

Neue hyperbranched Polykondensate

Synthese und Charakterisierung

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Oliver Bolender

aus Hünfeld

Hamburg

1998

1. Gutachter: Prof. Dr. H. R. Kricheldorf

2. Gutachter: Prof. Dr. W. Kaminsky

Datum der letzten mündlichen Prüfung: 5. Februar 1999

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1996 bis Dezember 1998 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg unter der Leitung von Prof. Dr. H. R. Kricheldorf angefertigt.

Ich danke Herrn Prof. Kricheldorf für die Überlassung des interessanten Themas und für das stete Interesse am Fortgang der Arbeit.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises, insbesondere meinen Laborkollegen Thomas und Sung-Pil, möchte ich für das für das angenehme Arbeitsklima und die geleistete Hilfe danken.

Mein weiterer Dank gilt Frau Siegrid Böhme für ihre Hilfsbereitschaft, gute Laune und guten Humor.

Thomas Stukenbrock, Thomas Wollheim, Sven Eggerstedt, Dennis Langanke, Andrea Stricker und Frau Ingrid Wasum sei für die Aufnahme der NMR-Spektren gedankt. Bei Andrea bedanke ich mich außerdem für die Durchführung von GPC-Messungen.

Dirk-Olaf Damrau, Dennis Langanke sowie den Mitgliedern der analytischen Abteilungen der Institute des Fachbereichs danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen.

Weiterhin bedanke ich mich bei Dennis für die zügige Durchsicht der vorliegenden Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Sven, Dennis und Zaza sowie Burkhardt, Markus, Andreas und Christian für die stets streng wissenschaftlichen Diskussionen im Labor bzw. am Mittagstisch.

Publikationen

New Polymer Syntheses 91

Hyperbranched poly(ester-amide)s derived from 3,5-dihydroxybenzoic acid and 3,5-diaminobenzoic acid

H. R. Kricheldorf, O. Bolender, Th. Stukenbrock, *Macromol. Chem. Phys.* **198**, 2651 (1997)

New Polymer Syntheses 98

Hyperbranched poly(ester-amide)s derived from naturally occurring monomers

H. R. Kricheldorf, O. Bolender, *J.M.S.-Pure Appl. Chem.* **A35(6)**, 903 (1998)

New Polymer Syntheses 99

Hyperbranched poly(ester-imide)s derived from 4,5-dichlorophthalic acid

H. R. Kricheldorf, O. Bolender, Th. Wollheim, *High Perform. Polym.* **10**, 217 (1998)

New Polymer Syntheses 105

In situ endgroup modification of hyperbranched Poly(3,5-dihydroxybenzoate)

H. R. Kricheldorf, O. Bolender, Th. Wollheim, *Macromolecules*, eingereicht

Abkürzungen

Abb.	Abbildung
Ac	Acetyl
arom.	aromatisch
ber.	berechnet
c	Konzentration
d	Dublett
DABA, 3,5-DABA	3,5-Diaminbenzoesäure
DCA	Dichloressigsäure
DHBA, 3,5-DHBA	3,5-Dihydroxybenzoesäure
DMAc	N,N-Dimethylacetamid
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differential scanning calorimetry, Differentialkalorimetrie
gef.	gefunden
Gew.-%	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
HBA, 3-HBA	3-Hydroxybenzoesäure
HFIP	Hexafluorisopropanol
HMDS	Hexamethyldisilazan
IR	Infrarot
Kap.	Kapitel
Lit.	Literatur
m	Multiplett
M_n	Molekulargewicht (Zahlenmittel)
M_w	Molekulargewicht (Gewichtsmittel)
MHz	Megahertz
mol-%	Molprozent
n_D^{20}	Brechungsindex bei 20°C
η_{inh}	inhärente Viskosität
NMP	N-Methylpyrrolidon
NMR	Nuclear magnetic resonance, Kernspinresonanz
o-ClPhe	o-Chlorphenol
PCL	Poly(ϵ -caprolacton)
Py	Pyridin
s	Singulett
t	Triplett
Tab.	Tabelle
TEBA-Cl	Triethylbenzylammoniumchlorid
TFA	Trifluoressigsäure

T _g	Glasübergangstemperatur
THF	Tetrahydrofuran
T _m	Schmelztemperatur
TPP	Triphenylphosphit
Vol.-%	Volumenprozent

