Die radikalische Esterspaltung durch Superoxide wurde bereits in den 70iger Jahren von San Fillippo *et al.* beschrieben [242]. Der genaue Mechanismus dieser Reaktion ist jedoch nicht bekannt. Es ist ferner denkbar, dass der Bindungsbruch mit der hohen Leistungsintensität der LED-Polymerisationslampe (Wellenlängenbereich: 385 - 515 nm,  $800\text{ mW/cm}^2$ ) einhergeht.

Aus den Vernetzungsuntersuchungen lässt sich somit schlussfolgern, dass sich das Terpolymer mit einem IEMA-Anteil von 15 mol% unter Zusatz von CC und EMBO und einer Blaulichtbestrahlungsquelle polymerisieren lässt. Die zusätzliche und unerwünschte Spaltung der

Carbonsäureestergruppen führt zu Vernetzungsprodukten, deren Strukturen nicht mehr mit der der Ausgangssubstanz übereinstimmen. Genauere Struktur-Untersuchungen konnten aufgrund der Unlöslichkeit beider vernetzter Proben nicht durchgeführt werden. Es ist möglich, dass der Austausch des Photoinitiators, z. B. mit einem Germanium-Photoinitiator [243], gegebenenfalls weniger Spaltprodukte hervorbringt.

Da sich die Struktur des Terpolymers nach der Bestrahlung ändert, eignet sich die photoinitierte Polymerisation dieser Polymere nicht für Anwendungsbereiche, in denen die Struktur zwingend für die gewünschten Materialeigenschaften erhalten bleiben muss. Im Falle des Einsatzgebietes der dentalen Adhäsive scheinen sich die strukturellen Änderungen der Terpolymere nicht negativ auszuwirken, sondern den Haftprozess durch die Verfügbarkeit der (neuen) freien Carbonsäuregruppen eher zu unterstützen. Für die Erzeugung von Schichten, z. B. in der Lackindustrie eignet sich die photoinitierte Vernetzung dieser Polymere scheinbar weniger; die Polymerisation sollte gegebenenfalls überwiegend thermisch initiiert erfolgen.

### **4.4.7 Haftuntersuchungen mit Dentaladhäsivformulierungen unter Zusatz von HEMA-Terpolymeren**

Dentale Adhäsive bzw. dentale Haftvermittler dienen dazu, einen dauerhaften Verbund zwischen Zahnhartsubstanz und Kompositmaterial zu erzeugen (s. Kapitel 3.6.3). Ist die Verbindung von Zahn und Restaurationsmaterial mangelhaft, entstehen sog. Randspalten. Sie entstehen, wenn die Adhäsionskraft nicht ausreicht, um den Kontraktionen, die bei der Polymerisation auftreten, entgegenzuwirken. Randspalten können zu postoperativen Beschwerden, Verfärbungen, „Mikroleakage“ und Kariesbildung unterhalb des Restaurationsmaterials führen. Der Begriff Mikroleakage beschreibt hierbei eine Passage für Flüssigkeiten und Bakterien entlang der Dentin-Kompositgrenze. Je größer der Randspalt, desto höher ist die Gefahr, dass die Bakterien überleben und proliferieren. Für den möglichst nahtlosen und langfristigen Verbund von Zahnhartsubstanz und Kompositmaterial ist die Adhäsivformulierung somit essentiell [244 - 245]. Für die Haftuntersuchungen wurde eine proprietäre Adhäsivmischung (Ivoclar Vivadent AG®), welche eine Polycarbonsäure enthält und nachfolgend als Benchmark bezeichnet wird, genutzt. Der Gehalt an Polycarbonsäure in der Formulierung wurde im Rahmen der Haftuntersuchungen mit dem gleichen Gehalt an IEMA-modifizierten Terpolymeren ersetzt, um einen Vergleich der Hafteigenschaften in Bezug auf das Benchmark vornehmen zu können.

#### **4.4.7.1 Untersuchung der Scherhaftung von Adhäsivmischungen auf Dentin und Schmelz**

Die Scherhaftung wurde analysiert, um einen Überblick über das Haftverhalten bezüglich des Verbundes von Zahnhartsubstanz und Restaurationsmaterial zu erlangen. Die Untersuchungen wurden an Dentin bzw. Schmelz von präparierten Rinderzähnen durchgeführt. Auf die freigelegte Rinderzahnhartsubstanz wurden die Adhäsivformulierung und das Komposit appliziert, ausgehärtet und die Zähne anschließend in die Abschervorrichtung eingespannt. Eine ausführliche Beschreibung des Prüfverfahrens ist dem Anhang, Abschnitt i, zu entnehmen. Die ermittelten Schmelz- und Dentinhaftwerte sind in Tabelle 49 aufgeführt. Aus Abbildung 84 kann die Strukturformel der eingesetzten IEMA-Terpolymere (Ter(2)) entnommen werden. Die

Ter(2a)-Proben geben unabhängig von ihrem IEMA-Modifizierungsgrad nahezu identische Dentinhaftwerte, welche gut mit denen des Benchmarks übereinstimmen.

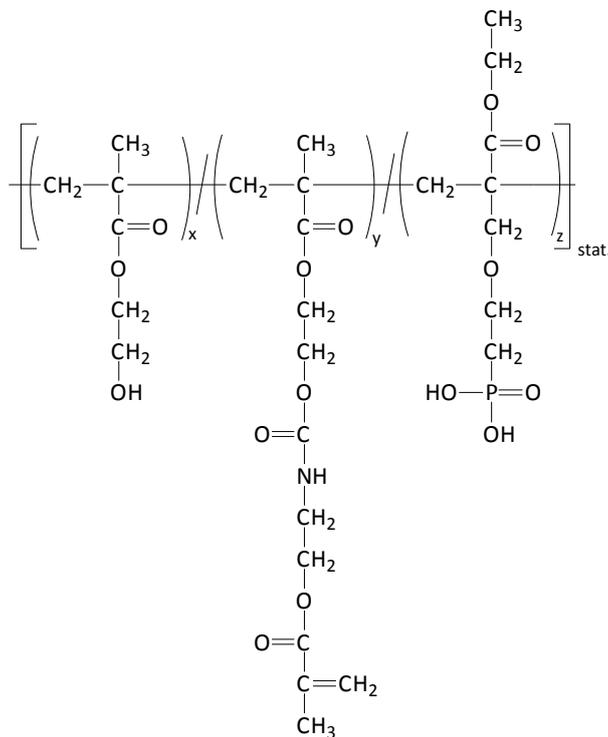


Abbildung 84: Struktur der für die Haftuntersuchungen eingesetzten IEMA-Terpolymere.

Bei den Schmelzhaftwerten kann für das Terpolymer mit 15 mol% IEMA eine geringfügige Verbesserung der Haftfähigkeit gegenüber der des Benchmarks erkannt werden. Die Probe mit 30 mol% IEMA (Ter(2a)\_30\_S-2) liegt im Bereich der für das Benchmark erzielten Haftwerte. Die Streuung der Messmethode ist in allen Fällen gut bzw. sehr gut. Es konnten zudem in jeder Versuchsreihe (n = 5) ausschließlich kohäsive Brüche erzielt werden.

Tabelle 49: Dentin- und Schmelzhaftwerte aus Scherhaftuntersuchungen.

| Bezeichnung      | Zusammensetzung<br>HEMA/ECPPA/IEMA<br>(mol%/mol%/mol%) | Haftwert<br>(MPa) |            | Kohäsive<br>Brüche<br>(%) |
|------------------|--|-------------------|------------|---------------------------|
|                  |  | Dentin*           | Schmelz*   |                           |
| Benchmark        | -  | 30-35             | 19-25      | 100                       |
| Ter(2a)_30_S-2   | 61/9/30  | 33.4 ± 3.3        | 19.2 ± 1.1 | 100                       |
| Ter(2a)_15_S-2   | 76/9/15  | 33.5 ± 1.5        | 26.0 ± 3.1 | 100                       |
| Benchmark        | -  | 26.2 ± 6.3        | -          | 100                       |
| Ter(2c)_30_S-2** | 32/40/28   | 15.8 ± 6.1        | -          | 20                        |
| Ter(2c)_15_S-1** | 78/7/15  | 15.0 ± 8.1        | -          | 33                        |

\* n = 5; \*\* = unlösliche Bestandteile in der Originalrezeptur, Zugabe von 10 % zusätzliches Lösungsmittel

Durch die Bruchart kann eine Aussage über die Güte der Adhäsivformulierung getroffen werden. Es wird zwischen zwei Bruchbildern unterschieden: kohäsiv und adhäsiv. Bei einem kohäsiven

Bruch versagt der Probekörper in der Zahnhartsubstanz oder innerhalb des Kompositmaterials. Die Bruchart führt zu visuell deutlich sichtbaren Beschädigungen des Zahngewebes in Form von Rissen oder Kratern und ist bei den Scherhaftuntersuchungen bevorzugt. Beim adhäsiven Bruchbild versagt der Probekörper unerwünschterweise entlang der Zahn-Adhäsiv- oder Adhäsiv-Komposit-Grenzschicht. Eine Beschädigung der Zahnhartsubstanz ist in diesem Fall nicht zu beobachten.

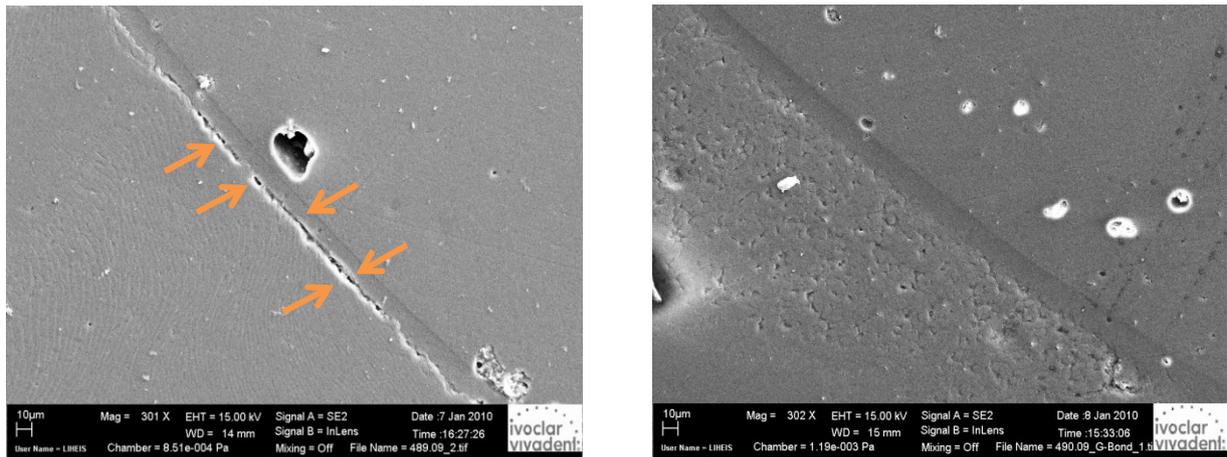
Die Terpolymere, deren Ausgangscopolymerzusammensetzung 50/50 mol% betrug, wurden ebenfalls Scherhaftuntersuchungen unterzogen. Es ist klar zu erkennen, dass diese Proben schlechtere Hafteigenschaften aufweisen, da die betreffenden Dentinhaftwerte deutlich unter dem für das Benchmark erzielten Ergebnissen liegen. Die Streuung war verhältnismäßig hoch. Zudem können nur 20 % bzw. 33 % an kohäsiven Brüchen erzeugt werden, was für ein Versagen der Zahnschicht-Adhäsiv-Komposit-Grenzschicht steht. Der hohe Anteil an ECPA innerhalb der Ter(2c)-Proben führte zu einer schlechten Löslichkeit dieser Polymere in der Adhäsivmischung. Um die Löslichkeit zu verbessern wurde die Mischung mit zusätzlichem Lösungsmittel versetzt. Diese Vorgehensweise erwies sich als wenig erfolgreich, da auch nach Lösungsmittelzugabe ungelöste Bestandteile in der Formulierung zu erkennen waren. Dementsprechend war die Erzeugung von makellosen, klaren Schichten auf den Rinderzähnen nicht möglich und die erzielten Scherhaftwerte unbefriedigend. Da die Zumischung der Ter(2c)-Polymere zu einer zusätzlichen Lösungsmittelzugabe, und somit zu einer nicht wünschenswerten Verdünnung der Adhäsivmischung führt, erscheinen Proben dieser Zusammensetzung für die Anwendung im Bereich der dentalen Adhäsive nicht geeignet.

Zusätzlich kann die erzwungene Nachbarschaft der Phosphonatgruppen sich negativ auf die Scherhaftwerte auswirken. Für die Anbindung an die Zahnhartsubstanz ist die Bildung von Calcium-Salzen notwendig, denen die Bildung von Phosphonatanionen vorausgeht. Dies führt somit zu einer gleichnamigen Ladungsverteilung entlang der Polymerkette und zur Ausbildung repulsiver Wechselwirkungen, die u. a. die Scherhaftung negativ beeinflussen.

### 4.4.7.2 *Untersuchung der Schmelzrandqualitäten mittels Rasterelektronenmikroskopie*

Zur Beurteilung der adhäsiven Füllungsgrenzen wurde die rasterelektronenmikroskopische Randspaltvermessung durchgeführt. Mit dieser kann die Randqualität prozentual beurteilt werden, da während der REM-Untersuchung der komplette Füllungsraum erfasst werden kann [246 - 248].

In Abbildung 85 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Verbunds von Kompositmaterial und Zahnschicht dargestellt. Die linke Aufnahme zeigt ein Beispiel für eine schlechte Randqualität (Spalt deutlich sichtbar), während die rechte REM-Aufnahme einen nahtlosen Verbund zeigt und somit eine ausgezeichnete Randqualität. Die Randspaltvermessungen, welche an, wie in Kapitel 4.4.7.1 präparierten, Rinderzähnen durchgeführt wurden, sind zusammen mit den Randqualitätswerte des Benchmarks in Tabelle 50 aufgeführt. Die Randqualitäten von den IEMA-Terpolymeren mit einer Ausgangscopolymerzusammensetzung von 50/50 mol% wurden aufgrund ihrer schlechten Scherhaftwerte nicht untersucht.



**Abbildung 85: REM-Aufnahmen von adhäsiven Füllungsgrenzen, Vergleich von guter Randqualität (rechts) mit schlechter Randqualität (links) [Aufnahme: Ivoclar Vivadent AG].**

Die Randqualitäten waren für beide Terpolymere unabhängig von ihrem IEMA-Substitutionsgrad sehr gut und innerhalb des von dem Benchmark vorgegebenen Bereichs von 90 - 98 % einzuordnen. Somit ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich Randspalten bilden, welche zu den oben beschriebenen Problematiken für den Zahn führen, sehr gering.

**Tabelle 50: Randspaltvermessungen mittels Rasterelektronenmikroskop.**

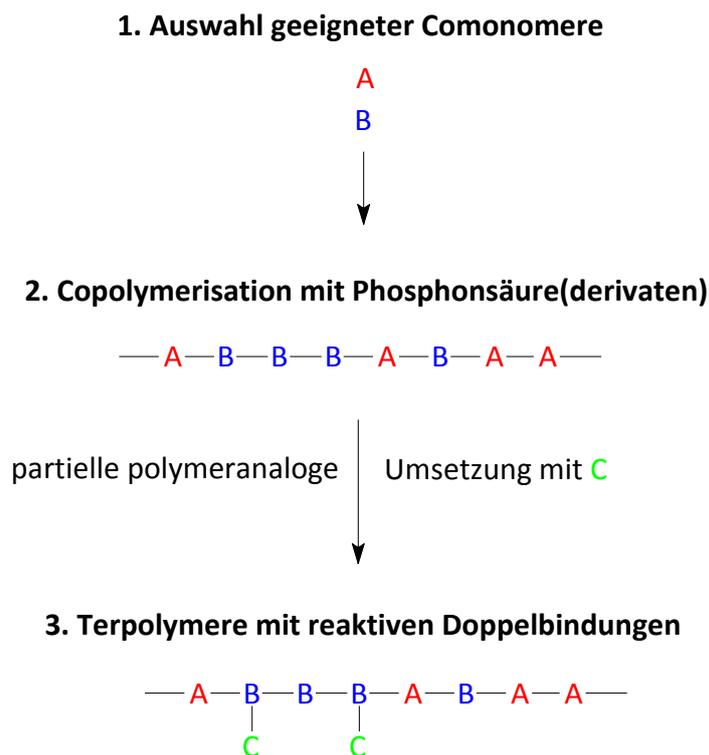
| Bezeichnung    | Zusammensetzung<br>HEMA/ECPPA/IEMA<br>(mol%/mol%/mol%) | Randqualität<br>(%) | Ø<br>Randqualität<br>(%) |
|----------------|--|---------------------|--------------------------|
| Benchmark      | -  | -                   | 90-98                    |
| Ter(2a)_30_S-2 | 61/9/30  | 98/83               | 90,5                     |
| Ter(2a)_15_S-2 | 76/9/15  | 86/98               | 92                       |

Zusammenfassend kann ausgesagt werden, dass die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten IEMA-Terpolymere mit einem Gehalt an ECPPA von 10 mol%, innerhalb der Adhäsivmischungen ein mit dem Benchmark vergleichbares Haftverhalten aufweisen, sowohl in Bezug auf die Scherhaftwerte wie auch auf die Randqualitäten. Die jeweiligen Ergebnisse können als äquivalent angesehen werden. Die Problematik der möglichen Strukturänderungen innerhalb der Terpolymere durch die photoinitierte Polymerisation (vgl. Kapitel 4.4.6) wurde nicht untersucht. Es kann somit nicht bewiesen werden, ob die Struktur des in Abbildung 84 gezeigten Polymers nach der Vernetzung erhalten bleibt. Die Terpolymere scheinen sich jedoch, trotz möglicher struktureller Änderungen, sehr gut als Zumischung für Adhäsivformulierungen zu eignen.



## 5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Das Ziel dieser Arbeit war es, neuartige Copolymere mit Phosphonsäure(derivaten) zu synthetisieren, welche durch das Einbringen von Multifunktionalitäten in vielfältigen Einsatzbereichen verwendet werden können. Die angestrebte Vorgehensweise zur Erzeugung dieser Terpolymere ist schematisch in Abbildung 86 dargestellt. Zudem war die Untersuchung des Polymerisationsverhaltens ausgewählter Copolymersysteme sowie die Ermittlung der Copolymerisationsparameter ein weiteres Ziel der vorliegenden Dissertation.



**Abbildung 86: Schematische Darstellung der Vorgehensweise zur Erzeugung von reaktiven Terpolymeren.**

Die Charakterisierung des Polymerisationsverhaltens mittels Dilatometrie erbrachte einen groben Überblick bezüglich der Reaktivität der Monomere von HEMA, ECPPA und ECPPAE und den entsprechenden Homo- bzw. Copolymeren. Innerhalb dieser Reihe reagierte HEMA am schnellsten zum vollständigen Umsatz, gefolgt von dem ECPPAE und dem ECPPA. Die Copolymerisationen lagen zwischen den Umsatzkurven von HEMA und dem jeweiligen phosphorhaltigen Homopolymer. Das HEMA zeigte weiterhin den größten Polymerisations schrumpf, während für das ECPPA die geringsten Volumenkontraktionen nachgewiesen werden konnte. Somit würde sich das ECPPA für die Erzeugung von Lacken und Schichten eignen, da eine Bildung von Fehlstellen und Mikrorissen unwahrscheinlich ist.

Die Anwendung des *Q-e*-Schemas ergab, dass HEMA eine größere Reaktivität besitzt, als die phosphorhaltigen Monomere und bestätigt somit die Ergebnisse aus der Dilatometrie. Es konnte ferner abgeleitet werden, dass ECPPA bevorzugter mit HEMA reagieren wird, als ECPPAE. Die deutlich höhere Reaktivität von HEMA konnte zudem mit den Ergebnissen aus der Inline-<sup>1</sup>H-NMR-Analytik bestätigt werden. Die nach Kelen-Tüdös ermittelten *r*-Parameter für HEMA, mit



Alle Comonomermischungen ließen sich in den erwünschten Zusammensetzungen polymerisieren. Nach der Aufarbeitung mittels Dialyse wiesen die (Co)polymere nachweislich (Analyse mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie) keine Monomerrückstände auf. Die Reinheit der Produkte entsprach somit dem gewünschten Anforderungsprofil. Die Kontrolle der Molmasse erfolgte durch thiolhaltige Kettenregler (ME und NAC). Es stellte sich heraus, dass für die HEMA-Systeme NAC als Kettenregler effizienter wirkt, als ME. Die Ergebnisse der Kettenregelung für die AA-Copolymere deuten darauf hin, dass Nebenreaktionen bzw. Übertragungsreaktionen auf das Monomer, das Lösungsmittel bzw. auf das Polymer wahrscheinlich sind.

Zum Einbringen von polymerisationsfähigen Gruppen wurden die HEMA- und AA-Copolymere anschließend einer polymeranalogen Umsetzung unterzogen. Hierzu wurden GDMA für die AA-Copolymere und IEMA für die HEMA-basierenden Copolymere eingesetzt. Die partielle Umsetzung wurde speziell gewählt, um Produkte zu erzeugen, die einerseits hydrophil sind (Hydroxyl- und Carboxylgruppen) und sich nachträglich polymerisieren lassen (reaktive Doppelbindungen) - z. B. für die Erzeugung von Schichten - sowie zusätzlich Phosphonsäure(derivate) aufweisen, beispielsweise für Anwendungen im Bereich des Korrosionsschutzes oder für die Haftvermittlung.

Die polymeranalogen Reaktionen mit IEMA konnten an Copolymeren, welche Phosphonsäure-Seitenketten aufwiesen, nicht erfolgreich durchgeführt werden, da die Reaktionsmischungen gelierten. Durch den Austausch von Phosphonsäure mit Phosphonsäureester-Comonomer wurden Umsetzungen von 30 bzw. 15 mol% der Hydroxylgruppen des HEMA erfolgreich realisiert.

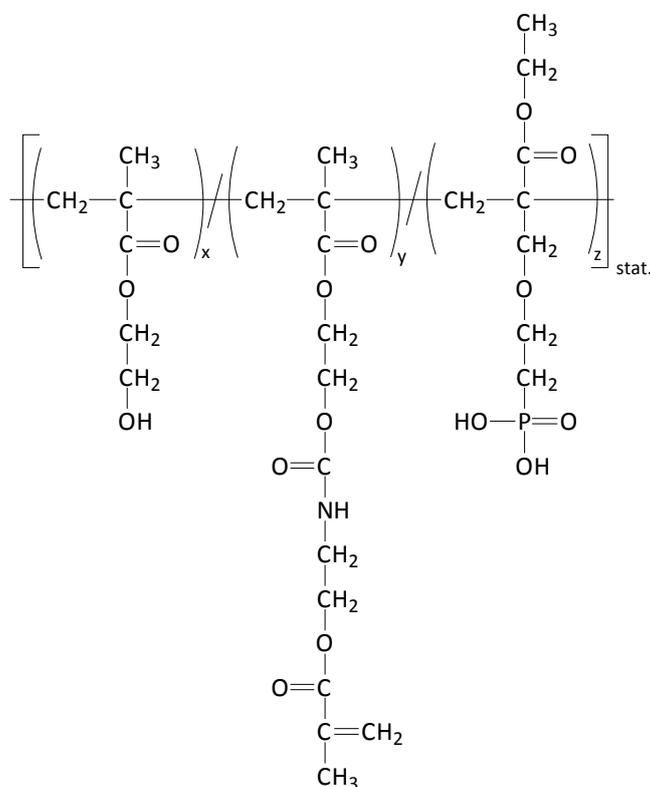


Abbildung 88: Erfolgreich synthetisiertes und mit IEMA-modifiziertes Terpolymer.

Eine Gelierung bzw. thermisch initiierte Vernetzung dieser Reaktionssysteme konnte mit einer hohen Verdünnung der Reaktionslösung und Zusatz eines Inhibitors umgangen werden. Im Anschluss an diese Modifizierung erfolgte die Phosphonsäureesterspaltung mit Trimethylsilylbromid und Methanolyse. Diese wurde in Hinblick auf die bedeutend breiteren Anwendungsmöglichkeiten der Phosphonsäuren (z. B. Ionisierungspotential) im Vergleich zu den Phosphonsäureestern durchgeführt. Die Spaltungen konnten überwiegend selektiv durchgeführt werden; in wenigen Ausnahmen war ebenfalls eine Hydrolyse ( $\leq 3\%$ ) der Urethanbindung zu beobachten. Die polymeranalogen Umsetzungen an AA-Copolymere mit GDMA konnte erfolgreich auf Basis von AA/ECPPAE-Copolymeren durchgeführt werden. Die Auswahl eines adäquaten Lösungsmittels und Katalysators war für diese Reaktion essentiell. Im vorliegenden Fall scheinen der Katalysator (Lewissäure) und die verwendeten Lösungsmittel, DMSO bzw. DMF, einen Komplex zu bilden, der die Umsetzung beschleunigt. In Abhängigkeit des Lösungsmittels konnte bei gleichbleibenden Reaktionsbedingungen zudem der Substitutionsgrad variiert werden. Es wurden bei diesen Umsetzungen  $\sim 25$  mol% der Carboxylgruppen der AA, basierend auf Copolymeren der Zusammensetzung 70/30 bzw. 50/50 mol% substituiert. Nebenreaktionen, wie sie die Umsetzung der Phosphonsäuregruppen anstelle der Carboxylgruppen betreffen, konnten nicht nachgewiesen werden. Die sich auch bei diesen Terpolymeren anschließende Phosphonsäureesterspaltung verlief weniger selektiv, als es bei den HEMA-basierenden Terpolymeren der Fall war. Die vollständige Spaltung des Phosphonsäureesters konnte für alle Umsetzungen beobachtet werden.

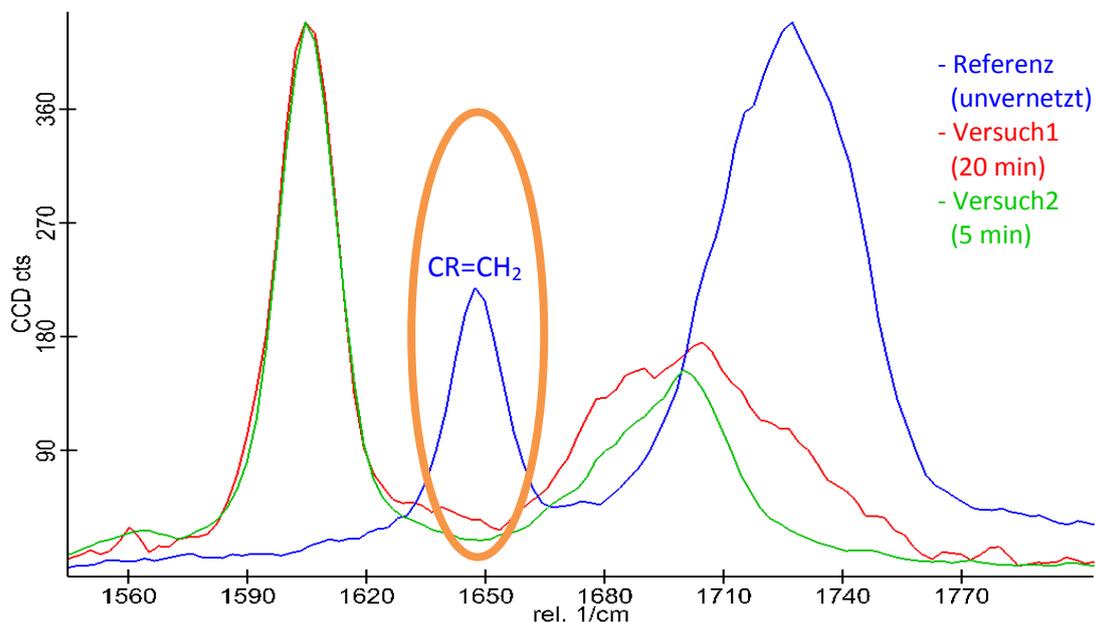
Alle während dieser Arbeit synthetisierten Homo- und Copolymere waren unabhängig von ihrer Zusammensetzung löslich. Während der Einbau der Phosphonsäuren der Wasserlöslichkeit zuträglich war, lösten sich die Copolymere mit ECPPAE in Alkoholen. Die Löslichkeit der synthetisierten Produkte in den für die Analytik verwendeten Lösungsmitteln (DMSO, DMAc, Wasser) war überwiegend gegeben. Die polymeranaloge Umsetzung der Copolymer führte zu Produkten, welche ebenfalls löslich waren. Die Wasserlöslichkeit scheint durch die Substitution mit GDMA verbessert zu werden; IEMA beeinflusst die Löslichkeit hingegen nur unwesentlich. Die Phosphonsäureesterspaltung führt in allen Fällen zu einer Verschlechterung des Löslichkeitsverhaltens. Da die Polymere nach der Esterspaltung löslich erschienen, eignen sie sich u. a. für den Einsatz als Emulsionsstabilisator, Verträglichkeitsvermittler und auch als Modifikator von Kopplungsreagenzien. Die Löslichkeit ist ferner Voraussetzung für die Erzeugung von Schichten (z. B. bei der Lackherstellung).

Anhand der systematisch variierten Struktur der phosphorhaltigen Comonomere ließ sich ableiten, dass die funktionellen Gruppen der Seitenketten einen wesentlichen Einfluss auf das thermische Verhalten ausüben. Alle mittels DSC untersuchten Polymere zeigten nur einen Glasübergang, jedoch keinen Schmelzbereich auf, was auf amorphe Produkte hindeutet. Zusätzlich variierte die Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit von Größe und Länge der Seitenkette, sie wurde z. B. mit dem Einbau der voluminösen Phosphonsäureestergruppe erniedrigt. Der Kettenregler führte erwartungsgemäß mit Abnahme der Molmasse zu einer Verringerung des  $T_g$ .

Die Variation der phosphorhaltigen Comonomere wirkte sich nur geringfügig auf das thermische Abbauverhalten aus. Die Substitution mit GDMA bzw. IEMA verschob den Abbau der Copolymere in temperaturstabilere Bereiche. In Abhängigkeit von dem Gehalt der phosphorhaltigen Komponente im Copolymer lagen die Rückstände, welche nach der Verbrennung bei 800 °C ermittelt wurden, höher. Ein hoher Anteil an Phosphor regt somit die Rückstandsbildung während der Pyrolyse an. Im Hinblick auf flammgeschützte Materialien ist eine vermehrte Rückstandsbildung wünschenswert, da dieser den Brand „ersticken“ kann.

Der saure Charakter der Monomere wurde durch die Homopolymerisation aufgrund von Wechselwirkungen der Säuregruppen der Polymerseitenketten abgeschwächt. Die Monomere und Homopolymere wiesen vergleichbare Dissoziationsstufen auf, die in Abhängigkeit von ihrer Lage über einen breiten pH-Bereich puffernde Eigenschaften aufzeigten. Eine Anwendung, bezogen auf die puffernde Wirkung der untersuchten Verbindungen wäre denkbar, u. a. innerhalb von elektrophoretischen Trennungen. Die ätzende Wirkung von Phosphonsäuren ist vorteilhaft, wenn die Terpolymere für den Bereich der selbst-ätzenden Primer eingesetzt werden sollen.

Es konnte ferner in RAMAN-Untersuchungen nachgewiesen werden, dass ein IEMA-Terpolymer mit einem Substitutionsgrad von 15 mol% an IEMA unter Zuhilfenahme eines Photoinitiators nachträglich polymerisiert werden kann.



**Abbildung 83:** Raman-Spektren (Bereich 1510 – 1840  $\text{cm}^{-1}$ ) eines IEMA-Terpolymers (15 mol% IEMA) vor der Photopolymerisation (blau, Referenz) und danach (rot, grün).

Allerdings trat bei der Vernetzungsreaktion eine unerwünschte Spaltung der Carbonsäureestergruppen auf, die strukturelle Änderungen des Polymers zur Folge hat. Für die nachträgliche Polymerisation der IEMA-Terpolymere sollten somit überwiegend thermisch initiierte Vernetzungsreaktionen angewandt werden.

Die Erzeugung von dünnen, ebenmäßigen (Co)polymerfilmen auf Siliziumwafern konnte erfolgreich durchgeführt werden. Untersuchungen zur Benetzbarkeit der Polymersysteme HEMA/ECPPA und HEMA/ECPPAE deuten darauf hin, dass es sich bei beiden Systemen um stark hydrophile Copolymere handelt, deren Schichten hohe Oberflächenenergien aufweisen.

In Scherhaftuntersuchungen, wie sie im Dentalbereich zur Anwendung kommen, wiesen die IEMA-Terpolymere ein, mit einem kommerziellen Benchmark vergleichbares, Haftverhalten auf, sowohl in Bezug auf die Scherhaftwerte, wie auch für die Randqualitäten. Eine mögliche, durch die photoinitierte Polymerisation ausgelöste, strukturelle Veränderung der Terpolymere wirkt sich scheinbar nicht negativ auf das Haftvermögen aus. Somit eignen sich die Terpolymere sehr gut als Zumischung für Adhäsivformulierungen in dentalen Anwendungen.

Zusammenfassend konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass es möglich ist, phosphorhaltige (Meth)acrylat-Copolymere durch freie radikalische Polymerisation zu synthetisieren und nachträglich zu modifizieren. Die so erzeugten Terpolymere weisen ein breites Eigenschaftsprofil auf und wurden erfolgreich in ersten Anwendungen hinsichtlich ihres Haftvermögens, ihrer Vernetz- und Benetzbarkeit getestet. Sie zeigen weiterhin vielversprechende Eigenschaften bezüglich ihres Flammschutzverhaltens, welches mit einer vermehrten Rückstandsbildung einhergeht. Zudem lassen sich insbesondere die mit IEMA modifizierten Copolymere nachträglich vernetzen, was sie für den Einsatz der Schicht- bzw. Lackindustrie prädestiniert.

## 6 EXPERIMENTELLER TEIL

### 6.1 Materialien

In Tabelle 51 sind die in dieser Arbeit verwendeten Reagenzien aufgeführt.

Tabelle 51: Verwendete Materialien.

| Material   | Zulieferer    | Bemerkungen                     |
|--|---------------|---------------------------------|
| Hydrochinon (99 %)                               | Sigma Aldrich |                                 |
| Magnesiumperchlorat, puriss. ( $\geq 99$ %)      | Sigma Aldrich |                                 |
| 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan ( $\geq 99$ %)      | Sigma Aldrich |                                 |
| 1,4-Benzendimethanol (99 %)                      | ABCR          |                                 |
| Dibutylzinndilaurat (95 %)                       | Sigma Aldrich |                                 |
| Imidazol (> 99 %)                                | Sigma Aldrich |                                 |
| 4-(Dimethylamino)pyridin                         | Sigma Aldrich |                                 |
| Dibutyltin(IV) oxide (98 %)                      | Sigma Aldrich |                                 |
| 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) ( $\geq 98$ %) | Sigma Aldrich | 2 x umkristall. in Diethylether |
| Methanol (wasserfrei)                            | Acros         |                                 |
| Trifluormethansulfonsäure (> 99 %)               | Sigma Aldrich |                                 |
| N-Actyl-L-Cystein (> 99 %)                       | Sigma Aldrich |                                 |
| 2-Mercaptoethanol (> 99 %)                       | Sigma Aldrich |                                 |
| Bromtrimethylsilan (97 %)                        | Sigma Aldrich |                                 |
| Dimethylsulfoxid (+ 99,7 %)                      | Acros         | über Molsieb getocknet          |
| N,N-Dimethylformamid, wasserfrei (99,8%)         | Sigma Aldrich |                                 |
| Benzyltrimethylammoniumbromid (97 %)             | Sigma Aldrich |                                 |
| Diethylether                                     | VWR Chemicals |                                 |

Fortsetzung Tabelle 51: Verwendete Materialien.

| Material   | Zulieferer          | Bemerkungen                                  |
|--|---------------------|--|
| n-Nonan  | Sigma Aldrich       |  |
| 2-Isocyanatoethylmethacrylat (98 %)  | Sigma Aldrich       |  |
| Glycidylmethacrylat (> 97 %)   | Sigma Aldrich       |  |
| (2-{{2-(Ethoxycarbonyl)prop-2-en-1-yl}oxy}ethyl)phosphonsäure (ECPPA ( $\geq 99$ %))       | Ivoclar Vivadent AG |  |
| Ethyl-2-{{2-(dimethoxyphosphoryl)ethoxy}methyl}prop-2-en-ethylmethacrylat (ECPPAE (> 98%)) | Ivoclar Vivadent AG | frisch destilliert                           |
| 2-{{2-(Dimethoxyphosphoryl)ethoxy}methyl}prop-2-ensäure (DMPPA (> 97 %))                   | Ivoclar Vivadent AG |  |
| 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA (97 %))  | Sigma Aldrich       | über basisches Aluminiumoxid entstabilisiert |
| Methylmethacrylat (99 %)   | Sigma Aldrich       | über basisches Aluminiumoxid entstabilisiert |
| Acrylsäure, wasserfrei (AA (99 %))   | Sigma Aldrich       | über basisches Aluminiumoxid entstabilisiert |
| Polyacrylsäure ( $M_w = 1,9$ kg/mol)   | Sigma Aldrich       |  |
| ZelluTrans Dialyseschlauch (regenerierte Cellulose)  | Carl Roth           |  |
| 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol ( $\geq 99$ %)  | Sigma Aldrich       | im Exsikkator gelagert                       |
| Campherchinon  | Ivoclar Vivadent AG |  |
| 4-(Dimethylamino)benzoesäureethylester   | Ivoclar Vivadent AG |  |

## 6.2 Allgemeine Darstellung der Polymersynthesen

Die in der Arbeit untersuchten Homo- und Copolymere wurden über radikalische (Co)polymerisationsreaktionen hergestellt, wobei als Initiator 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) verwendet wurde. Eine allgemeine Bruttogleichung der durchgeführten Copolymerisationen ist schematisch in Abbildung 89 dargestellt:

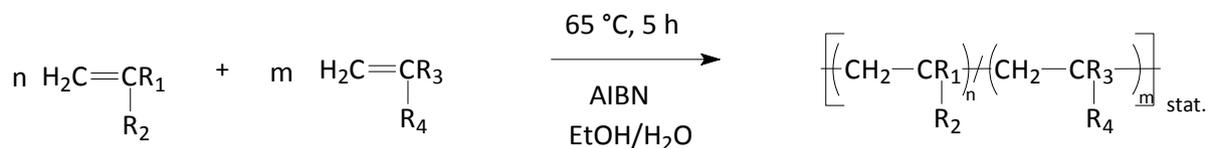


Abbildung 89: Allgemeine Bruttogleichung der Copolymerisation.

Die Verteilung im Polymer hängt sowohl von dem Verhältnis der eingesetzten Monomere als auch von deren Reaktivität ab, da das reaktivere der beiden Monomere bevorzugt in das Polymer eingebaut wird. Die Polymerisationen wurden in Anlehnung an Moszner *et al.* in Lösung im Labormaßstab durchgeführt [84]. Alle theoretisch berechneten Molmassen der Homo-, Co- und Terpolymer-Wiederholeinheiten befinden sich im Anhang, Abschnitt j, Tabelle 17.

### Allgemeine Versuchsdurchführung der Polymerisationen

In einem ausgeheizten, mit Septum versehenen, 50 ml Schlenkkolben mit Magnetrührkern wurden die Feststoffe vorgelegt. Die Ausgangskonzentration der Monomere in Lösung wurde so gewählt, dass sie 30 Ma% nicht überstieg. Weiterhin wurden 2,5 mol% (bezogen auf Monomerausgangskonzentration) des Initiators 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) zu den festen Ausgangsstoffen zugegeben. Nach dreimaligem Sekurieren (Evakuieren und Fluten mit Stickstoff) wurde das notwendige Lösungsmittelgemisch Ethanol/ Wasser (Millipore, 1/1 Vol/Vol) und die flüssigen Comonomere über das Septum zugespritzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch nach zwei Einfrier-Auftauzyklen vollständig entgast, der Schlenkkolben mit Stickstoffgasstrom geflutet und die Polymerisation durch Eintauchen in ein vortemperiertes Wasserbad gestartet. Die Reaktanten wurden für 5 Stunden bei 65 °C gerührt und das nach Reaktionsende erhaltene transparente, mäßig viskose Gemisch für 48 Stunden in Wasser (Millipore) und weitere 12 Stunden in reinem Ethanol bei Raumtemperatur dialysiert (Dialysemembran bestehend aus regenerierter Cellulose, MWCO 1000 Da). Die so gereinigte Produktlösung wurde hiernach bis zur Trockne eingeengt und im Vakuumtrockenschrank bei Raumtemperatur für eine Woche unter Vakuum getrocknet.

### 6.2.1 Homopolymerisationen

In Tabelle 52 sind die Homopolymerisationen, welche nach der in Kapitel 6.2 beschriebenen Arbeitsvorschrift durchgeführt wurden, aufgeschlüsselt.