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	1
1.1.	Hochverzweigte Polymere.....	1
1.2.	Hyperbranched Polymere.....	4
1.2.1.	Allgemeines.....	4
1.2.2.	Synthese und Struktur von hyperbranched Polymeren.....	7
1.2.3.	Hyperbranched Polymere in der Anwendung	9
1.3.	Polyamide.....	11
1.3.1.	Allgemeines.....	11
1.3.2.	Synthese von Polyamiden.....	13
1.4.	Polyester.....	16
1.4.1.	Allgemeines.....	16
1.4.2.	Synthese von Polyestern.....	17
1.5.	Polyimide.....	21
1.5.1.	Allgemeines.....	21
1.5.2.	Synthese von Polyimiden.....	22
1.6.	Bioabbaubare Polymere.....	23
2.	Problemstellung.....	24
3.	Hauptteil.....	26
3.1.	Hyperbranched Polyesteramide ausgehend von 3,5-Dihydroxybenzoesäure und 3,5-Diaminobenzoesäure.....	26
3.1.1.	Allgemeines.....	26
3.1.2.	Synthese der Monomere.....	27
3.1.3.	Synthese und Charakterisierung der Polyesteramide.....	28
3.1.3.1.	Homopolykondensationen.....	28
3.1.3.2.	Copolykondensationen.....	36
3.2.	Hyperbranched Polyesteramide ausgehend von natürlichen Monomeren.... 47	
3.2.1.	Allgemeines.....	47
3.2.2.	Synthese der Monomere.....	47
3.2.3.	Synthese und Charakterisierung der Polyesteramide.....	49
3.2.3.1.	Homopolykondensationen.....	49
3.2.3.2.	Copolykondensationen.....	50
3.3.	Hyperbranched Polyesteramide ausgehend von 5-(4'-Carboxy-2'-nitrophenoxy)isophtalsäure.....	56
3.3.1.	Allgemeines.....	56
3.3.2.	Synthese der Monomere.....	56
3.3.3.	Synthese und Charakterisierung der Polyesteramide.....	57

3.3.3.1.	Homopolykondensationen.....	58
3.3.3.2.	Copolykondensationen.....	58
3.4.	Hyperbranched Polyesterimide ausgehend von 4,5-Dichlorphthalsäure.....	
	62	
3.4.1.	Allgemeines.....	62
3.4.2.	Synthese der Monomere.....	62
3.4.3.	Synthese und Charakterisierung der Polyesterimide.....	65
3.4.3.1.	Homopolykondensationen.....	65
3.4.3.2.	Copolykondensationen.....	68
3.5.	Neue lineare und hyperbranched Polyamidimide.....	78
3.5.1.	Allgemeines.....	78
3.5.2.	Synthese der Monomere.....	80
3.5.3.	Synthese und Charakterisierung der Polyamidimide.....	83
3.5.3.1.	Homopolykondensationen.....	83
3.5.3.2.	Copolykondensationen.....	87
3.6.	In Situ-Endgruppen-Modifizierung von hyperbranched Polyestern der 3,5-Dihydroxybenzoesäure.....	91
3.6.1.	Allgemeines.....	91
3.6.2.	Synthese des Monomeren, des Sternzentrums und der Säurechloride.....	92
3.6.3.	Synthese und Charakterisierung der Polyester.....	93
3.6.3.1.	Polykondensationen.....	93
3.6.3.2.	Endgruppen-Modifizierung.....	99
3.7.	Blockcopolyester aus Poly(ϵ -caprolacton) und hyperbranched Polyestern der 3,5-Dihydroxybenzoesäure.....	105
3.7.1.	Allgemeines.....	105
3.7.2.	Synthese der Monomere.....	106
3.7.3.	Synthese und Charakterisierung der Polyester.....	106
4.	Experimenteller Teil.....	113
4.1.	Chemikalien.....	113
4.2.	Lösungsmittel.....	115
4.3.	Geräte.....	116
4.4.	Hyperbranched Polyesteramide ausgehend von 3,5-Dihydroxybenzoesäure und 3,5-Diaminobenzoesäure.....	117
4.5.	Hyperbranched Polyesteramide ausgehend von natürlichen Monomeren.....	
	123	
4.6.	Hyperbranched Polyesteramide ausgehend von 5-(4'-Carboxy-2'-nitrophenoxy)isophthalsäure.....	128
4.7.	Hyperbranched Polyesterimide ausgehend von 4,5-Dichlorphthalsäure.....	
	130	
4.8.	Neue lineare und hyperbranched Polyamidimide.....	135
4.9.	In Situ-Endgruppen-Modifizierung von hyperbranched Polyestern	

	der 3,5-Dihydroxybenzoesäure.....	139
4.10.	Blockcopolyester aus Poly(ϵ -caprolacton) und hyperbranched Polyestern der 3,5-Dihydroxybenzoesäure.....	144
5.	Zusammenfassung.....	145
6.	Literaturverzeichnis.....	149

1. Einleitung

1.1. Hochverzweigte Polymere

Während in der Natur hochverzweigte Polymere, wie die Kohlenhydrate Amylopektin, Glykogen, Pektin, Galactomannan und Dextran oder auch einige Proteine, verbreitet sind, wurde die Anwendung dieses Konzepts in der synthetischen Polymerchemie bis vor etwa zehn Jahren weitgehend vernachlässigt. Dabei unterscheiden sich diese verzweigten Biopolymere in ihren Eigenschaften durchaus von ihren linearen Analoga. So ist beispielsweise das verzweigte Amylopektin in kaltem Wasser besser löslich als die lineare Amylose (Abb. 1.1.).