Tabelle 52: Homopolymerisationen, Synthese in EtOH/H<sub>2</sub>O, 65 °C, 5 h, 7 - 27 Ma% Monomer in Lösung.

| Bezeichnung | Probe        | Monomer (mmol) | AIBN (mmol) | [M] <sub>0</sub> /[I] <sub>0</sub> | Ausbeute (%) | Versuchsbeobachtung                          | Produktbeschreibung                    |
|-------------|--------------|----------------|-------------|------------------------------------|--------------|--|--|
| Homo(1)     | Homo(HEMA)   | 30             | 0,75        | 40                                 | 92,8         | transparente, leicht viskose Lösung          | weißer bruchfester Feststoff           |
| Homo(2)     | Homo(AA)     | 30             | 0,75        | 40                                 | 49,7         | transparente, leicht viskose Lösung          | weißer bruchfester Feststoff           |
| Homo(3)     | Homo(ECPPA)  | 15             | 0,375       | 40                                 | 57,4         | grünlich transparente, leicht viskose Lösung | grünlich-weißer, spröder Feststoff     |
| Homo(4)     | Homo(ECPPAE) | 15             | 0,375       | 40                                 | 35,0         | transparente Lösung                          | transparente, sehr viskose Flüssigkeit |
| Homo(5)     | Homo(DMPPA)  | 20             | 0,5         | 40                                 | 50,1         | transparente Lösung                          | weißer, spröder Feststoff              |

**Homo(1):** <sup>1</sup>H-NMR (500,13 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 1,11-0,7 (3H); 2,22-1,40 (2H); 3,60 (2H); 3,92 (2H); 4,78 (1H) ppm.

**Homo(2):** <sup>1</sup>H-NMR (500,13 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 1,86-1,26 (2H); 2,43-2,05 (1H); 12,53 (1H): DiAA-Einheit: δ 2,57 (2H); 3,57-3,13 (2H) ppm.

**Homo(3):** <sup>1</sup>H-NMR (500,13 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 1,21 (3H); 1,86 (2H); 1,91 (2H); 3,77-3,06 (2H+2H); 3,94 (2H);

<sup>31</sup>P-NMR (202,46 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 22,76 ppm.

**Homo(4):** <sup>1</sup>H-NMR (500,13 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 0,98 (3H); 2,13-1,17 (2H+2H); 3,53-2,87 (2H+2H+3H); 3,72 (2H);

<sup>31</sup>P-NMR (202,46 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 30,89 ppm.

**Homo(5):** <sup>1</sup>H-NMR (500,13 MHz, D<sub>2</sub>O): δ 2,35-1,55 (2H+2H); 3,89-3,10 (2H+2H); <sup>31</sup>P-NMR (202,46 MHz, D<sub>2</sub>O): δ 26,94 ppm.

### 6.2.2 Copolymerisationen

#### Darstellung von Poly(2-hydroxyethylmethacrylat-co-2-[[2-(ethoxycarbonyl)prop-2-en-1-yl]oxy]ethyl)phosphonsäure) (HEMA/ECPPA)

Die Durchführung erfolgte nach der oben beschriebenen Arbeitsvorschrift zur Synthese von Polymeren in EtOH/Wasser (1/1 Vol/Vol), für einen Zeitraum von 5 h bei 65 °C.

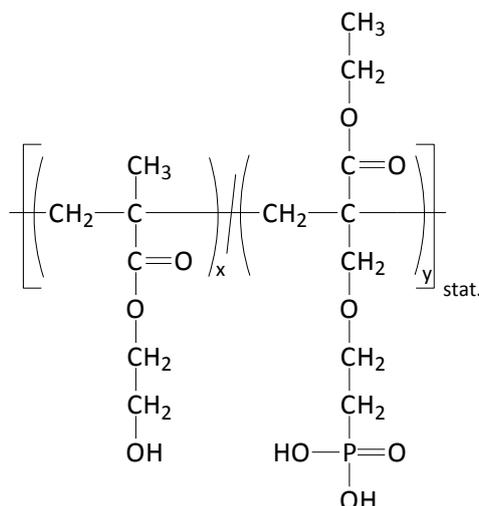


Abbildung 90: Copolymer HEMA/ECPPA (Copo(1)).

Tabelle 53: Copolymerisation Copo(1a-c) in EtOH/H<sub>2</sub>O, 65 °C, 5 h.

| Bezeichnung     | Ausgangszusammensetzung HEMA/ECPPA (mol%/mol%) | HEMA (mmol) | ECPPA (mmol) | AIBN (mmol) | [M] <sub>0</sub> /[I] <sub>0</sub> | Versuchsbeobachtung          |
|-----------------|--|-------------|--------------|-------------|------------------------------------|------------------------------|
| <b>Copo(1a)</b> | 90/10  | 27          | 3            | 0,75        | 40                                 | grünlich transparente Lösung |
| <b>Copo(1b)</b> | 70/30  | 21          | 9            | 0,75        | 40                                 | grünlich transparente Lösung |
| <b>Copo(1c)</b> | 50/50  | 15          | 15           | 0,75        | 40                                 | grünlich transparente Lösung |

Die Ausbeute nach der Vakuumtrocknung beträgt 33-55 %. Die Copolymere erscheinen als weiße, spröde Feststoffe.

<sup>1</sup>H-NMR (500,13 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, angesäuert mit TFA-d<sub>6</sub>): δ 1,08-0,32 (3H); 1,22 (3H); 2,31-1,38 (2H+2H+2H); 3,72-2,68 (2H+2H+2H); 4,42-3,74 (2H+2H); <sup>13</sup>C-NMR (125,76 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 13,61 (1C); 1612-18,64 (1C); 28,78 (1C); 43,02-40,99 (1C); 45,22-44,48 (1C); 48,68 (1C); 54,87-

50,13 (1C); 58,86 (1C); 60,49 (1C); 65,35 (1C); 66,26 (1C); 68,22-71,03 (1C); 173,84 (1C); 176,78 (1C);  $^{31}\text{P-NMR}$  (202,46 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  22,54 ppm.

Darstellung von Poly(2-hydroxyethylmethacrylat-co-Ethyl-2-[[2-(dimethoxyphosphoryl)ethoxy] methyl] prop-2-ethylmethacrylat) (HEMA/ECPPAE)

Die Durchführung erfolgte nach der oben beschriebenen Arbeitsvorschrift zur Synthese von Polymeren.

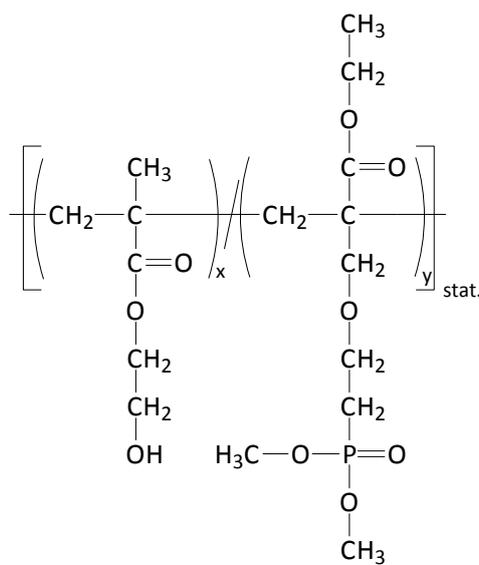


Abbildung 91: Copolymer HEMA/ECPPAE (Copo(2)).

Tabelle 54: Copolymerisation Copo(2a-c) in EtOH/H<sub>2</sub>O, 65 °C, 5 h.

| Bezeichnung | Ausgangszusammensetzung HEMA/ECPPAE (mol%/mol%) | HEMA (mmol) | ECPPAE (mmol) | AIBN (mmol) | $[M]_0/[I]_0$ | Versuchsbeobachtung |
|-------------|---|-------------|---------------|-------------|---------------|---------------------|
| Copo(2a)    | 90/10   | 27          | 3             | 0,75        | 40            | transparente Lösung |
| Copo(2b)    | 70/30   | 21          | 9             | 0,75        | 40            | transparente Lösung |
| Copo(2c)    | 50/50   | 15          | 15            | 0,75        | 40            | transparente Lösung |

Die Ausbeute nach der Vakuumtrocknung beträgt 48-83 %. Es wurden weiße Feststoffe erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (500,13 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  1,11-0,38 (3H); 1,21 (3H); 2,31-1,35 (2H+2H+2H); 3,75-3,14 (2H+2H+2H+3H); 4,18-3,77 (2H+2H); 4,77 (1H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125,76 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  13,55 (1C); 19,81-15,82 (1C); 24,77 (1C); 41,11 (1C), 45,17-44,32 (1C); 48,51 (1C); 52,14 (2C); 53,54-50,48



Darstellung von Poly(acrylsäure-co- Ethyl-2-[[2-(dimethoxyphosphoryl)ethoxy]methyl]prop-2-ethylmethacrylat) (AA/ECPPAE)

Die Durchführung erfolgte nach der oben beschriebenen Arbeitsvorschrift zur Synthese von Polymeren.

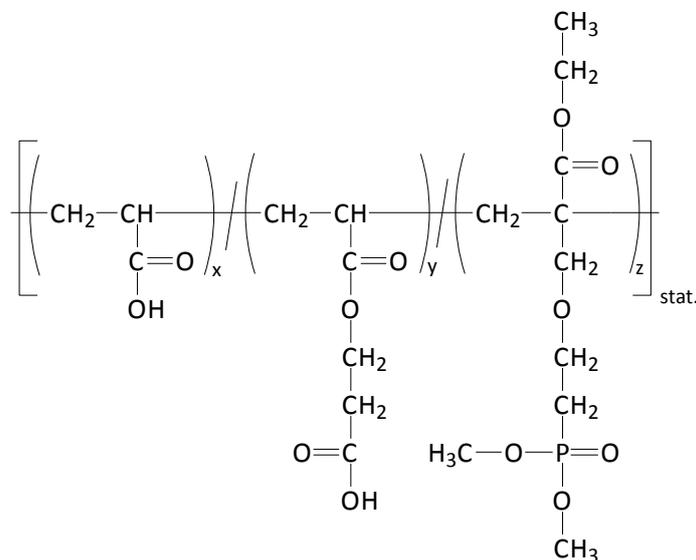


Abbildung 93: Copolymer AA/ECPPAE (Copo(4)).

Tabelle 56: Copolymerisation Copo(4a-c) in EtOH/H<sub>2</sub>O, 65 °C, 5 h.

| Bezeichnung | Ausgangszusammensetzung AA/ECPPAE (mol%/mol%) | AA (mmol) | ECPPAE (mmol) | AIBN (mmol) | [M] <sub>0</sub> /[I] <sub>0</sub> | Versuchsbeobachtung |
|-------------|---|-----------|---------------|-------------|------------------------------------|---------------------|
| Copo(4a)    | 90/10   | 27        | 3             | 0,75        | 40                                 | transparente Lösung |
| Copo(4b)    | 70/30   | 21        | 9             | 0,75        | 40                                 | transparente Lösung |
| Copo(4c)    | 50/50   | 15        | 15            | 0,75        | 40                                 | transparente Lösung |

Die Ausbeute nach der Vakuumtrocknung beträgt 46-60 %. Die Copolymere erscheinen als weiße Feststoffe.

<sup>1</sup>H-NMR (500,13 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 1,31-0,62 (3H); 2,41-1,32 (2H+2H+1H+1H+2H+2H); 2,56 (2H); 3,71-2,92 (2H+2H+3H); 4,33-3,72 (2H+2H); 12,25 (1H); <sup>13</sup>C-NMR (125,76 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 13,76 (1C); 24,71 (1C); 45,08-34,78 (5C); 48,82 (1C); 52,17 (2C); 60,28 (1C); 64,32 (2C); 69,54 (1C); 173,55-173,22 (1C); 176,58 (1C); <sup>31</sup>P-NMR (202,46 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 31,02 ppm.

Darstellung von Poly(acrylsäure-co- 2-[[2-(dimethoxyphosphoryl)ethoxy]methyl]prop-2-ensäure) (AA/DMPPA)

Die Durchführung erfolgte nach der oben beschriebenen Arbeitsvorschrift zur Synthese von Polymeren in EtOH/Wasser (1/1 Vol/Vol), für einen Zeitraum von 5 h bei 65 °C.

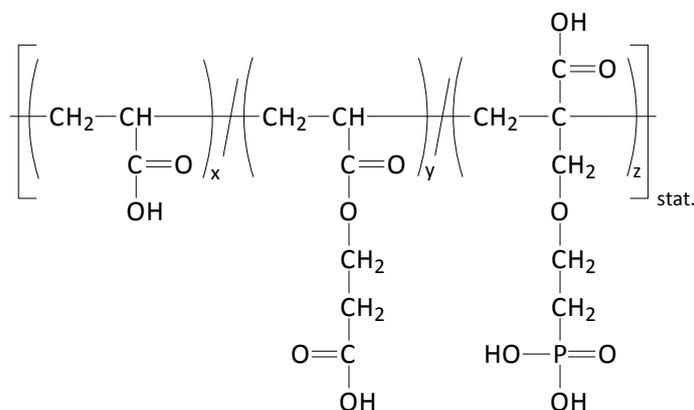


Abbildung 94: Copolymer AA/DMPPA (Copo(5)).

Tabelle 57: Copolymerisation (Copo(5a-c) in EtOH/H<sub>2</sub>O, 65 °C, 5 h.

| Bezeichnung | Ausgangszusammensetzung AA/DMPPA (mol%/mol%) | AA (mmol) | DMPPA (mmol) | AIBN (mmol) | [M] <sub>0</sub> /[I] <sub>0</sub> | Versuchsbeobachtung         |
|-------------|--|-----------|--------------|-------------|------------------------------------|-----------------------------|
| Copo(5a)    | 90/10  | 27        | 3            | 0,75        | 40                                 | transparente viskose Lösung |
| Copo(5b)    | 70/30  | 21        | 9            | 0,75        | 40                                 | transparente viskose Lösung |
| Copo(5c)    | 50/50  | 15        | 15           | 0,75        | 40                                 | transparente viskose Lösung |

Die Ausbeute nach der Vakuumtrocknung beträgt 50-94 %. Die Copolymere liegen als weiße Feststoffe vor.

<sup>1</sup>H-NMR (500,13 MHz, D<sub>2</sub>O): δ 2,20-1,42 (2H+2H+2H+2H); 2,22-2,69 (1H+1H); 2,77 (2H); 4,00-3,12 (2H+2H); 4,37 (2H); <sup>13</sup>C-NMR (125,76 MHz, D<sub>2</sub>O): δ 30,25 (1C); 36,12 (1C); 41,03-36,33 (3C); 46,35-41,05 (2C); 51,87 (1C); 63,72 (1C); 68,01 (1C); 73,22 (1C); 176,45-179,22 (2C); 183,55-180,32 (2C); <sup>31</sup>P-NMR (202,46 MHz, D<sub>2</sub>O): δ 26,28 ppm.

### 6.2.3 Kettengeregelte Copolymere

Zur Regulierung der Molmasse der Copolymere kamen in dieser Arbeit zwei thiolhaltige Kettenregler, ME und NAC, zum Einsatz. Der gewünschte Gehalt des Kettenreglers wurde bezogen auf die Ausgangskonzentration der Monomere berechnet. In Tabelle 58 sind die unter Zusatz von ME durchgeführten Copolymerisationen des Systems HEMA/ECPPA aufgelistet. Zusätzlich können die Einwaagen der Ausgangszusammensetzungen der Comonomere dem Abschnitt *Darstellung von HEMA/ECPPA* (s. Tabelle 53) entnommen werden. Die Aufarbeitung der in Tabelle 58 dargestellten Copolymere erfolgte mittels Fällung der Reaktionslösung in das 10fache Volumen an Diethylether, worauf sich ein zweiphasiges Gemisch bildete. Die Etherphase wurde abgetrennt und verworfen, die verbleibende Polymerlösung unter Vakuum eingetrocknet. Zur Bestimmung von Kettenübertragungskonstanten wurde die Zusammensetzung 90/10 mol%/mol% des HEMA/ECPPA-Copolymerensystems mit vier verschiedenen Konzentrationen an ME synthetisiert (s. Copo(1a)\_ME-1-4).

**Tabelle 58: Kettengeregelte HEMA/ECPPA-Copolymere, Synthese in EtOH/Wasser (1/1 Vol/Vol), 5 h, 65 °C, Initiator: AIBN, Kettenregler: ME.**

| Bezeichnung   | Ausgangszusammensetzung HEMA/ECPPA (mol%/mol%) | ME (mmol) | $[I]_0/[ME]_0$ | Ausbeute (%) | Produktbeschreibung               |
|---------------|--|-----------|----------------|--------------|-----------------------------------|
| Copo(1a)_ME-1 | 90/10  | 3         | 0,25           | 51-89        | grünlichweißer, spröder Feststoff |
| Copo(1a)_ME-2 | 90/10  | 1,5       | 0,5            |              |                                   |
| Copo(1a)_ME-3 | 90/10  | 0,75      | 1              |              |                                   |
| Copo(1a)_ME-4 | 90/10  | 0,375     | 2              |              |                                   |
| Copo(1b)_ME   | 70/30  | 0,75      | 1              |              |                                   |

Die kettengeregelten Copolymere, welche mit NAC als Übertragungsreagenz polymerisiert wurden, sind in Tabelle 59 verzeichnet. Auch diese Synthesen wurden analog zu der in den jeweiligen Abschnitten (*Darstellung von HEMA/ECPPA, HEMA/ECPPAE, AA/ECPPA, AA/ECPPAE, AA/DMPPA*) beschriebenen Durchführung realisiert. Die Ausgangskonzentrationen der Comonomere und die Reaktionsbedingungen können den oben beschriebenen Abschnitten ebenfalls entnommen werden.

Tabelle 59: Kettengeregelte Copolymere, Synthese in EtOH/Wasser (1/1 Vol/Vol), 5 h, 65 °C, Initiator: AIBN, Kettenregler: NAC.

| Bezeichnung                         | Ausgangszusammensetzung (mol%/mol%) | NAC (mmol) | [I] <sub>0</sub> /[NAC] <sub>0</sub> | Ausbeute (%) | Produktbeschreibung               |
|-------------------------------------|-------------------------------------|------------|--------------------------------------|--------------|-----------------------------------|
| <b>HEMA/ECPPA (Copo(1a-c)_NAC)</b>  |                                     |            |                                      |              |                                   |
| Copo(1a)_NAC-1                      | 90/10                               | 0,75       | 1                                    | 45-92        | grünlichweißer, spröder Feststoff |
| Copo(1a)_NAC-2                      | 90/10                               | 0,3        | 2,5                                  |              |                                   |
| Copo(1a)_NAC-3                      | 90/10                               | 0,15       | 5                                    |              |                                   |
| Copo(1b)_NAC-1                      | 70/30                               | 0,75       | 1                                    |              |                                   |
| Copo(1c)_NAC-1                      | 50/50                               | 0,75       | 1                                    |              |                                   |
| <b>HEMA/ECPPAE (Copo(2a-c)_NAC)</b> |                                     |            |                                      |              |                                   |
| Copo(2a)_NAC-1                      | 90/10                               | 0,3        | 2,5                                  | 50-77        | weißer, spröder Feststoff         |
| Copo(2b)_NAC-1                      | 70/30                               | 0,3        | 2,5                                  |              |                                   |
| Copo(2c)_NAC-1                      | 50/50                               | 0,75       | 1                                    |              |                                   |
| Copo(2c)_NAC-2                      | 50/50                               | 0,3        | 2,5                                  |              |                                   |
| Copo(2c)_NAC-3                      | 50/50                               | 0,15       | 5                                    |              |                                   |
| <b>AA/ECPPA (Copo(3b-c)_NAC)</b>    |                                     |            |                                      |              |                                   |
| Copo(3b)_NAC-1                      | 70/30                               | 0,3        | 2,5                                  | 34-74        | grünlicher, spröder Feststoff     |
| Copo(3c)_NAC-1                      | 50/50                               | 0,3        | 2,5                                  |              |                                   |
| <b>AA/ECPPAE (Copo(4a-c)_NAC)</b>   |                                     |            |                                      |              |                                   |
| Copo(4a)_NAC-1                      | 90/10                               | 0,3        | 2,5                                  | 46-68        | weißer, spröder Feststoff         |
| Copo(4b)_NAC-1                      | 70/30                               | 0,3        | 2,5                                  |              |                                   |
| Copo(4c)_NAC-1                      | 50/50                               | 0,3        | 2,5                                  |              |                                   |
| <b>AA/DMPPA (Copo(5a-c)_NAC)</b>    |                                     |            |                                      |              |                                   |
| Copo(5a)_NAC-1                      | 90/10                               | 0,75       | 1                                    | 21-69        | weißer, spröder Feststoff         |
| Copo(5b)_NAC-1                      | 70/30                               | 0,75       | 1                                    |              |                                   |
| Copo(5c)_NAC-1                      | 50/50                               | 0,75       | 1                                    |              |                                   |

Die Aufarbeitung der kettengeregelten Copolymere erfolgte mittels 48stündiger Dialyse bei Raumtemperatur in Wasser und anschließender Trocknung des eingeeigneten Polymerproduktes im Vakuum. Für die Copolymersysteme Copo(1a) und Copo(2c) wurden zur Bestimmung von Kettenübertragungskonstanten drei unterschiedliche Konzentrationen an NAC während der Synthese eingesetzt (s. Copo(2c)/Copo(1a)\_NAC-1-3).

### 6.3 Partielle polymeranaloge Umsetzungen

Die polymeranalogen Umsetzungen dienen der weiteren partiellen Modifizierung der in Kapitel 6.2 beschriebenen Copolymere. Für die polymeranaloge Reaktion von HEMA-Hydroxylgruppen wurde IEMA als Verbindung zur Einführung polymerisierbarer Gruppen gewählt. Die zugehörige Reaktion ist in Abbildung 95 dargestellt.

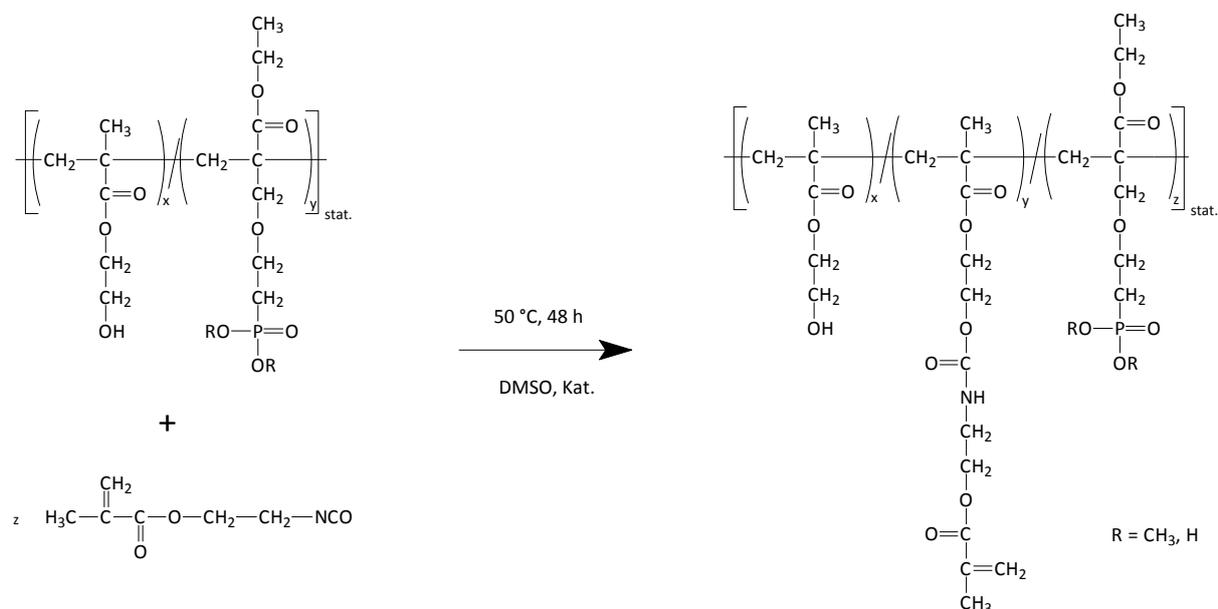


Abbildung 95: Reaktion der polymeranalogen Umsetzung von HEMA/ECPPA(E) und IEMA.

Für die Substitution der Carboxylgruppen von AA-basierenden Copolymeren wurde GDMA eingesetzt. Die dazugehörige Reaktion kann Abbildung 96 entnommen werden. Zu Vergleichszwecken wurden auch Umsetzungen an HEMA-Hydroxylgruppen getestet.

Tabelle 60: Katalysatoren für die GDMA-Umsetzung.

| Katalysator   | Literatur                       |
|---|---------------------------------|
| Natriumhydroxid-Lsg. (pH = 12) (NaOH)                     | Reis <i>et al.</i> [96]         |
| Salzsäure (pH = 3) (HCl)                                  | Reis <i>et al.</i> [96]         |
| Benzyltrimethylammoniumbromid (BTAB)                      | Belanger <i>et al.</i> [249]    |
| Magnesiumperchlorat (Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ) | Schlothauer <i>et al.</i> [250] |
| Imidazol  | Carey <i>et al.</i> [100]       |

Um die bestmögliche Umsetzung zu erzielen, wurden diverse Katalysatoren getestet. Tabelle 60 gibt eine Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren und den Bezug zur Literatur. Erfolgreiche Substitutionen mit hohen Umsatzgraden werden zumeist bei Temperaturen >100 °C erreicht [251, 250]. Somit wurde zur Vermeidung von vernetzten Produkten zusätzlich ein Inhibitor (Butylhydroxytoluol (BHT) bzw. Hydrochinon (HQ)) dem Reaktionsgemisch zugegeben.

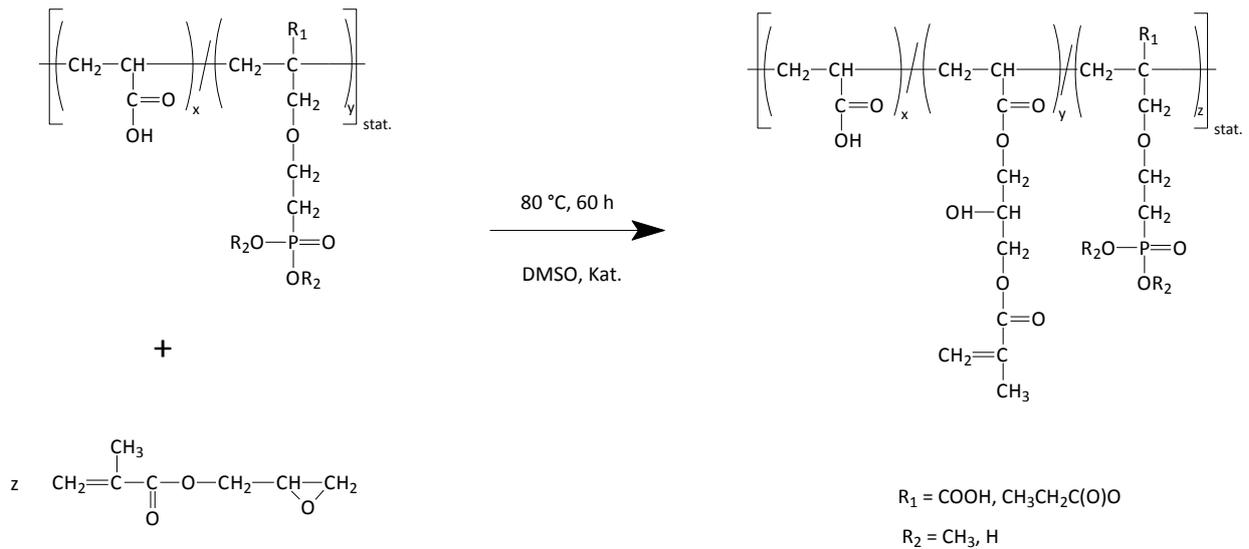


Abbildung 96: Reaktion der polymeranalogen Umsetzung von AA/ECPPA(E) bzw. AA/DMPPA und GDMA.

Im Anschluss an die polymeranalogen Umsetzungen wurde - im Falle von ECPPAE-Copolymeren - die Phosphonsäureesterspaltung durchgeführt. Diese erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift von Moszner *et al.* mit Trimethylsilylbromid (TMSBr) unter milden Reaktionsbedingungen [11]. Die Bruttogleichung dieser Reaktion kann Abbildung 97 entnommen werden.

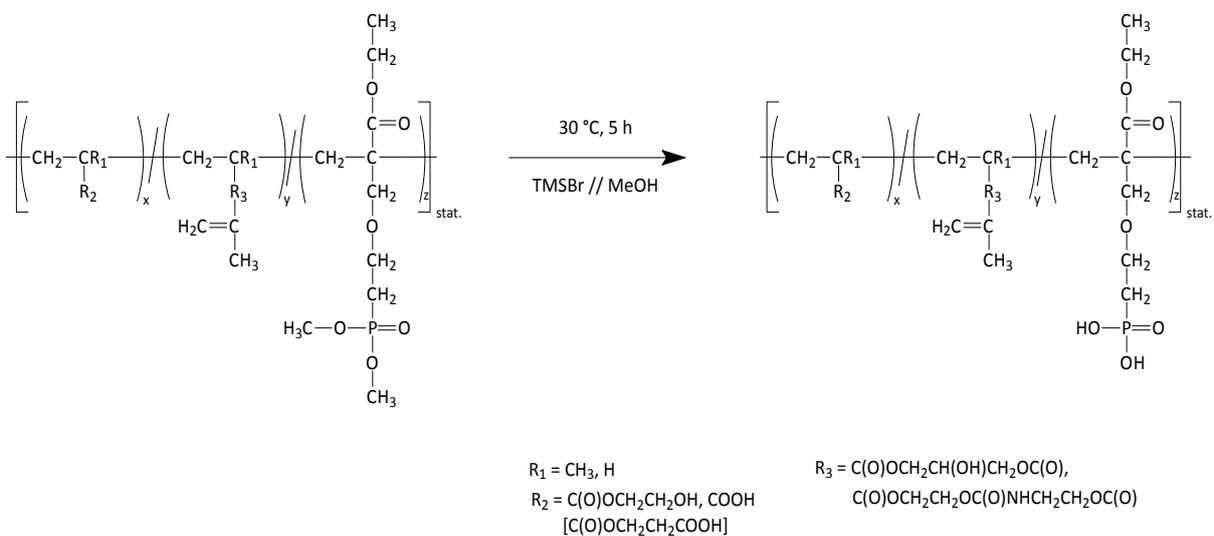


Abbildung 97: Reaktion zur Phosphonsäureesterspaltung mit Trimethylsilylbromid.

### 6.3.1 Polymeranaloge Umsetzung von polymergebundenen Hydroxylgruppen mit 2-Isocyanethylmethacrylat

In einem ausgeheizten, mit Septum versehenen 250 ml Schlenkkolben mit Magnetrührkern wurden die festen Reaktanten - das im Voraus für 24 Stunden unter Vakuum getrocknete Polymer sowie 0,01 mmol Hydrochinon (auf mol Ausgangscopolymer bezogen) - eingewogen. Nach dreimaligem Sekurieren des Feststoffgemisches wurde unter Stickstoffatmosphäre das Lösungsmittel DMSO über das Septum zugegeben. Zur Verbesserung der Löslichkeit des Gemisches wurde das Ölbad bereits zu diesem Zeitpunkt auf 50 °C temperiert. Wenn alle Bestandteile gelöst erschienen, wurden 10 mmol Dibutylzinndilaurat (DBTDL, auf Ausgangscopolymer bezogen) und 2-Isocyanethylmethacrylat vorsichtig über das Septum zugetropft. Das blassgelbe, transparente Reaktionsgemisch wurde für 48 Stunden bei 50 °C unter kontinuierlichem Stickstoffgasstrom gerührt und nach Beendigung der Synthese für 120 Stunden bei Raumtemperatur in Ethanol dialysiert. Die Trocknung der eingeeengten Produktlösung erfolgte für eine Woche unter Vakuum bei Raumtemperatur.

Tabelle 61: HEMA/ECPPA/IEMA-Terpolymere (Ter(1b-c)), Umsetzung in DMSO, 48 h, 50 °C, Kat.: DBTDL.

| Bezeichnung | Ausgangszusammensetzung Terpolymer (mol%/mol%/mol%) | HEMA/ECPPA (mmol) | IEMA (mmol) | DBTDL (mmol) | Versuchsbeobachtung |
|-------------|---|-------------------|-------------|--------------|---------------------|
| Ter(1b)_30  | (70/30)/30  | 6                 | 2           | 10           | Gelierung           |
| Ter(1c)_30  | (50/50)/30  | 6                 | 2           | 10           | Gelierung           |

Da sich die Umsetzungen von HEMA/ECPPA mit IEMA bei zwei verschiedenen Ausgangszusammensetzungen nicht erfolgreich durchführen ließen, sind in Tabelle 62 die Reaktionen aufgeführt, bei denen als Ausgangscopolymer HEMA/ECPPAE eingesetzt wurde. Diese Synthesen wurden ebenfalls in DMSO durchgeführt.

Tabelle 62: HEMA/ECPPAE/IEMA-Terpolymere (Ter(2a, b)), Umsetzung in DMSO, 48 h, 50 °C, Kat.: DBTDL.

| Bezeichnung | Ausgangszusammensetzung Terpolymer (mol%/mol%/mol%) | HEMA/ECPPAE (mmol) | IEMA (mmol) | DBTDL (mmol) | Versuchsbeobachtung                | Ausbeute (%) |
|-------------|---|--------------------|-------------|--------------|------------------------------------|--------------|
| Ter(2a)_30  | (90/10)/30  | 25                 | 7,5         | 10           | gelblich,<br>transparent<br>viskos | 38-86        |
| Ter(2a)_15  | (90/10)/15  | 50                 | 7,5         | 10           |                                    | 45-83        |
| Ter(2c)_30  | (50/50)/30  | 25                 | 7,5         | 10           |                                    | 66-87        |
| Ter(2c)_15  | (50/50)/15  | 50                 | 7,5         | 10           |                                    | 49-74        |

Die Produkte erscheinen als weiße Feststoffe.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500,13 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 1,35-0,61 (3H+3H+3H+2H); 2,33-1,36 (2H+2H+2H+2H+2H+2H+3H); 3,75-3,01 (2H+2H+2H+3H); 4,51-3,76 (2H+2H+2H); 4,77 (1H), 6,06 (1H); 5,68 (1H); 7,64-6,94 (1H); **<sup>31</sup>P-NMR** (202,46 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 30,46 ppm.

### **6.3.2 Polymeranaloge Umsetzung von polymergebundenen Carboxylgruppen mit Glycidylmethacrylat**

In einem mit Rückflusskühler und Magnetrührer versehenen Einhalskolben wurden das Polymer, der Stabilisator (0,05 mmol HQ, bezogen auf Ausgangskonzentration des Polymers) sowie der jeweilige Katalysator eingewogen. Anschließend wurde so viel DMSO bzw. DMAc zugegeben, dass wenigstens eine rührfähige Masse entstand (3 - 100 Ma%). Zur Verbesserung der Löslichkeit des Gemisches wurde das Ölbad bereits zu diesem Zeitpunkt auf 60 - 80 °C temperiert. Wenn eine homogene und transparente Lösung vorlag, wurde Glycidylmethacrylat zugesetzt. Während des Reaktionsverlaufes unter Luftatmosphäre konnte sowohl eine Verfärbung des Gemisches (tiefbraun) wie auch ein Anstieg der Viskosität beobachtet werden. Die Aufarbeitung erfolgte durch Dialyse in Wasser oder gegebenenfalls durch Fällung in THF/Dioxan (1/1 Vol/Vol).

Die Ausbeutebestimmung wurde nur dann durchgeführt, wenn die Umsetzung erfolgreich war.

Es werden hell-bis dunkelbraun gefärbte, spröde Feststoffe erhalten.

**Ter(6):** **<sup>1</sup>H-NMR** (500,13 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 2,44-0,56 (3H+3H+2H+2H+1H+1H+2H+2H); 3,70-2,98 (2H+2H+3H); 4,62-3,71 (2H+2H+2H); 5,41-4,64 (1H); 6,06 (1H); 5,67 (1H), 12,11 (1H); **<sup>31</sup>P-NMR** (202,46 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 30,74 ppm.

Tabelle 63: Polymeranaloge Umsetzungen mit GDMA, Umsetzungen mit variierender Temperatur/Reaktionsdauer/Lösungsmitteln.

| Bezeichnung                     | Ausgangszusammensetzung Terpolymer (mol%/mol%/mol%)* | Copolymer (mmol) | GDMA (mmol) | Auswahl Kat.                       | Kat. (mmol) | Reaktionstemp./-dauer (°C/ h) | Lösungsmittel                 | Reaktandenkonz. (Ma%) | Versuchsbeobachtung        | Ausbeute (%) |
|---------------------------------|--|------------------|-------------|------------------------------------|-------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------|----------------------------|--------------|
| <b>HEMA/ECPPA/GDMA (Ter(3))</b> |  |                  |             |                                    |             |                               |                               |                       |                            |              |
| Ter(3b)_20_HCl                  | (70/30)/20   | 10,0             | 2,0         | HCl (2 M)                          | -**         | 60/ 24                        | D <sub>2</sub> O              | 40                    | rotbraun, leicht viskos    | -            |
| Ter(3b)_20_NaOH                 | (70/30)/20   | 10,0             | 2,0         | NaOH (2 M)                         | 2,85        | 60/ 24                        | D <sub>2</sub> O              | 40                    | tiefbraun, leicht viskos   | -            |
| <b>AA/ECPPA/GDMA (Ter(4))</b>   |  |                  |             |                                    |             |                               |                               |                       |                            |              |
| Ter(4c)_25_Mg                   | (50/50)/25   | 6,0              | 3,6         | Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | 0,96        | 80/ 48                        | DMSO                          | 40                    | rötlich viskos             | -            |
| Ter(4c)_25_BTAB                 | (50/50)/25   | 5,0              | 2,5         | BTAB                               | 0,75        | 60/ 48                        | DMSO                          | 30                    | gelblich, leicht viskos    | -            |
| <b>AA/DMPPA/GDMA (Ter(5))</b>   |  |                  |             |                                    |             |                               |                               |                       |                            |              |
| Ter(5c)_25_BTAB                 | (50/50)/25   | 6,0              | 3,6         | BTAB                               | 0,96        | 60/ 48                        | s-BuOH/H <sub>2</sub> O (1:1) | 40                    | transparent, leicht viskos | -            |
| Ter(5c)_25_Imidazol             | (50/50)/25   | 6,0              | 3,6         | Imidazol                           | 0,96        | 24/80                         | DMSO                          | 33                    | gelblich-trüb, viskos      | -            |

\* Ausgangszusammensetzung bezieht sich ausschließlich auf gewünschte Zielzusammensetzung des Produktes

\*\* kein Katalysator verwendet, pH-Wert der Reaktionslösung (ohne HCl-Zugabe): pH = 2

Fortsetzung Tabelle 63: Polymeranaloge Umsetzungen mit GDMA, Umsetzungen mit variierender Temperatur/Reaktionsdauer/Lösungsmitteln.

| Bezeichnung                    | Ausgangszusammensetzung Terpolymer (mol%/mol%/mol%)* | Copolymer (mmol) | GDMA (mmol) | Auswahl Kat.                       | Kat. (mmol) | Reaktionstemp./-dauer (°C/ h) | Lösungsmittel | Reaktandenkonz. (Ma%) | Versuchsbeobachtung | Ausbeute (%) |
|--------------------------------|--|------------------|-------------|------------------------------------|-------------|-------------------------------|---------------|-----------------------|---------------------|--------------|
| <b>AA/ECPPAE/GDMA (Ter(6))</b> |  |                  |             |                                    |             |                               |               |                       |                     |              |
| <b>Ter(6b)_25_Mg-1</b>         | (70/30)/25   | 50,0             | 32,5        | Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | 8,25        | 80/ 60                        | DMSO          | 20                    | rot, leicht viskos  | 83,0         |
| <b>Ter(6b)_25_Mg-2</b>         | (70/30)/25   | 40,0             | 26,0        | Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | 6,60        | 80/ 60                        | DMF           | 20                    | rot, leicht viskos  | 50,2         |
| <b>Ter(6c)_25_Mg-1</b>         | (50/50)/25   | 6,0              | 3,6         | Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | 0,96        | 80/ 60                        | DMSO          | 98                    | schwarz, zähflüssig | 11,5         |
| <b>Ter(6c)_25_Mg-2</b>         | (50/50)/25   | 6,0              | 1,5         | Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | 0,75        | 110/ 5                        | DMSO          | 82                    | schwarz, zähflüssig | 24,6         |
| <b>Ter(6c)_30_Imidazol</b>     | (50/50)/30   | 1,0              | 0,3         | Imidazol                           | 0,13        | 110/ 5                        | DMSO-d6       | 80                    | braun, zähflüssig   | 68,9         |
| <b>Ter(6c)_30_BTAB</b>         | (50/50)/30   | 2,0              | 0,6         | BTAB                               | 0,26        | 110/ 5                        | DMSO-d6       | 3                     | gelb, leicht viskos | -            |

\* Ausgangszusammensetzung bezieht sich auf gewünschte Zielzusammensetzung des Produktes

### 6.3.3 Phosphonsäureesterspaltung mit Trimethylsilylbromid

In einem mit Magnetrührkern und Septum versehenen 100 ml Schlenkkolben wurde das getrocknete Terpolymer vorgelegt und dreimal sekuriert. Anschließend wurde unter Stickstoffatmosphäre so viel DMF zugegeben, dass die Ausgangskonzentration der Lösung maximal 30 Ma% betrug. Das Trimethylsilylbromid (TMSBr) wurde nach vollständiger Auflösung des Polymers in dreifachem Überschuss (bezogen auf Phosphonsäureesterkomponente) zugegeben und das blass-gelbe, transparente Gemisch bei 30 °C für 5 h unter Inertgasatmosphäre gerührt. Nach Reaktionsende wurde das gleiche Volumen an Methanol (bezogen auf DMF) zugesetzt und ebenfalls für 30 Minuten gerührt. Das leichtflüchtige Methanol und das TMSBr wurden unter Zugabe von 0,1 mmol BHT (bezogen auf das Ausgangsterpolymer) unter Vakuum abgezogen und die verbleibende Produktlösung für 120 Stunden in Ethanol dialysiert. Die so von DMF gereinigte Produktlösung wurde hiernach bis zur Trockne eingengt und im Vakuumtrockenschrank bei Raumtemperatur für eine Woche unter Vakuum getrocknet.

Tabelle 64: Phosphonsäureesterspaltung mit Trimethylsilylbromid in DMF bei 30 °C.

| Bezeichnung  | Ausgangszusammensetzung Terpolymer (mol%/mol%/mol%) | Terpolymer HEMA/ECPPAE/ IEMA (mmol) | Terpolymer AA/ECPPAE/ GDMA (mmol) | ECPPAE-Anteil im Terpolymer (mmol) | TMSBr (mmol) | Ausbeute (%) |
|--------------|---|-------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|--------------|--------------|
| Ter(2a)_30_S | 60/10/30  | 30                                  | -                                 | 3                                  | 9            | 75-85        |
| Ter(2a)_15_S | 75/10/15  | 30                                  | -                                 | 3                                  | 9            | 80-91        |
| Ter(2c)_30_S | 20/50/30  | 30                                  | -                                 | 15                                 | 45           | 84-94        |
| Ter(2c)_15_S | 35/50/15  | 30                                  | -                                 | 15                                 | 45           | 67-77        |
| Ter(6b)_25_S | 45/30/25  | -                                   | 20                                | 6                                  | 18           | 53-83        |
| Ter(6c)_25_S | 25/50/25  | -                                   | 20                                | 10                                 | 30           | 60           |

Die Ter(2) Produkte erscheinen als weiße und spröde Feststoffe.

**Ter(2)\_xx\_S:** <sup>1</sup>H-NMR (500,13 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 1,43-0,61 (3H+3H+3H+2H); 2,27-1,44 (2H+2H+2H+2H+2H+2H+3H); 3,77-2,89 (2H+2H+2H); 4,51-3,76 (2H+2H+2H); 6,08 (1H); 5,66 (1H); 7,54-6,77 (1H); <sup>31</sup>P-NMR (202,46 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 22,19 ppm.

Die Ter(6) Produkte erscheinen als bräunlich gefärbte, spröde Feststoffe.

**Ter(6)\_xx\_S:** <sup>1</sup>H-NMR (500,13 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 2,41-0,75 (2H+2H+2H+1H+1H+3H+3H); 3,76-3,05 (2H+2H); 4,60-3,77 (2H+2H+2H); 4,99 (1H); 5,69 (1H); 6,08 (1H); <sup>31</sup>P-NMR (202,46 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 22,88 ppm.

## 6.4 Experimentelle Verfolgung des Reaktionsverlaufes der radikalischen Polymerisation

Wie schon in Kapitel 3.3 näher beschrieben, gibt es verschiedenen Möglichkeiten den Reaktionsverlauf einer Copolymerisation zu verfolgen. In der vorliegenden Arbeit wurden hierbei die Inline- $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie sowie die Dilatometrie eingesetzt. Die NMR-Spektroskopie ist dabei dahingehend vorteilhaft, dass sich mit ihr auch die Copolymerisationsparameter bestimmen lassen. Die Untersuchungen zum Reaktionsverlauf bzw. zur Kinetik wurden, wie nachfolgend erläutert, an ausgewählten HEMA-Copolymerensystemen vorgenommen.

### 6.4.1 Kinetische Untersuchungen mittels Inline- $^1\text{H}$ -NMR-Monitoring

Die Ermittlung der Copolymerisationsparameter von HEMA/ECPPA- und HEMA/ECPPAE-Systemen mit variierender Zusammensetzung wurde mittels Inline- $^1\text{H}$ -NMR-Monitoring durchgeführt. Die Protonen der olefinischen Doppelbindung der Monomere können klar voneinander unterschieden werden und eigneten sich somit zur zeitlichen Verfolgung der Copolymerisation. Ihre Abnahme lässt Rückschlüsse auf die Zunahme der Konzentration des Polymers zu. Da eine nahezu vollständige Überschneidung der Polymersignale mit denen der Monomere vorlag, wurde dem Monomergemisch ein interner Standard, 1,4-Benzendimethanol (s. Abbildung 98), zugesetzt. Aufgrund der aromatischen und unreaktiven Natur des Standards konnte so eine über den Zeitverlauf der Reaktion feststehende Bezugsgröße, mit konstanten Peakintensitäten geschaffen werden, zu welchem die Monomersignale ins Verhältnis gesetzt werden konnten.

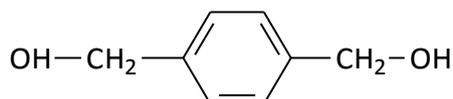


Abbildung 98: 1,4-Benzendimethanol, interner Standard für Inline- $^1\text{H}$ -NMR-Monitoring.

Die Auswertung erfolgte zunächst mit der in Kapitel 3.2 beschriebenen, erweiterten Kelen-Tüdös Methode [55 - 56], indem die ermittelten Peakintensitäten der olefinischen Signale der Monomere in die Konzentration zum Zeitpunkt  $t$  überführt wurden. In Vorbereitung der kinetischen Studien wurden Stammlösungen bekannter Zusammensetzung aus den Monomersystemen HEMA/ECPPA und HEMA/ECPPAE (Copo(1a-e), Copo(2a-g)) so hergestellt, dass ihre Konzentration in Lösung 5 Ma% betrug. Aus Tabelle 65 können Informationen bezüglich der Einwaagen und Zusammensetzung der Stammlösungen entnommen werden. Pro Stammlösung wurde zusätzlich 1,4-Benzendimethanol in einem Verhältnis von 1:10 (bezogen auf die Masse des HEMA) zugesetzt. Für den Initiator (AIBN) wurde eine separate Stammlösung angesetzt, deren Konzentration ebenfalls in Tabelle 65 vermerkt ist.

Tabelle 65: Einwaagen zur Herstellung der Stammlösungen.

| Bezeichnung Stammlösung | Theoretische Zusammensetzung Stammlösung (mol%/mol%) | HEMA (mg) | ECPPA(E) (mg) | EtOH-d <sub>6</sub> /D <sub>2</sub> O (ml)* | Monomergemisch in EtOH-d <sub>6</sub> /D <sub>2</sub> O (mg/ml) | [M] <sub>0</sub> /[I] <sub>0</sub> | Standard (mg) | AIBN in Dioxan-d <sub>8</sub> (mg/ml)** | Volumen AIBN (μl/600 μl) |
|-------------------------|--|-----------|---------------|---|---|------------------------------------|---------------|---|--------------------------|
| <b>HEMA/ECPPA</b>       |  |           |               |   |   |                                    |               |   |                          |
| Copo(1a)_kin            | 80/20  | 68,7      | 31,3          | 1,890                                       | 100/1,890   | 40                                 | 7,3           | 100/1                                   | 8,1                      |
| Copo(1b)_kin            | 70/30  | 56,0      | 44,0          |   |   |                                    | 5,6           |   | 7,5                      |
| Copo(1c)_kin            | 50/50  | 35,9      | 64,1          |   |   |                                    | 3,6           |   | 6,7                      |
| Copo(1d)_kin            | 30/70  | 19,0      | 81,0          |   |   |                                    | 1,9           |   | 6,0                      |
| Copo(1e)_kin            | 20/80  | 12,0      | 88,0          |   |   |                                    | 1,4           |   | 5,5                      |
| <b>HEMA/ECPPAE</b>      |  |           |               |   |   |                                    |               |   |                          |
| Copo(2a)_kin            | 80/20  | 66,2      | 33,8          | 1,890                                       | 100/1,890   | 40                                 | 6,6           | 100/1                                   | 7,8                      |
| Copo(2b)_kin            | 70/30  | 53,3      | 46,7          |   |   |                                    | 5,3           |   | 7,2                      |
| Copo(2c)_kin            | 65/35  | 47,6      | 52,4          |   |   |                                    | 4,8           |   | 6,9                      |
| Copo(2d)_kin            | 50/50  | 32,8      | 67,2          |   |   |                                    | 3,3           |   | 6,2                      |
| Copo(2e)_kin            | 35/65  | 20,8      | 79,2          |   |   |                                    | 2,1           |   | 5,6                      |
| Copo(2f)_kin            | 20/80  | 10,9      | 89,1          |   |   |                                    | 1,1           |   | 5,2                      |
| Copo(2g)_kin            | 10/90  | 5,2       | 94,8          |   |   |                                    | 0,5           |   | 4,9                      |

\* EtOH-d<sub>6</sub>/D<sub>2</sub>O, 1:1 Vol%/Vol% ( $\rho = 1,005 \text{ g/cm}^3$ ); \*\* Dioxan-d<sub>8</sub> ( $\rho = 1,129 \text{ g/cm}^3$ )

### Allgemeine Versuchsdurchführung der kinetischen Studien mittels Inline-<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie

In einem ausgeheizten, mit Septum versehenen 5 ml Schlenkkolben mit Magnetrührwerk, wurde das feste Comonomer und der Standard vorgelegt. Nach dreimaligem Sekurieren wurde das notwendige Lösungsmittelgemisch EtOH-d<sub>6</sub>/D<sub>2</sub>O (1/1 Vol/Vol) und das flüssige Comonomer über das Septum zugespritzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch nach zwei Einfrier-Auftauzyklen vollständig entgast und der Schlenkkolben mit Stickstoffgasstrom geflutet. Die AIBN-Stammlösung wurde gleichfalls in einem separaten Schlenkkolben (Lösungsmittel Dioxan-d<sub>8</sub>) präpariert.

In ein gleichfalls ausgeheiztes, mit Stickstoffgas befülltes und einem Septum verschlossenes NMR-Röhrchen wurden 600 µl der Stammlösung transferiert. Der Transfer wurde über das Septum mittels einer gasdichten Spritze, welche mit Stickstoff gespült wurde, durchgeführt. Anschließend wurde das so präparierte NMR-Röhrchen in das Spektrometer eingebracht, bei 30 °C eine Nullmessung gestartet und danach auf 65 °C erhitzt. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur wurde ebenfalls eine Nullmessung durchgeführt. Das Röhrchen wurde daraufhin entnommen und ein definiertes Volumen von AIBN in Dioxan-d<sub>8</sub> über eine Mikroliterspritze zugegeben. Nach der Durchmischung wurde das Röhrchen wieder in dem Spektrometer platziert und die Messungen gestartet. Die Spektrenaufnahme erfolgte aller zwei Minuten (4 Scans pro 1,56 min mit je 24 s Relaxationszeit), bis ein Teilumsatz von  $\zeta = 50\%$  des langsamer reagierenden Comonomers ermittelt werden konnte. Eine Aufarbeitung der Lösungen nach der Reaktion erfolgte nicht.

#### **6.4.2 Untersuchungen des Reaktionsverlaufs mittels Dilatometrie**

Zur Verfolgung des Reaktionsverlaufes der Polymerisation wurden Copolymere von HEMA mit ECPPA und HEMA/ECPPAE der Zusammensetzung 70/30 mol% dilatometrisch untersucht. Für einen Vergleich sind auch die betreffenden Homopolymerisationen (HEMA, ECPPA, ECPPAE) im Dilatometer durchgeführt worden. Dabei werden die Volumenkontraktionen ausgenutzt, welche während des Kettenwachstums auftreten, da diese über ein Aufnahmesystem wahrgenommen und somit die Änderung des spezifischen Volumens der Probe in einem definierten Zeitraum gemessen werden kann. Aus den spezifischen Volumina zum Zeitpunkt 0, t bzw.  $\infty$  kann dann der Umsatz errechnet werden. In Vorbereitung der Untersuchungen wurden Monomerlösungen bekannter Zusammensetzung aus den Systemen HEMA/ECPPA und HEMA/ECPPAE (Copo(1b) bzw. Copo(2b) sowie Homo(1), -(3) und -(4) in EtOH/H<sub>2</sub>O (1:1 Vol%/Vol%) hergestellt. Es wurden im Gegensatz zur Inline-<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie keine Stammlösungen erzeugt, sondern die benötigten Monomerlösungen für jeden Versuch frisch angesetzt. Aus Tabelle 66 können Informationen bezüglich der Zusammensetzung dieser Lösungen entnommen werden. Zusätzlich wurden die Dichten des reinen Lösungsmittelgemisches (EtOH/H<sub>2</sub>O, 1:1) und des Lösungsmittelgemisches inklusive der Monomere bei einer Zusammensetzung von 70/30 mol% pyknometrisch bei 30 °C bestimmt. Dieser Wert diente als Referenzwert bei den dilatometrischen Untersuchungen.

Tabelle 66: Monomerlösungen für die Dilatometrie, in EtOH/H<sub>2</sub>O (1:1 Vol%/Vol%)  $[M]_0/[I]_0 = 40$  (konst.).

| Bezeichnung  | Ausgangszusammensetzung<br>HEMA/ECPPA(E)<br>(mol%/mol%) | HEMA<br>(mmol) | ECPPA<br>(mmol) | ECPPAE<br>(mmol) | AIBN<br>(mmol) | Dichte <sub>30°C</sub> in<br>EtOH/H <sub>2</sub> O<br>(g/cm <sup>3</sup> ) |
|--------------|---|----------------|-----------------|------------------|----------------|--|
| Homo(1)_pVT  | 100/0   | 5              | -               | -                | 0,125          | 0,93193  |
| Homo(3)_pVT  | 0/100   | -              | 5               | -                | 0,125          | 0,97581  |
| Homo(4)_pVT  | 0/100   | -              | -               | 5                | 0,125          | 0,93037  |
| Copo(1b)_pVT | 70/30   | 3,5            | 1,5             | -                | 0,125          | 0,94092  |
| Copo(2b)_pVT | 70/30   | 3,5            | -               | 1,5              | 0,125          | 0,83237  |

#### Allgemeine Versuchsdurchführung zur Bestimmung des Reaktionsverlaufes mittels Dilatometer

In einem ausgeheizten, mit Septum versehenen, 25 ml Schlenkkolben mit Magnetührkern wurde das ECPPA vorgelegt und dreimal sekuriert. Wenn ausschließlich flüssige Monomere zum Einsatz kamen, wurden diese nicht sekuriert, sondern zusammen mit dem Lösungsmittel während zwei Einfrier-Auftauzyklen vollständig entgast. Der Initiator 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) wurde separat dazu in einen weiteren 25 ml Schlenkkolben eingewogen und dreimal sekuriert. Anschließend erfolgte die Zugabe einer definierten Menge an Lösungsmittel zum AIBN. Das AIBN-LM-Gemisch wurde kurzzeitig auf 40 °C erwärmt, anschließend in flüssigem Stickstoff ausgefroren und bis kurz vor Versuchsbeginn in diesem Zustand gehalten. AIBN ist bei Raumtemperatur in dem gewählten Lösungsmittelgemisch nicht löslich. Die eben beschriebene Vorgehensweise wurde also angewendet um die geringe Löslichkeit des AIBN in EtOH/H<sub>2</sub>O bei Raumtemperatur zu umgehen, so dass nicht die gesamte Monomermischung erwärmt werden muss und gegebenenfalls eine Polymerisation vorschnell erfolgt. Die Zugabe des AIBN-LM-Gemisches zu der Monomerlösung erfolgte unter Stickstoffgasstrom kurz vor Versuchsbeginn.

Anschließend wurden aus der so präparierten Lösung ca. 3 ml mit einer gasdichten Spritze entnommen und in die Probenzelle des Dilatometers eingespritzt und die Zelle anschließend mit Quecksilber (nicht benetzende Flüssigkeit) unter Vakuum aufgefüllt. Dann erfolgte eine isotherme Messung für eine Stunde bei 30 °C und einem Druck von 10 bis 100 MPa, in dem die Dichte des Gemisches vor der Polymerisation bei jedem Druck bestimmt wurde. Anschließend wurde die eigentliche Datenaquisition zum Polymerisationsverhalten gestartet, welche bei 65 °C und einem Druck von 10 MPa für 24 Stunden durchgeführt wurde. Nach der Abkühlung des Gemisches auf 20 °C (Kühlrate 1 K/min) wurde wieder ein isothermer Lauf bei 30 °C und einem Druck von 10 bis 100 MPa gestartet, welcher zum Vergleich der Kompressibilität des Gemisches vor und nach der Polymerisation diente. Eine Aufarbeitung der Mischungen nach der Reaktion erfolgte nicht.

## 6.5 Präparation dünner Polymerfilme

In Vorbereitung zur Beurteilung der Benetzungseigenschaften ausgewählter (Co)polymere wurden Siliziumwafer ( $2 \times 2 \text{ cm}^2$ ) sauer aufgereinigt. Dazu wurden die Substrate zunächst 20 min in Essigsäureethylester in einem Ultraschallbad gereinigt. Nach einer Zwischenreinigung mit Millipore wurden die Wafer weitere 20 min in Caroscher Säure (konzentrierte Schwefelsäure:Wasserstoffperoxid, 3:1 Vol% / Vol%) bei  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  in dem Ultraschallbad gereinigt. Anschließend wurden die Substrate mit Millipore gespült, unter Stickstoffgasstrom getrocknet und für 24 h unter Vakuum bei Raumtemperatur gelagert. Zur Erzeugung der Polymerschichten wurde mittels Spin-Coating eine 2 Ma%ige Polymerlösung (Lösungsmittel: Methanol) auf die gereinigten Siliziumwafer aufgetragen und die Proben hiernach für 48 - 72 h unter Vakuum, ebenfalls bei Raumtemperatur, gelagert. Die Untersuchung des Benetzungsverhaltens von HEMA/ECPPA- und HEMA/ECPPAE-Copolymeren sowie den korrespondierenden Homopolymeren erfolgte dynamisch mittels ADSA-P (Axisymmetric drop shape analysis profile). Aus Tabelle 67 kann die Zusammensetzung der Proben und die Volumina der Stammlösungen entnommen werden. Die Ermittlung des Kontaktwinkels erfolgte zudem in Doppelbestimmung.

**Tabelle 67: Übersicht der für die Kontaktwinkelmessungen vorbereiteten Proben und deren Ausgangszusammensetzung.**

| Bezeichnung | Ausgangszusammensetzung |              |               | Stammlösung (2 Ma%)    |              |
|-------------|-------------------------|--------------|---------------|------------------------|--------------|
|             | HEMA (mol%)             | ECPPA (mol%) | ECPPAE (mol%) | $V_{\text{MeOH}}$ (ml) | Polymer (mg) |
| Homo(1)-3   | 100                     | 0            | -             | 3,0                    | 60           |
| Copo(1a)-1  | 90                      | 10           | -             |                        |              |
| Copo(1b)-1  | 70                      | 30           | -             |                        |              |
| Copo(1c)-1  | 50                      | 50           | -             |                        |              |
| Homo(3)-2   | 0                       | 100          | -             |                        |              |
| Copo(2a)-1  | 90                      | -            | 10            |                        |              |
| Copo(2b)-1  | 70                      | -            | 30            |                        |              |
| Copo(2c)-1  | 50                      | -            | 50            |                        |              |
| Homo(4)-1   | 0                       | -            | 100           |                        |              |

## 6.6 Analytische Messmethoden und Parameter

### Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die NMR-Untersuchungen wurden mit einem DRX 500 MHz NMR-Spektrometer der Firma Bruker durchgeführt.  $^1\text{H}$ -, (500,13 MHz),  $^{13}\text{C}$ -, (125,76 MHz, Protonenentkoppelt) und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren (202,46 MHz) wurden jeweils bei einer Temperatur von 300 K aufgenommen. Die Eichung erfolgte mittels DMSO-Signal bei  $\delta(^1\text{H}) = 2,50$  ppm in deuteriertem DMSO (Deuterierungsgrad: 99,8 %, euro-top) bzw. deuteriertem Wasser bei  $\delta(^1\text{H}) = 4,79$  ppm (Deuterierungsgrad: 99,994 %, euro-top).

### Kinetische Studien (NMR)

Die kinetischen Untersuchungen wurden ebenfalls in einem Bruker DRX NMR Spektrometer bei 500 MHz in einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus  $\text{EtOH-d}_6$  /  $\text{D}_2\text{O}$  (1/1 Vol/Vol) bei 65 °C durchgeführt. Der Initiator (AIBN) wurde in Dioxan- $\text{d}_8$  gelöst und das Reaktionsgemisch zusätzlich mit einem Standard (1,4-Benzendimethanol) versetzt. Vor Zugabe der Initiatorlösung wurde eine Nullmessung bei 30 °C vorgenommen, um die Zusammensetzung der Monomere in Lösung zu bestimmen. Die Probelösungen besaßen einen Massenanteil von 5 Ma%.

### Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Für die DSC-Messungen wurde ein Gerät der Firma TA-Instruments (DSC Q 1000) verwendet. Die Proben wurden zu jeweils ca. 5 mg in Aluminiumtiegel eingewogen und in einem Temperaturbereich von -80 - 150 °C mit einer modulierten Heizrate von  $\pm 10$  K/min unter Stickstoff-Spülgasstrom (50 ml/min) gemessen. Die Auswertung der Glasübergangstemperatur erfolgte mittels Halbstufenmethode der zweiten Aufheizkurve, da erst bei der zweiten Aufheizkurve davon ausgegangen werden kann, dass alle Proben die gleiche thermische Vorgeschichte aufweisen.

### Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Für die thermogravimetrischen Bestimmungen zur Gewichtsabnahme von Polymerproben bei steigender Temperatur wurde ein Gerät der Firma TA Instruments (TGA Q5000) verwendet. Die Messungen wurden unter kontinuierlichem Stickstoffstrom (25 ml/min), mit einer Heizrate von 10 K/min und in einem Bereich von 30 °C – 800 °C durchgeführt. Die Einwaage betrug  $7 \text{ mg} \pm 0,5 \text{ mg}$  und erfolgte in Aluminiumoxid-Tiegeln.

### Gelpermeationschromatografie (GPC)

Die Bestimmung der relativen Molmasse und der Molmassenverteilung wurde über eine HPLC-Apparatur mit einer Pumpe (1200 Series) von Agilent Technology und einem RI -Detektor der Firma Knauer Smartline Series, durchgeführt. Die gemessenen Proben wurden zuvor in einem Gemisch aus DMAc/2 Vol%  $\text{H}_2\text{O}$ / 3 g LiCl gelöst und vor der Injektion filtriert. Die Messungen wurden ebenfalls in einem DMAc/2 Vol%  $\text{H}_2\text{O}$ / 3 g LiCl-Gemisch als Elutionsmittel durchgeführt,

wobei die Fließrate 0,5 ml/min betrug. Als Standard wurde eng verteiltes Polymethylmethacrylat verwendet. Ferner sind die Proben, welche AA enthielten, in Natriumdihydrogenphosphat-Puffer ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , pH = 7,2; 0,5 mol NaCl) und mittels einer PL Aquagel OH-MIXED-H Säule (Säulenmaterial: Copolymer mit Hydroxylgruppen) untersucht worden. Die Fließrate betrug auch bei diesen Untersuchungen 0,5 ml/min Als Standard wurde Polyacrylsäure-Natriumsalz für die in  $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}$  als Lösungsmittel gemessenen Proben verwendet.

#### Gaschromatografie mit Massenspektrometrie-Kopplung (Dampfraumanalyse, Headspace-GC/MS)

Die Headspace-GC-MS wurde unter Zuhilfenahme eines Gaschromatografen GC6890N (Agilent Technologies, USA), mit Headspace-Sampler HP7694 (Agilent Technologies, USA), Säule DB-WAX und sowie Massenspektrometer, MSD 5973 (EI 70 eV, Massenscanbereich: 17 – 400 m/z; Agilent Technologies, USA) bei 140 °C durchgeführt. Als Trägergas wurde Helium verwendet mit einer Fließrate von 1,2 ml/min. Das Temperaturprogramm für die Gaschromatografie wurde folgendermaßen eingestellt: 50 °C isotherm für 2 min, Temperaturgradient 12 K/min bis 230 °C anschließend isotherm bei 230 °C für 5 min. Die Headspace-GC-MS diente der Untersuchung des Feuchtigkeitsgehalt einer ausgewählten Copolymerprobe nach der Trocknung unter Vakuum.

#### Bestimmung der Halbäquivalenzpunkte

Die dynamische Äquivalenzpunktbestimmung der säurehaltigen Monomere (ECPPA, DMPPA, AA), Homopolymere und eines Copolymers (ECPPA, DMPPA, AA bzw. HEMA/ECPPA (50/50 mol%/mol%)) wurde mit einem Mettler Toledo DL 70ES Titrator mit Sensor DG 111 durchgeführt. Die Konzentration der Proben betrug 8 mmol/l in EtOH/H<sub>2</sub>O (50/50 Vol%/Vol%), wo deren Titration mit einer Natriumhydroxid-Maßlösung (0,1 mol/l) erfolgte.

#### Kinetische Studien (pVT)

Isotherme und isobare pVT-Untersuchungen wurden mit einem vollautomatischen GNOMIX-Hochdruck-Dilatometer bei einer Temperatur von 65 °C durchgeführt. Die Aufheiz- und Abkühlphase wurde jeweils bei einem Druck von 10 MPa mit einer Rate von  $\pm 1$  K/min realisiert. Die Daten der isothermischen Untersuchung wurden in 10 K Schritten erfasst.

#### Elementaranalyse (Phosphor)

Die Elementaranalyse zur Bestimmung des quantitativen Phosphorgehaltes der Polymere erfolgte durch das Mikroanalytische Labor Kolbe in Mühlheim an der Ruhr (Höhenweg 17, 45470 Mühlheim a. d. Ruhr, Deutschland). Da die Proben hygroskopisch sind, wurden sie im Vorfeld für einen definierten Zeitraum unter Vakuum getrocknet, bevor das Elementaranalysenverfahren angewandt wurde.

### Nachweis photoinitiiertes Vernetzung (RAMAN)

Ein Nachweis, dass die photoinitiierte Vernetzung einer ausgewählten mit IEMA substituierten Probe möglich ist, erfolgte mit einem RAMAN Imaging System WITEC alpha300R bei 532 nm, einer Laserstärke von 5 mW, einem Objektiv 20x von Zeiss, einer Integrationszeit von 0,5 s und 200 Akkumulationen. Die Probe wurde im Voraus in absoluten Ethanol gelöst (10 Ma%), mit einem Photoinitiator (Campherchinon, 0,4 Ma%) und einem Aminbeschleuniger (4-(Dimethylamino)benzoesäureethylester, 0,5 Ma%) versetzt [241] und das Lösungsmittel anschließend sanft unter Stickstoffgasstrom verblasen. Die Bestrahlung der ersten Probe erfolgte mittels einer BluePhase C8 Multiwave LED-Polymerisationslampe für 20 min bei höchster Intensität (Wellenlängenbereich: 385 - 515 nm, 800 mW/cm<sup>2</sup>). Zur Validierung der Ergebnisse wurde eine zweite Probe analog zur ersten vorbereitet. Diese wurde allerdings nur 5 min bei höchster Intensität mit der BluePhase C8 Polymerisationslampe bestrahlt und anschließend mittels RAMAN-Spektroskopie untersucht.

### Kontaktwinkelbestimmung

Die Polymerlösungen wurden in Vorbereitung für die Kontaktwinkelmessungen mit einem Spin-Coater Polos MCD200-PTFE von SPS-Europe B. V. auf die Silizium-Substrate aufgetragen. Dabei wurde eine Beschleunigung von 500 upm/s bis zu einer Drehzahl von 2000 U/min über einen Zeitraum von 30 s eingesetzt. Die Kontaktwinkelmessungen wurden dynamisch mit der Methode der Tropfenprofilanalyse (ADSA-P, axisymmetric drop shape analysis profile) an einem Messgerät OCA 35 L von Dataphysics durchgeführt. Die Messung des Fortschritt- und Rückzugswinkels erfolgte bei einer Dosierate von 0,1 µl/s bei 23 °C Raumtemperatur und einem relativen Luftfeuchtigkeitsgehalt von 50 %. Als Messflüssigkeit wurde n-Hexadecan verwendet.

### Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen zur Bestimmung von Randintegritäten bei zylindrischen Zahnfüllungen [252] wurden bei der Ivoclar Vivadent AG, Liechtenstein, aufgenommen. Zunächst wurde nach der Auftragung des Kontaktsilbers die Probenoberfläche mit BAL-TEC SCD 500 (Leica Microsystems, Schweiz) besputtert. Zur Evaluation der Randabschnitte wurde das Rasterelektronenmikroskop VP DSM von Zeiss (Deutschland) verwendet bei einer 300fachen Vergrößerung. Eine ausführliche Beschreibung des Verfahrens befindet sich im Anhang, Abschnitt i (Prüfanweisung 2).

---

**7 LITERATURVERZEICHNIS**

- [1] S.-Y. Lu, I. Hamerton. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers, *Prog. Polym. Sci.*, 27:1661–1712 (2002).
- [2] K. D. Treov. Polyphosphoesters, Chemistry and Application, 2. Auflage, *Elsevier Inc* (2012).
- [3] K. Taeuber, F. Marsico, F. R. Wurm, B. Schartel. Hyperbranched poly(phosphoester)s as flame retardants for technical and high performance polymers, *Polym. Chem.*, 5:7042-7053 (2014).
- [4] T. Steinbach, E. M. Alexandrino, C. Wahlen, K. Landfester, F. R. Wurm. Poly(phosphonate)s via Olefin Metathesis: Adjusting Hydrophobicity and Morphology, *Macromolecules*, 47:4884–4893 (2014).
- [5] M. Steinmann, J. Markwart, F. R. Wurm. Poly(alkylidene chlorophosphate)s via Acyclic Diene Metathesis Polymerization: A General Platform for the Postpolymerization Modification of Poly(phosphoester)s, *Macromolecules*, 47:8506-8513.
- [6] N. Moszner, S. Klapdohr, U. Salz, V. Rheinberger, J. Zimmermann. Dentalwerkstoff enthaltend oberflächenmodifizierte Füllstoffe. *Patent EP2277496 A1* (26. Januar 2011).
- [7] N. Moszner, F. Zeuner, U. K. Fischer, V. Rheinberger. Synthesis and radical polymerisation of hydrolytically stable acrylic phosphonic acids, *Macromol. Chem. Phys.*, 200:1062–1067 (1999).
- [8] G. David, B. Boutevin, S. Seabrook, M. Destarac, G. Woodward, G. Otter. Radical Telomerisation of Vinyl Phosphonic Acid with a Series of Chain Transfer Agents, *Macromol. Chem. Phys.*, 208:635–642 (2007).
- [9] W. Geurtsen. Biocompatibility of resin-modified filling materials, *Crit. Rev. Oral. Biol. Med.*, 11:333–355 (2000).
- [10] N. Nakabayashi, K. Takarada. Effect of HEMA on bonding to dentin, *Dent. Mater.*, 8:125–130, (1992).
- [11] N. Moszner, F. Zeuner, S. Pfeiffer, I. Schurte, V. Rheinberger, M. Drache. Synthesis, Radical Polymerization and Adhesive Properties of Hydrolytically Stable Phosphonic Acid Monomers, *Macromol. Mater. Eng.*, 286:225-231 (2001).
- [12] N. Moszner, F. Zeuner, V. Rheinberger. Synthesis and Radical Polymerisation of Hydrolytically Stable Dentin Bonding Agents, *Macromol. Symp.*, 175:133-139 (2001).
- [13] NPCS Board of Consultants & Engineers. Handbook on Textile Auxiliaries, Dyes and Dye Intermediates Technology, Ed.: A. K. Gupta, 1. Auflage, *Asia Pacific Business Press Inc.* (2009).
- [14] S.-K. Kim. Chitin and Chitosan Derivatives: Advances in Drug Discovery and Developments, 1. Auflage, *CRC Press Inc.* (2013).

- [15] O. Nyuken, T. Volkel, V. Graubner. Handbook of Polymer Synthesis, Ed.: H. R. Kricheldorf, O. Nuyken, G. Swift, 2. Auflage, *Marcel Dekker Verlag* (2004).
- [16] J. Jacobs, R. Weber, W. Pochandke. Waschmittelzusatz, *Patent* EP0327927 A2 (16. August 1989).
- [17] S. Monge, B. Canniccioni, G. David, J. Robin. Polymerization of phosphorus-containing (Meth)acrylate Monomers, In: Phosphorus-Based Polymers, From Synthesis to Application, Ed: S. Monge, G. David, No. 11, *RSC Polymer Chemistry Series* (2014).
- [18] H. Dominghaus. Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen, 6. Auflage, *Springer Verlag* (2005).
- [19] G. Moad, D. H. Solomon. The Chemistry of Radical Polymerization, 2. Auflage, *Elsevier Verlag* (2006).
- [20] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier. Makromolekulare Chemie, Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker, 4. Auflage, *Birkhauser Verlag* (2010).
- [21] M. Mishra, Y Yagci. Handbook of radical vinyl Polymerization. 1. Auflage, *Marcel Dekker Inc.* (1998).
- [22] J. Ulbricht. Grundlage der Synthese von Polymeren, 1. Auflage, *Akademie Verlag* (1978).
- [23] N. Erolan, F. Arisan, H. Çatalgil-Giz. The effect of ultrasound in ethyl methacrylate polymerization and depolymerization reactions, *Angew. Makromol. Chem.*, 226:53-57 (1995).
- [24] V. Kosover, J. R. Fabian, I. Lippai, B. Benage, G. J. Abruscato. Aromatic Sulfonic Acids, Amines and Nitrophenols in Combination with Nitroxyl Radical-Containing Compounds or C-Nitrosoanilines as Polymerization Inhibitors, *Patent* US 2010/0127218 A1 (27. Mai 2010).
- [25] C. P. Reghunadhannair, M. C. Richou, P. Chaumont, G. Clouet. Anomalous chain transfer behaviour of  $\beta$ -aminomercaptans in the radical polymerizations of acrylates, *J. Eur. Polym.*, 26:811–815 (1990).
- [26] L. Businelli, Y. Gnanou, B. Maillard. Dependence of transfer reaction on solvent in the free radical polymerization of styrene: application to the synthesis of PS/PEO copolymers using PEO-based transfer agents, *Macromol. Chem. Phys.*, 201:2805–2810 (2000).
- [27] K. Matyjaszewski, T. P. Davis. Handbook of Radical Polymerization, 1. Auflage, *John Wiley & Sons Inc.* (2002).
- [28] N. B. Cramer, C. N. Bowman. Kinetics of Thiol-ene and Thiol-Acrylate photopolymerization with real-time fourier transform infrared, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 39:3311–3319 (2001).
- [29] S. Rimmer, Z. Liu. Studies on the Free Radical Polymerization of N-Vinylpyrrolidinone in 3-Methylbutan-2-one, *Macromolecules*, 35:1200-1207 (2002).

- [30] C. Boyer, G. Boutevin, J.-J. Robin, B. Boutevin. Synthesis of Macromonomers of Acrylic Acid by Telomerization: Application to the Synthesis of Polystyrene-g-Poly(acrylic acid) Copolymers, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 45:395–415 (2007).
- [31] F. Aulenta, M. Braun, A. Schneller, R. Dyllick-Brenzinger. Schäumbare Copolymere auf Basis nachwachsender Rohstoffe, *Patent* WO2009092714 A2 (30 Juli 2009).
- [32] J. Cazaux, L. Augustin, P. Saint, G. Fremy. Use of methyl mercapto-esters as chain transfer agents, *Patent* WO2014125223 A1 (21 August 2014).
- [33] T. Sato, T. Okaya. Regulation in free-radical polymerization of vinyl acetate and synthesis of end-group modified poly(vinyl alcohol)s, *Macromol. Chem. Phys.*, 194:163-173 (1993).
- [34] C. Henriquez, C. Bueno, E. A. Lissi, M. V. Encinas. Thiols as chain transfer agents in free radical polymerization in aqueous solution, *Polymer*, 44:5559-5561 (2003).
- [35] N. F. G. Wittenberg, M. Buback, M. Stach, I. Lacík. Chain Transfer to 2-Mercaptoethanol in Methacrylic Acid Polymerization in Aqueous Solution, *Macromol. Chem. Phys.*, 213:2653–2658 (2012).
- [36] J. Fuente, E. L. Madruga. Copolymerization of methyl methacrylate and butyl acrylate in the presence of a chain transfer agent, *Macromol. Chem. Phys.*, 201:2152–2159 (2000).
- [37] Y. Yamashita, Y. Chujo, H. Kobayashi, Y. Kawakami. Syntheses of Polyamide-Poly(methyl methacrylate) Graft Copolymers by Polycondensation Reactions of Macromonomers, *Polym. Bull.*, 5:361-366 (1981).
- [38] Y. Yamashita. Synthesis and characterization of functional graft copolymers by macromonomer technique, *J. Appl. Polym. Sci. Sym.*, 36:193-199 (1981).
- [39] C. Tronche, F. N. Martinez, J. H. Horner, M. Newcomb. Polar substituent and solvent effects on the kinetics of radical reactions with thiols, *Tetrahedron. Lett.*, 37:5845–5848 (1996).
- [40] Y. Zhao, S. Perrier. Synthesis of well-defined conjugated copolymers by RAFT polymerization using cysteine and glutathione-based chain transfer agents, *Chem. Commun.*, 41:4294-4296 (2007).
- [41] A. Valdebenito, P. Espinoza, E. A. Lissi, M. V. Encinas. Bovine serum albumin as chain transfer agent in the acrylamide polymerization, *Polymer*, 51: 2503-2507 (2010).
- [42] V. Venkataraman, R. Subramanian, R. Sundararaman, B. J. Kumar, C. Animesh, R. Subramanyam, N. Kumaresan. Hyperbranched acrylic copolymers as retanning and chrome fixing agents in leather processing, *Patent* IN 2010CH04028 (19. Oktober 2012).
- [43] P. Glöckner, N. Metz, H. Ritter. Cyclodextrins in Polymer Synthesis: Free-Radical Polymerization of Methylated  $\beta$ -Cyclodextrin Complexes of Methyl Methacrylate and Styrene Controlled by N-Acetyl-L-cysteine as a Chain-Transfer Agent in Aqueous Medium, *Macromolecules*, 33:4288–4290 (2000).

- [44] T. Okaya, K. Kikuchi, Y. Morii. Polymerization of acrylamide in aqueous medium initiated with a redox system composed of cysteine and potassium bromate, *Macromol. Chem. Phys.*, 198:2027-2034 (1997).
- [45] S. R. Palit, M. Sukumar. Thiols as redox initiator for vinyl polymerization, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 9:253-256 (1971).
- [46] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken, K. Hinrichsen, R. Palkovits. Technische Chemie, 2. Auflage, *John Wiley & Son Inc.* (2013).
- [47] D. Braun, H. Cherdron, M. Rehahn, H. Ritter, B. Voit. Polymer Synthesis: Theory and Practice: Fundamentals, Methods, Experiments, 4. Auflage, *Springer Verlag* (2001).
- [48] J. Seidl, J. Malinský, K. Dušek, W. Heitz. Makroporöse Styrol-Divinylbenzol-Copolymere und ihre Verwendung in der Chromatographie und zur Darstellung von Ionenaustauschern, *Adv. Polym. Sci.*, 5:113-213 (1967).
- [49] G. Odian. Principles of Polymerization, 4. Auflage, *John Wiley & Sons Inc.* (2004).
- [50] F. Mayo, F. Lewis. Copolymerization. I. A Basis for Comparing the Behavior of Monomers in Copolymerization; The Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate, *J. Am. Chem. Soc.*, 66:1594-1601 (1944).
- [51] H.-G. Elias. Makromoleküle: Chemische Struktur und Synthesen, 6. Auflage, *John Wiley & Sons Inc.* (2009).
- [52] M. Finemann, S. D. Ross. Linear Method for Determining Monomer Reactivity Ratios in Copolymerization, *J. Polym. Sci.*, 5:259-265 (1948).
- [53] T. Kelen, F. Tüdös. Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. I. A new improved linear graphic method, *J. Macromol. Sci. – Chem.*, A9:1-27 (1975).
- [54] P. W. Tidwell, G. A. Mortimer. An improved Method of calculating copolymerization Reactivity Ratios, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 3:369-387 (1965).
- [55] T. Kelen, F. Tüdös, B. Turcsanyi. Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. IV. A Comprehensive and Critical Reexamination of Carbocationic Copolymerization Data, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 15:3047-3074 (1977).
- [56] F. Tüdös, T. Kelen, T. Földes-Berezhnykh, B. Turcsanyi. Evaluation of high Conversion Copolymerization Data by a linear graphical Method, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2:439-447 (1975).
- [57] P. W. Tidwell, G. A. Mortimer. Science of Determining Copolymerization Reactivity Ratios, *J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem.*, C4:281-312 (1970).
- [58] R. Z. Greenley. Polymer Handbook, 4. Auflage, Ed.: J. Brandup, E. H. Immergut, E. Grulke, *John Wiley & Son Inc.* (1999).

- [59] A. van Herk, T. Droge. Nonlinear least squares fitting applied to copolymerization modeling, *Macromol. - Theory Simul.*, 6:1263-1276 (1997).
- [60] D. W. Behnken. Estimation of Copolymer Reactivity Ratios: An Example of Nonlinear Estimation, *J. Polym. Sci. Part A: Gen. Pap.*, 2:645–668 (1964).
- [61] F. Schöffner, M. Drache, G. Schmidt-Naake. Copolymerization of 2-Acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic Acid and 1-Vinylimidazole in Ethanol, *Macromol. Mater. Eng.*, 296:535–543 (2011).
- [62] F. M. Lewis, C. Walling, W. Cummings, E. R. Briggs, F. R. Mayo, Copolymerization. IV. Effects of Temperature and Solvent of the reactivity ratios, *J. Am. Chem. Soc.*, 70:1519–1523 (1948).
- [63] A. Kaim. Application of the Monomer Reactivity Ratios to the Kinetic-Model Discrimination and the Solvent-Effect Determination for the Styrene/Acrylonitrile Monomer System, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 38:846 – 854 (2000).
- [64] J. M. G. Cowie, I. J. McEwen, D. J. Yule. The influence of solvent on the apparent reactivity ratios in free radical copolymerisation reactions between itaconic acid and 2-hydroxyethyl acrylate, *Eur. Polym. J.*, 36:1795-1803 (2000).
- [65] C. Hagiopol. Solvent Effect in Binary Copolymerization, *J. Macromol. Sci. - Pure Appl. Chem.*, 43:487-495 (2006).
- [66] C. H. Bamford, A. D. Jenkins. The reactivity of free radicals, *J. Polym. Sci.*, 53:149–155 (1961).
- [67] X. L. Yu, Z. D. Tan, X. Y. Wang. Prediction of monomer reactivity parameters using quantum chemical descriptors, *J. Struct. Chem.*, 53:443-44 (2012).
- [68] H. Lüssi. Zur elektrochemischen Deutung des Q-e-Schemas von Alfred und Price, *Angew. Makromol. Chem.*, 106:47-61 (1966).
- [69] T. Alfred, C. Price. Relative Reactivities in Vinyl Copolymerization, *J. Polym. Sci.*, 2:101-106 (1947).
- [70] B. Tieke. Makromolekulare Chemie: Eine Einführung, 2. Auflage, *John Wiley & Sons Inc.* (2012).
- [71] S. Gramm, H. Komber, D. Schmaljohann. Copolymerization Kinetics of *N*-Isopropylacrylamide and Diethylene Glycol Monomethylether Monomethacrylate Determined by Online NMR Spectroscopy, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 43:142–148 (2005).
- [72] F. Ziaee, M. Nekoomanesh. Monomer reactivity ratios of styrene-butyl acrylate copolymers at low and high Conversions, *Polymer*, 39:203-207 (1998).
- [73] A. J. Pasquale, T. E. Long. Determination of Monomer Reactivity Ratios Using *In situ* FTIR Spectroscopy for Maleic Anhydride/Norbornene-Free-Radical Copolymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, 92:3240–3246 (2004).

- [74] G. Sahin, D. Avci, O. Karahan, N. Moszner. Synthesis and Photopolymerizations of new Phosphonated Methacrylates from Alkyl  $\alpha$ -Hydroxymethacrylates and Glycidyl Methacrylate, *J. Appl. Polym. Sci.*, 114:97–106 (2009).
- [75] N. Uyanik, C. Erbil. Monomer reactivity ratios of itaconic acid and acrylamide copolymers determined by using potentiometric titration method, *Euro. Polym. J.*, 36:2651-2654 (2000).
- [76] P. E. M. Allen, C. R. Patrick. Kinetics and Mechanism of Polymerization Reactions, 1. Auflage, *John Wiley & Sons Inc.* (1974).
- [77] H. Schuller. Ein automatisches Dilatometer für Versuche zur Polymerisationskinetik, *Angew. Makromol. Chem.*, 36:64-70 (1968).
- [78] F. E. Treloar. Measurement of polymerization kinetics by dilatometry, *Polymer*, 1:513–515 (1960).
- [79] P. Zoller. The Gnomix PVT Apparatus, Manual, *Gnomix, Inc.* (1993).
- [80] J. Jose, K. Joseph, J. Pionteck, S. Thomas. PVT behavior of thermoplastic poly(styrene-co-acrylonitrile)-modified epoxy systems: relating polymerization-induced viscoelastic phase separation with the cure shrinkage performance, *J. Phys. Chem. B*, 112:14793-14803 (2008).
- [81] C. Farcet, C. Burguiere, B. Charleux. Controlled Free-Radical Polymerization, *Surfactant Sci. Ser.*, 115:20-43 (2003).
- [82] N. Moszner, F. Zeuner, U. K. Fischer, V. Rheinberger. Synthesis and radical polymerisation of hydrolytically stable acrylic phosphonic acids, *Macromol. Chem. Phys.*, 200:1062–1067 (1999).
- [83] J. Pavlinec, F. Zeuner, J. Angermann, N. Moszner. Synthesis and Radical Polymerization Behavior of 2,4,6-Trimethylphenyl 2-[4 (Dihydroxyphosphoryl)-2-oxa-butyl]acrylate, *Macromol. Chem. Phys.*, 206:1878–1886 (2005).
- [84] D. Avci, L. J. Mathias. Synthesis and Polymerization of Phosphorus-Containing Acrylates, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 40:3221–3231 (2002).
- [85] Z. El Asri, K. Chougrani, C. Negrell-Guirao, G. David, B. Boutevon, C. Loubat. An Efficient Process for Synthesizing and Hydrolyzing a Phosphonated Methacrylate: Investigation of the Adhesive and Anticorrosive Properties, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 46:4794–4803 (2008).
- [86] Z. Alexandrowicz. The correlation between activities of polyelectrolytes, measured by the light-scattering and osmotic methods, *J. Polym. Sci.*, 40:91–106 (1959).
- [87] Y. Saito, R. Saito. Synthesis of Syndiotactic Poly(methacrylic acid) by Free-Radical Polymerization of the Pseudo-Divinyl Monomer Formed with Methacrylic Acid and Catechol, *J. Appl. Polym. Sci.*, 128:3528-3533 (2013).
- [88] H. Ö. Ataseven, G. Gürdağ, M. A. Gürkaynak. Copolymerization of Hydroxyethyl Methacrylate with Butylacrylate, *Chim. Acta Turc.*, 34:27-37 (2006).

- [89] J. M. Catala, A. Nonn, J. M. Pujol, J. Brossas. Radical Copolymerization of 2-Hydroxyethylacrylate with Alkylacrylate. Determination of the Reactivity Ratios, *Polym. Bull.*, 15:311-315 (1986).
- [90] M. H. Nasirtabrizi, L. Zargin, S. Khodabandlou, S. Rostamzadehmansor. Functionalization and Chemical Modification of 2-Hydroxyethyl Methacrylate with Carboxylic Acid, *El. J. Chem.*, 9:1135-1144 (2012).
- [91] Z. Fu, Y. Fan, Z. Fan. Temperature-structure Dependence of Poly(1-octene-co-t-butyl Acrylate) Prepared by Conventional Free Radical Polymerization, *Iran Polym. J.*, 20:223-235 (2011).
- [92] N. K. Mather, C. K. Narang, R. E. Williams. Polymers as Aids in Organic Chemistry, 1. Auflage, *Academic Press Inc.* (1980).
- [93] W. N. E. van Dijk-Wothuis, O. Franssen, H. Talsma, M. J. van Steenberg, J. J. Kettenes-van den Bosch, W. E. Hennink. Synthesis, Characterization and Polymerization of Glycidyl Methacrylate Derivatized Dextran, *Macromolecules*, 28:6317-6322 (1995).
- [94] E. W. Hennink, W. N. E. van Dijk-Wothuis. Hydrolyzable hydrogels for controlled release, *Patent DE69721265 T2* (1. Juli 1997).
- [95] A. Santoro, L. C. Rovati. Transdermal patch useful for hormone replacement therapy used for treatment of menopausal symptoms, *Patent DE19827732 A1* (22 Juni 1998).
- [96] A. V. Reis, A. R. Fajardo, I. T. A. Schuquel, M. R. Guilherme, G. J. Vidotti, A. F. Rubira, E. C. Muniz. Reaction of Glycidyl Methacrylate at the Hydroxyl and Carboxylic Groups of Poly(vinyl alcohol) and Poly(acrylic acid): Is This Reaction Mechanism Still Unclear?, *J. Org. Chem.*, 74:3750-3757 (2009).
- [97] L. Matejka, K. Dusek. Specific Features of the Kinetics of Addition Esterification of Epoxide with the Carboxyl Group, *Polym. Bull.*, 15:215-221 (1986).
- [98] W. J. Blank, Z. A. He, M. Picci. Catalysis of the epoxy-carboxyl reaction, *J. Coat. Technol.*, 74:33-41 (2002).
- [99] P. Moeckel, B. Sandner, R. Schreiber, H. Boerner. Verfahren zur Herstellung der Additionsprodukte von Epoxidoligomeren mit Acryl- oder Methacrylsäure, *Patent DE4004091 A1* (10. Februar 1990).
- [100] J. E. Carey, L. C. Reilly. Organic dibasic acid, imidazole derivative, *Patent US4069203 A* (17. Januar 1978).
- [101] Z. A. He, W. J. Blank, M. E. Picci. Metal salts of phosphoric acid esters as cross linking catalysts, *Patent WO2001037991 A1* (31. Mai 2001).
- [102] A. J. Wright, K. J. O'Hara, S. K. Turner. Coating compositions, *Patent US4558076 A* (10. Dezember 1985).
- [103] M. Yabuta, Y. Nakao, Y. Yukawa. Process for preparation of self-curing resin, *Patent US 5124399 A* (23. Juni 1992).

- [104] K. Igarashi, Y. Hasegawa. UV-curable optical resin adhesive composition, *Patent US 20120214896 A1* (23. August 2012).
- [105] W. Lebkücher, K. Menzel, W. Paulus, W. Reich. Curable polyurethane polymer, *Patent EP 1069144 A2* (17. Januar 2001).
- [106] Y. Kurimoto, M. Takeda, A. Koizumi, S. Yamauchi, S. Doi, Y. Tamura. Mechanical properties of polyurethane films prepared from liquefied wood with polymeric MDI, *Bioresource. Technol.*, 74:151–157 (2000).
- [107] W. J. Blank, Z. A. He, E. T. Hessell. Catalysis of the isocyanate-hydroxyl reaction by non-tin catalysts, *Prog. Org. Coat.*, 35:19–29 (1999).
- [108] P. Krol. Linear Polyurethanes: Synthesis Methods, Chemical Structures, Properties and Applications, 1. Auflage, *CRC Press Inc.* (2008).
- [109] C. H. Campbell. Organic Diisocyanates reacted with a phosphonic acid, *Patent US 3,153,013* (13. Oktober 1963).
- [110] A. L. Silva, J. C. Bordado. Recent Developments in Polyurethane Catalysis: Catalytic Mechanisms Review, *Catal. Rev.*, 46:31-51 (2004).
- [111] S. Oprea, S. Vlad, A. Stanciu. Poly(urethane-methacrylate)s. Synthesis and characterization. *Polymer*, 42:7257-7266 (2001).
- [112] T. Ohta, H. Kanbara, A. Dobashi, Y. Seki. Adhesion properties of electron-beam cured oligomers for pressure-sensitive-adhesives, *Radiat. Phys. Chem.*, 25:465-473 (1985).
- [113] M. Ziegler, R. Campbell, K. Olson. Negative acting photoresist with improved blocking resistance, *Patent US20050271973 A1* (8. Dezember 2005).
- [114] T. Morikawa, T. Kobayasi, M. Kataoka, A. Mori. Photo-curable urethane-acrylate resin composition for permanent resist, *Patent US4587201 A* (6. Mai 1986).
- [115] L. K. Varma, P. S. G. Krishnan, V. Choudhary. Synthesis and Characterization of Urethane-methacrylate I, *J. Therm. Anal.*, 36:2611-2622 (1990).
- [116] P. Santhana, G. Krishnan, V. Choudhary, L. K. Varma. Current Status of Urethane (Meth)acrylate Oligomers and Polymers, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phy.*, C33:147-180 (1993).
- [117] K. C. Frisch Jr., M. R. Lock, G. J. Stuk. Addition polymerizable urethane-based anaerobic adhesives made from tin (II) organoesters, *Patent US 4,451,627* (1984).
- [118] S.-G. Luo, H. Tan, J.-G. Zhang, Y.-J. Wu, F.-K. Pei, X.-H. Meng. Catalytic Mechanisms of Triphenyl Bismuth, Dibutyltin Dilaurate, and Their Combination in Polyurethane-Forming Reaction, *J. Appl. Polym. Sci.*, 65:1217–1225 (1997).
- [119] J. W. Britain, P. G. Gemeinhardt. Catalysis of the isocyanate-hydroxyl reaction, *J. Appl. Polym. Sci.*, 4:207–211 (1960).

- [120] K. Wongkamolesh, J. E. Krista. Organotin Catalysis in Urethane Systems. Reaction Injection Molding, Polymer Chemistry and Engineering, *J. Am. Chem. Soc.*, 270:111-121 (1985).
- [121] R. C. Schulz. Polymere mit Heteroatomen in der Hauptkette, Ed.: P. Adolphs, H. Alberts, H. Bachem, Herbert Bartl, H. Bieringer, M. Biermann, H. W. Birnkraut, G. Blinne, In: Houben-Weyl Methods of Organic Chemistry Vol. E 20, 4. Auflage, *Georg Thieme Verlag* (1987).
- [122] N. Birbilis, T. H. Muster, R. G. Buchheit. Corrosion of Aluminum Alloys, In: Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, Ed.: P. A. Schweitzer. 3. Auflage, Taylor & Francis Group, *CRC Press Inc.* (2012).
- [123] D. M. Dodrill, S. M. Edwards. Corrosion control on the basis of utility experience, *J. Am. Water Work. Assoc.*, 87:74-85 (1995).
- [124] T. R. Farhat, J. B. Schlenoff. Corrosion Control Using Polyelectrolyte Multilayers, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 5:B13-B15 (2002).
- [125] J. L. Star. Corrosion and corrosion prevention of magnesium alloys, *Mat. Corrosion*, 50:2-6 (1999).
- [126] K. Kavipriya, S. Rajendran, J. Sathiyabama, A. S. Prabha. A critical review of corrosion inhibition by phosphonic acids, *Eur. Chem. Bull.*, 1:366-374 (2012).
- [127] K. D. Demadis, N. Stavgiannoudaki. Structural Diversity in Metal Phosphonate Frameworks: Impact on Applications, In: Metal Phosphonate Chemistry: From Synthesis to Applications, Ed.: A. Clearfield, K. D. Demadis, *Royal Society of Chemistry* (2012).
- [128] P. H. Mutin, G. Guerrero, A. Vioux. Hybrid materials from organophosphorus coupling molecules, *J. Mater. Chem.*, 15:3761-3768 (2005).
- [129] G. David, C. Negrell-Guirao. Complexation with Metals: Anticorrosion Phosphorus-Containing Polymer Coatings, in: Phosphorus-Based Polymers, From Synthesis to Applications, Ed.: S. Monge, G. David, No. 11, *RSC Polymer Chemistry Series* (2014).
- [130] K. D. Demadis, M. Papadaki, D. Varouchas. Metal-Phosphonate Anti-corrosion Coatings, In: Green Corrosion Chemistry and Engineering: Opportunities and Challenges, Ed.: S. K. Sharma. *John Wiley & Sons Inc.* (2012).
- [131] S. Rajendran, B. V. A. Rao, N. Palaniswamy. Synergistic effect of 1-hydroxyethane-1, 1-diphosphonic acid and  $Zn^{2+}$  on the inhibition of corrosion of mild steel in neutral aqueous environment, *Anti-Corr. Method Mat.*, 46:23-28 (1999).
- [132] H. S. Yang, H. Adam, J. Kiplinger. Phosphate polymerizable adhesion promoters, *J. Coatings Tech.*, 2:44-52 (2005).
- [133] F. Zeuner, N. Moszner, T. Volkel, K. Vogel, V. Rheinberger. Phosphorus, Synthesis and Dental Aspects of Acrylic Phosphoric and Phosphonic Acids, *Phosphorus Sulfur Silicon Rel. Elem.*, 144:133-136 (1999).

- [134] O. Senhaji, J. J. Robin, M. Achchoubi, B. Boutevin. Synthesis and Characterization of New Methacrylic Phosphonated Surface Active Monomer, *Macromol. Chem. Phys.*, 205:1039–1050 (2004).
- [135] T. Okamoto, H. Mori, H. Matsuda. Adhesive compositions, *Patent US 4 433 124* (21. Februar 1984).
- [136] O. A. Lam, G. David, Y. Hervaud, B. Boutevin. High performance anticorrosive coatings based on new phosphonic methacrylate terpolymers, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 47:5090–5100 (2009).
- [137] G. David, E. Ortega, K. Chougrani, A. Manseri, B. Boutevin. Grafting of phosphonate groups onto PVA by acetalization, Evaluation of the anti-corrosive properties for the acetalized PVA coatings, *Reac. Func. Polym.*, 71:599–606 (2011).
- [138] K. Chougrani, B. Boutevin, G. David, S. Seabrook, C. Loubat. Acrylate Based Anticorrosion Films Using Novel Bis-Phosphonic Methacrylates, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 46:7972–7984 (2008).
- [139] C. Bressy-Brondino, B. Boutevin, Y. Hervaud, M. Gaboyard. Adhesive and anticorrosive properties of poly(vinylidene fluoride) powders blended with phosphonated copolymers on galvanized steel plates, *J. Appl. Polym. Sci.*, 83:2277–2287 (2002).
- [140] V. Quaschnig. Erneuerbare Energien und Klimaschutz, Hintergründe - Techniken und Planung - Ökonomie und Ökologie – Energiewende, 3. Auflage, *Carl Hanser Fachbuchverlag* (2013).
- [141] J. Pielow, I. Romey, K. Mause, B. Droste-Franke, J. Krüger, H. Berg, T. Ziesemer, A. Kötter. Brennstoffzellen und Virtuelle Kraftwerke Energie-, umwelt- und technologiepolitische Aspekte einer effizienten Hausenergieversorgung, Ethics of Science and Technology Assessment, 36. Auflage, *Springer Verlag* (2009).
- [142] C. Laberty-Robert, K. Valle, F. Pereirab, C. Sanchez. Design and properties of functional hybrid organic–inorganic membranes for fuel cells, *Chem. Soc. Rev.*, 40:961–1005 (2011).
- [143] Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. C. Cho, X. C. Adroher. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research, *Appl. Energy*, 88:981–1007 (2011).
- [144] S. Hamrock, M. Yandrasits. Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Applications, *Polym. Rev.*, 46:219-244 (2006).
- [145] B. Smitha, S. Sridhar, A. A. Khan. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications—a review, *J. Membr. Sci.*, 259:10–26 (2005).
- [146] B. Bae, D. Kim. Sulfonated polystyrene grafted polypropylene composite electrolyte membranes for direct methanol fuel cells, *J. Membr. Sci.*, 220:75–87 (2003).
- [147] Y. Fu, A. Manthiram, M. D. Guiver. Blend membranes based on sulfonated poly(ether ether ketone) and polysulfone bearing benzimidazole side groups for proton exchange membrane fuel cells, *Electrochem. Comm.*, 8:1386–1390 (2006).

- [148] A. Aslan, S. Ü. Çelik, A. Bozkurt. Proton-conducting properties of the membranes based on poly(vinyl phosphonic acid) grafted poly(glycidyl methacrylate), *Solid State Ion.*, 180:1240–1245 (2009).
- [149] T. Dippel, K. D. Kreuer, J. D. Lassegues, D. Rodriguez. Proton conductivity in fused phosphoric acid; A  $^1\text{H}/^{31}\text{P}$  PFG-NMR and QNS study, *Solid State Ion.*, 61:41-49 (1993).
- [150] A. L. Rusanov, P. V. Kostoglodov, M. J. M. Abadie, V. Y. Voytekunas, D. Y. Likhachev, G. G. Scherer. Polymers for Fuel Cells II, Proton-Conducting Polymers and Membranes Carrying Phosphonic Acid Groups, *Adv. Polym. Sci.*, 216:125-155 (2008).
- [151] T. Higashihara, N. Fukuzaki, Y. Tamura, Y. Rho, K. Nakabayashi, S. Nakazawa, S. Murata, M. Ree, M. Ueda. Polymer electrolyte membrane based on polyacrylate with phosphonic acid via long alkyl side chains, *J. Mater. Chem.: A*, 1:1457–1464 (2013).
- [152] F. Sevil, A. Bozkurt. Proton conducting polymer electrolytes on the basis of poly(vinylphosphonic acid) and imidazole, *J. Phys. Chem. Solid*, 65:1659–1662 (2004).
- [153] N. Takimoto, L. Wu, A. Ohira, Y. Takeoka, M. Rikukawa. Hydration behavior of perfluorinated and hydrocarbon-type proton exchange membranes: Relationship between morphology and proton conduction, *Polymer*, 50:534-540 (2009).
- [154] S. R. Samms, S. Wasmus, R. F. Savinell. Thermal Stability of Proton Conducting Acid Doped Polybenzimidazole in Simulated Fuel Cell Environments, *J. Electrochem. Soc.*, 143:1225-1232 (1996).
- [155] D. Sinirlioglu, S. U. Celik, A. E. Muftuoglu, A. Bozkurt. Proton Conducting Copolymer Electrolytes Based on Vinyl Phosphonic Acid and 5-(Methacrylamido)tetrazole, *Macromol. Chem. Phys.*, 215:269–279 (2014).
- [156] A. Bozkurt, W. H. Meyer, J. Gutmann, G. Wegner. Proton conducting copolymers on the basis of vinylphosphonic acid and 4-vinylimidazole, *Solid State Ion.*, 164:169-176 (2003).
- [157] S. U. Celik, U. Akbey, R. Graf, A. Bozkurt, H. W. Spiess. Anhydrous proton-conducting properties of triazole–phosphonic acid copolymers: a combined study with MAS NMR, *J. Chem. Phys.*, 10:6058-6066 (2008).
- [158] D. Markova, K. L. Opper, M. Wagner, M. Klapper, K. B. Wagener, K. Müllen. Synthesis of proton conducting phosphonic acidfunctionalized polyolefins by the combination of ATRP and ADMET, *J. Polym. Chem.*, 4:1351–1363 (2013).
- [159] E. Hellwig, J. Klimek, T. Attin. Einführung in die Zahnerhaltung: Prüfungswissen Kariologie, Endodontologie und Paradontologie, 6. Auflage, *Deutscher Ärzte Verlag* (2013).
- [160] M. Yoshioka, Y. Yoshida, S. Inoue, P. Lambrechts, G. Vanherle, Y. Nomura, M. Okazaki, H. Shintani, B. Van Meerbeek. Adhesion/decalcification mechanisms of acid interactions with human hard tissues, *J. Biomed. Mater. Res.*, 59:56–62 (2002).

- [161] K. L. Van Landuyt, J. Snauwaert, J. De Munck, M. Peumans, Y. Yoshida, A. Poitevin, E. Coutinho, K. Suzuki, P. Lambrechts, B. Van Meerbeek. Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives, *Biomater.*, 28:3757–3785 (2007).
- [162] T. Weber. Memorix Zahnmedizin, 3. Auflage, *Georg Thieme Verlag* (2009).
- [163] P. Gängler, T. Hoffmann, B. Willershausen, N. Schwenzer, M. Ehrenfeld. Konservierende Zahnheilkunde und Parodontologie, 3. Auflage, *Georg Thieme Verlag* (2010).
- [164] C. D. Hatrick, W. S. Eakle, W. F. Bird. Dental Materials: Clinical Applications for Dental Assistants and Dental Hygienists, 2. Auflage, *Saunders-Elsevier Verlag* (2010).
- [165] Y. Yoshida, B. Van Meerbeek, Y. Nakayama, J. Snauwaert, L. Hellemans, P. Lambrechts, G. Vanherle, K. Wakasa. Evidence of Chemical Bonding at Biomaterial-Hard Tissue Interfaces, *J. Dent. Res.*, 79:709-714 (2000).
- [166] K. L. Van Landuyt, Y. Yoshida, I. Hirata, J. Snauwaert, J. De Munck, M. Okazaki, K. Suzuki, P. Lambrechts, B. Van Meerbeek, Influence of the Chemical Structure of Functional Monomers on Their Adhesive Performance, *J. Dent. Res.*, 87:757-761 (2008).
- [167] Y. Yoshida, K. Nagakane, R. Fukuda, Y. Nakayama, M. Okazaki, H. Shintani, S. Inoue, Y. Tagawa, K. Suzuki, J. De Munck, B. Van Meerbeek. Comparative Study on Adhesive Performance of Functional Monomers, *J. Dent. Res.*, 83:454-458 (2004).
- [168] N. Moszner, U. Salz, J. Zimmermann. Chemical aspects of self-etching enamel–dentin adhesives: A systematic review, *Dent. Mater.*, 21:895–910 (2005).
- [169] Y. Catel, V. Besse, A. Zulauf, D. Marchat, E. Pfund, T. Pham, D. Bernache-Assolant, M. Degrange, T. Lequeux, P. Madec, L. Le Pluart. Synthesis and evaluation of new phosphonic, bisphosphonic and difluoromethylphosphonic acid monomers for dental application, *Eur. Polym. J.*, 48:318–330 (2012).
- [170] S. Edizer, D. Avci. Synthesis and Photo-Polymerization of an Aryl Diphosphonic Acid-Containing Dimethacrylate for Dental Materials, *Des. Monomers Polym.*, 13:337–347 (2010).
- [171] K. Ikemura, T. Endo, Y. Kadoma. A review of the developments of multi-purpose primers and adhesives comprising novel dithiooctanoate monomers and phosphonic acid monomers, *Dent. Mater.*, 31: 1–25 (2012).
- [172] N. Moszner, J. Angermann, U. Fischer, T. Bock. Monomers for Adhesive Polymers, 9–Synthesis, Radical Photopolymerization, and Properties of (Meth)acrylamido Dihydrogen Phosphates, *Macromol. Mater. Eng.*, 298:454–461 (2013).
- [173] J. Perdigao, S. Geraldelli. Bonding Characteristics of Self-etching Adhesives to Intact versus Prepared Enamel, *J. Esthet. Restor. Dent.*, 15:32–42 (2003).
- [174] M. Anbar, E. P. Farley. Potential Use of Organic Polyphosphonates as Adhesives in the Restoration of Teeth, *J. Dent. Res.*, 53:879-888 (1974).

- [175] N. Moszner, Y. Catel. Phosphorus-Based Monomers used for dental Applications, In: Phosphorus-Based Polymers, From Synthesis to Application, Ed: S. Monge, G. David, No. 11, *RSC Polymer Chemistry Series* (2014).
- [176] J. E. Klee, U. Walz. Hydrolysis stable one-part etching, self-priming dental adhesive, *Patent* US 0055124 A1 (20 März 2003).
- [177] J. E. Klee, U. Lehmann. N-alkyl-N-(phosphonoethyl) substituted (meth)acrylamides – new adhesive monomers for self-etching self-priming one part dental adhesive, *Beilstein J. Org. Chem.*, 5:72-78 (2009).
- [178] Y. Catel, M. Degrange, L. Le Pluart, P.-J. Madec, T.-N. Pham, L. Picton. Synthesis, photopolymerization and adhesive properties of new hydrolytically stable phosphonic acids for dental applications, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 46:7074–7090 (2008).
- [179] H. Jandourek. Composition and method for improving adherence of polymeric materials to substrates, *Patent* US 3872047 A (18. März 1975).
- [180] V. Rheinberger, N. Moszner, F. Stelzer, R. Schitter, F. Zeuner. Funktionalisiertes und polymerisierbares Polymer, *Patent* EP 0 796 607 B1 (24. September 1997).
- [181] S.-Y. Lu, I. Hamerton. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers, *Prog. Polym. Sci.*, 27:1661–1712 (2002).
- [182] I. van den Veen, J. de Boer. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis, *Chemosphere*, 88:1119–1153 (2012).
- [183] E. D. Weil. Phosphorus-based flame retardants, In: Handbook of organophosphorus chemistry, Ed.: R. E. Engel, 1. Auflage, *Marcel Dekker Inc.* (1992).
- [184] The European Flame Retardants Association: Flame Retardants – Frequently asked Questions, *Manuscript* (2007).
- [185] J. Troitzsch. Flame retardant polymers current status and future-trends, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 74:125–135 (1993).
- [186] U. Braun. Wirkungsmechanismen von Rotem Phosphor als Flammschutzmittel in Thermoplasten, Band 10, *BAM Dissertationsreihe*, Berlin (2005).
- [187] J. Green. Mechanisms for flame retardancy and smoke suppression – a review, *J. Fire Sci.*, 14:426–442 (1996).
- [188] O. Fischer. Untersuchungen zum Abbauverhalten von Polyestern mit unterschiedlichen Phosphorsubstituenten, *Dissertation, TU Dresden* (2013).
- [189] A. Meng-Sheng, E. D. Balhoff, R. D. Brackenridge, W. T. Brockmann, B. B. Dagar, H. C. Kolich, C. H. Lin, S. J. Reed. Bromierte Polystyrol-Flammschutzmittel, *Patent* DE69910380 T2 (9. Juni 2004).
- [190] P. Eyerer, T. Hirth, P. Elsner. Polymer Engineering: Technologien und Praxis, 1. Auflage, *Springer Verlag* (2008).

- [191] M. Banks, J. R. Ebdon, M. Johnson. The flame-retardant effect of diethyl vinyl phosphonate in copolymers with styrene, methyl methacrylate, acrylonitrile and acrylamide, *Polymer*, 35:3470-3473 (1994).
- [192] J. J. Willard, R. Wondra. Quantitative Evaluation of Flame-Retardant Cotton Finishes by the Limiting-Oxygen Index (LOI) Technique, *Text. Res. J.*, 40:203-210 (1970).
- [193] D. Hoang, J. Kim. O. Synthesis and applications of bicyclic phosphorus flame retardants, *Polymer Deg. Stab.*, 93:36–42 (2008).
- [194] P. Wyman, V. Crook, J. Ebdon, B. Hunt, P. Joseph. Flame-retarding effects of dialkyl-p-vinylbenzylphosphonates in copolymers with acrylonitrile, *Polym. Int.*, 55:764–771 (2006).
- [195] M. J. Tsafack, J. Levalois-Grützmacher. Plasma-induced graft-polymerization of flame retardant monomers onto PAN fabrics, *Surf. Coat. Tech.*, 200:3503–3510 (2006).
- [196] W. Shu, L.-H. Perng, W.-K. Chin. Synthesis and characteristics of phosphonate-containing maleimide polymers, *Polymer*, 33:676—684 (2001).
- [197] D. Derouet, F. Morvan, J. C. Brosse. Chemical modification of epoxy resins by dialkyl(or aryl) phosphate: evaluation of fire behavior and thermal stability, *J. Appl. Polym. Sci.*, 62:1855–1868 (1998).
- [198] E. J. Bradbury, R. I. Leininger. Irreversible Effects of High Temperature and High Pressure on Organic Materials, *American society for testing and materials*, STP 374:22-52 (1965).
- [199] A. P. Sommer, N. Gente. Lichtinduzierte Steuerung der Polymerisationsschrumpfung von Dental-Kompositen durch die Erzeugung temporärer Härtegradienten, *Biomedizinische Technik*, 44:290-293 (1999).
- [200] T. Klabunde. Amalgamersatz: Neue Wege zur Herstellung von Dentalkompositen mit geringem Polymerisationsschrumpf auf (Meth-)Acrylat-Basis, Dissertation, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz (2001).
- [201] C. Schmidt, F. Merz, S. Jiang, M. Drache, G. Schmidt-Naake. Copolymerization behavior of acid-base monomer systems and properties of their corresponding polymers, *Macromol. Mater. Eng.*, 4:428-436 (2007).
- [202] G. Schmidt-Naake, M. Drache, F. Koppers. Kinetische Studien und Monte Carlo-Simulation der radikalischen Ter- und Tetrapolymerisation, *Chem.-Ing.-Tech.*, 79:1155-1164 (2007).
- [203] R. Garcia, I. Porcar, A. Campos, V. Soria, J. E. Figueruelo. Solution properties of polyelectrolytes VIII – A comparative study of the elution behavior on two organic-based packings, *J. Chromat. A.*, 655:191-198 (1993).
- [204] A. R. Cooper, D. P. Matzinger. Aqueous Gel Permeation Chromatography: The effect of solvent ionic strength, *J. Appl. Polym. Sci.*, 23:419-427 (1979).

- [205] R. Garcia, I. Porcar, A. Campos, V. Soria, J. E. Figueruelo. Solution properties of polyelectrolytes IX – Quantitative dependence on eluent ionic strength of elution volumes in aqueous size-exclusion chromatography, *J. Chromat. A.*, 655:3-9 (1993).
- [206] I. Lacík, M. Stach, P. Kasák, V. Semak, L. Uhelská, A. Chovancová, G. Reinhold, P. Kilz, G. Delaittre, B. Charleux, I. Chaduc, F. D’Agosto, M. Lansalot, M. Gaborieau, P. Castignolles, R. G. Gilbert, Z. Szablan, C. Barner-Kowollik, P. Hesse, M. Buback. SEC analysis of poly(acrylic acid) and poly(methacrylic acid), *Macromol. Chem. Phys.*, 216:23–37 (2015).
- [207] F. M. Wampler III. Formation of diacrylic acid during acrylic acid storage, *Proc. Saf. Prog.*, 7:183-189 (1988).
- [208] H. Aichinger, G. Nestler, P. L. Kageler. Transport and/or storage of acrylic acid, *Patent US 6504056 B2* (7. Januar 2013).
- [209] G. M. Kosolapoff. Some Observations concerning the acid salts of phosphonic acids, *J. Am. Chem. Soc.*, 74:3427-3428 (1952).
- [210] C.-S. Wu, J. F. Curry, J. P. Cullen. Using free radical catalyst and polyoxyethylene glycol as chain transfer agent, *Patent US5338814 A* (16. August 1994).
- [211] C. R. Morgan, F. Magnotta, A. D. Ketley. Thiol/ene photocurable polymers, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 3:627-645 (1977).
- [212] C. E. Hoyle, Christopher, N. Bowman. Thiol-En-Klickchemie, *Angewandte Chemie*, 122:1584-1617 (2010).
- [213] A. B. Lowe. Thiol-ene “click” reactions and recent applications in polymer and materials synthesis, *Polym. Chem*, 1:17-36 (2010).
- [214] S. P. S. Koo, M. Stamenovic, R. A. Prasath, A. J. Inglis, F. E. Prez, C. Barner-Kowollik, W. V. Camp, T. Junkers. Limitations of radical thiol-ene reactions for polymer–polymer conjugation, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 48:1699-1713 (2010).
- [215] J. Wang, P. Somasundaran. Reversible conformational behavior of poly(acrylic acid) LB film with changes in pH, ionic strength and time, *Colloids Surf. A*, 273:63–69 (2006).
- [216] H. Dodiuk, S. H. Goodman, W. Andrew. Handbook of Thermoset Plastics, 3. Auflage, *William Andrew Inc.* (2013).
- [217] T. Brock, M. Groteklaes, P. Mischke. Lehrbuch der Lacktechnologie, 2. Auflage, *Vincentz Verlag* (2000).
- [218] H. Taniguchi, E. Tsukamoto, H. Takagi, A. Poppe, S. Holtschulte, J. Melzer, P. Wagner, B. Feldmann. Phosphonat-haltiges Zweikomponenten-Lacksystem, dessen Herstellung und Verwendung, *Patent WO2008116607 A1* (2. Oktober 2008).
- [219] B. Costisella, H. Gross. Reaktion von Epoxiden mit Phosphonsäurederivaten und Phosphonsäuren, *J. prak. Chem.*, 317:798-806 (1975).
- [220] R. Keck, D. Pöge, M. Fedtke. Untersuchungen zur Reaktion von Cyclohexanphosphonsäure mit Epoxiden, *Plaste und Kautschuk*, 4:191-192 (1983).

- [221] A. K. Huwig, N. Moszner, V. Rheinberger, F. Zeuner. Verwendung säurehaltiger Mittel zur Desensibilisierung von Zähnen. *Patent* DE10245212 B4 (3. Januar 2008).
- [222] N. Moszner, V. Rheinberger, R. Schitter, F. Stelzer, F. Zeuner. Funktionalisiertes und polymerisierbares Polymer, *Patent* EP0796607 B1 (12. Februar 2003).
- [223] K. Kirchner, R. Jedlicka, R. Schmid.  $^1\text{H-NMR}$  and Electrochemical Studies on Ligated Iron(III)perchlorates in Acetonitrile- $d_3$ , *Monatsh. Chem.*, 123:203-209 (1992).
- [224] J. A. Davies, C. M. Hockensmith, V. Y. Kukushkin, Y. N. Kukushkin. Synthetic Coordination Chemistry: Principles and Practice, 1. Auflage, *World Scientific Pub. Co Ltd.*, (1996).
- [225] W. Tänzer, J. Eisenschmidt, M. Fedtke. Crosslinking behaviour of diolmodified epoxies, *Polym. Bull.*, 20:183-188 (1988).
- [226] G. M. Blackburn, D. Ingleson. The dealkylation of phosphate and phosphonate esters by lodotrimethylsilane: a mild and selective procedure, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 0:1150-1153, (1980).
- [227] C. J. Salomon, E. Breuer. Efficient and selective dealkylation of phosphonate diisopropyl esters using  $\text{Me}_3\text{SiBr}$ , *Tetrahedron Lett.*, 36:6759–6760 (1995).
- [228] S. R. Houghton, J. Melton, J. Fortunak, D. H. Ripin, C. N. Boddy. Rapid, mild method for phosphonate diester hydrolysis: development of a one-pot synthesis of tenofovir disoproxil fumarate from tenofovir diethyl ester, *Tetrahedron*, 66:8137–8144 (2010).
- [229] R. Rabinowitz, The reactions of Phosphonic Acid Esters with Acid Chlorides - A Very Mild Hydrolysis Route, *J. Org. Chem.*, 28:1975-2978 (1963).
- [230] C. E. McKenna, M. T. Higa, N. H. Cheung, M.-C. McKenna. The facile Dealkylation of phosphonic acid dialkyl esters by bromotrimethylsilane, *Tetrahedron Lett.*, 2:155-158 (1977).
- [231] R. Engel. Handbook of Organophosphorus Chemistry, 1. Auflage, *Marcel Dekker Verlag* (1992).
- [232] S. Hanessian, D. Delorme, Y. Dufresne. Mild Cleavage of Methoxymethyl (MOM) Ethers with Trimethylsilyl bromide, *Tetrahedron Lett.*, 25:2515-2518 (1984).
- [233] M. S. Marma, A. Kawhli, V. Harutunian, B. A. Kashemirov, C. McKenna. Synthesis of fluorinated phosphonoacetate derivatives using electrophilic fluorine reagents: Perchloryl fluoride versus 1-chloromethyl-4-fluoro-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octanebis (terfluoroborate) (Selectfluor®), *J. Fluorine Chem.* 126:1467-1475 (2005).
- [234] K. Chougrani, G. Niel, B. Boutevin, G. David. Regioselective ester cleavage during the preparation of bisphosphonate methacrylate monomers, *Beilstein J Org Chem*, 7:364-368 (2011).
- [235] A. Eisenberg, T. Yoyokoyama. Dehydration Kinetics and Glass Transition of Poly(acrylic Acid), *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 7:1717-1728 (1969).

- [236] Q. Wu, R. Weiss. Viscoelastic properties of poly(styrene-co-vinylphosphonate) ionomers, *Polymer*, 48:7558-7566 (2007).
- [237] R. S. Cooper, A. D. Fon Toy, P. Forest. Polymers and Copolymers of Dialkenyl-Beta-(Carboxylalkyl) alkenphosphonates, *Patent US 2867610* (6. Januar 1959).
- [238] S. Hauptmann. Reaktion und Mechanismus in der organischen Chemie, 1. Auflage, *Teubner Verlag* (1991).
- [239] U. Salz, A. Mücke, J. Zimmermann, F. R. Tay, D. H. Pashley. Pka Value and Buffering Capacity of Acidic Monomers Commonly Used in Self-etching Primers, *J. Adhes. Dent.*, 8:134-150 (2006).
- [240] J. Zhang, S. Seeger. Superoleophobe Silicon-Beschichtungen mit ultrakleinen Abrollwinkeln, *Angew. Chem.*, 123:6782-6786 (2011).
- [241] P. Burtscher, N. Moszner, V. Rheinberger. Polymerizable compositions with high polymerization depth, *Patent WO2013153166 A1*, 17. Oktober 2013.
- [242] J. San Filippo, L. J. Romano, C-I. Chern, J. S. Valentine. Cleavage of esters by superoxide, *J. Org. Chem.*, 41:586-588 (1976).
- [243] N. Moszner, U. K. Fischer, B. Ganster, R. Liska, V. Rheinberger. Benzoyl germanium derivatives as novel visible light photoinitiators for dental materials. *Dent. Mater.* 24:901-907 (2008).
- [244] M. A. Khan. Operative dentistry-short Handbook: Concise approach to operative dentistry, 1. Auflage, *Khan Inc.*, (2014)
- [245] N. Wilson. Principles and Practice of Esthetic Dentistry, 1. Auflage, Elsevir Ltd., (2015).
- [246] K. H. Kunzelmann, F. Krause, R. Hickel. Dentinhaftung von Kompositfüllungen und Keramikinlays in Klasse II Kavitäten, *Dtsch. Zahnärztl. Z.*, 48:724-727 (1993).
- [247] U. Blunck, P. Zaslansky. Enamel Margin Integrity of Class I One-Bottle All-in-one Adhesive-based restauration, *J. Adhes. Dent.*, 13:23-29 (2011).
- [248] B. Van Meerbeeck, M. Vargas, A. Inoue, Y. Yoshida, J. Perdigao, P. Lambrechts, G. Vanherle. Microscopy investigations. Techniques, results, limitations. *Am. J. Dent.*, 13:3-17 (2000).
- [249] W. J. Belanger. Aliphatic alcohol-epoxide resin compositions, *Patent US 2928810 A* (15. November 1957).
- [250] K. Schlothauer, G. Müller, M. Fedtke. Oligomercharakterisierung bei der Strukturbildung diolmodifizierter Epoxide mittels GPC, FTIR und <sup>13</sup>C-NMR, *Acta Polym.*, 41:433-438 (1990).
- [251] L. Shechter, J. Wynstra. Glycidyl Ether Reactions with Alcohols, Phenols, Carboxylic Acids, and Acid Anhydrides, *Ind. Eng. Chem.*, 48:86-93 (1956).
- [252] S. D. Heintze, M. Forjanic, G. Jakob. Automatic gap detection at restoration margins with an optical sensor in vitro. *J. Adhes. Dent.*, 7:95-105 (2005).