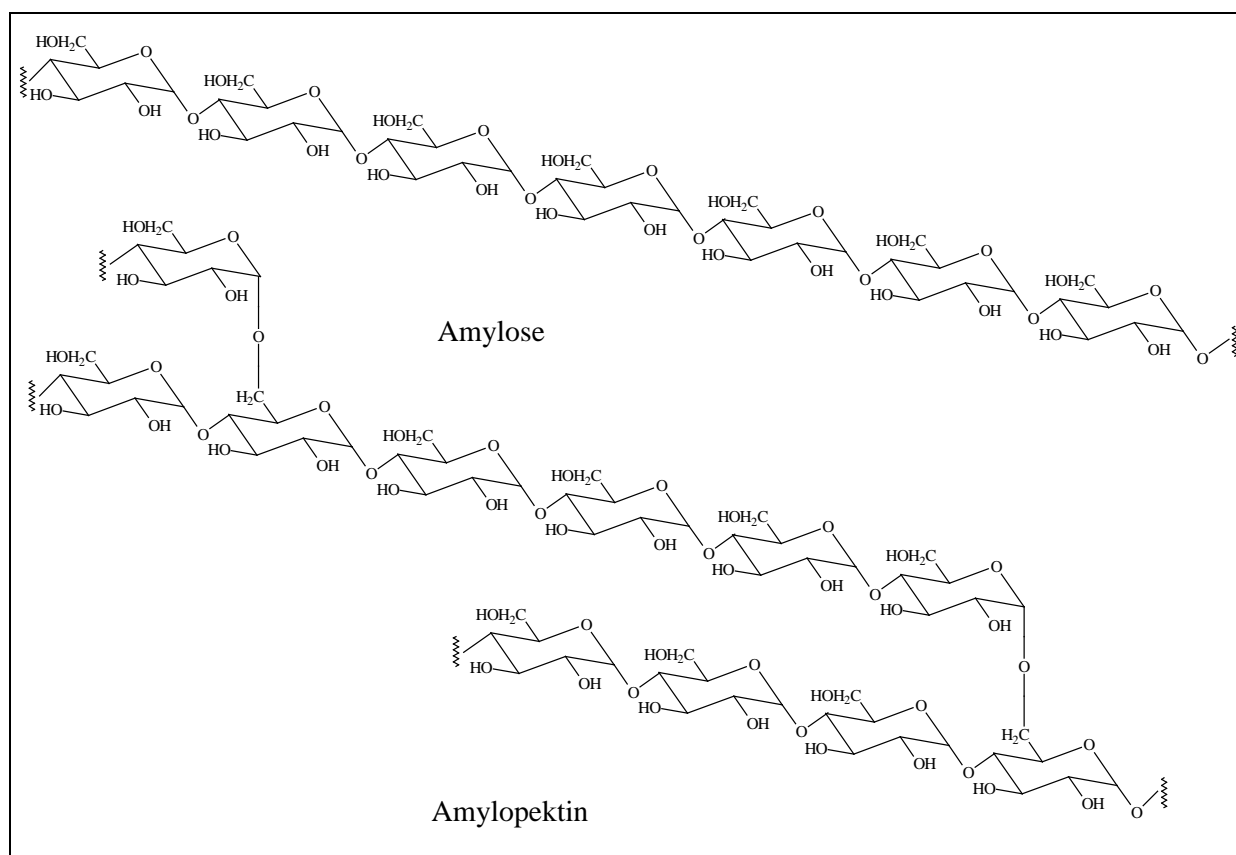


Abb. 1.1. Strukturformeln von Amylose und Amylopectin

Der Einbau von Verzweigungen in Polymerketten kann also eine Möglichkeit bieten, Polymereigenschaften gezielt zu beeinflussen. Das in den letzten Jahren damit verbundene, stark steigende Interesse an hochverzweigten, dreidimensionalen Makromolekülen spiegelt sich in der großen Anzahl an Publikationen wider, die die Synthese und Charakterisierung dieser Strukturen betreffen.

Einleitung

Die hochverzweigten Polymere lassen sich in zwei Gruppen unterteilen: dendritische und hyperbranched Polymere, die sich voneinander im Grad der auftretenden Verzweigungen, in der Molekulargewichtsverteilung und in der Regelmäßigkeit unterscheiden.

Dendritische Polymere oder Dendrimere (griech.: dendron = Baum) sind idealverzweigte, monodisperse Makromoleküle, die aus einem Initiator kern und einer Verzweigungseinheit aufgebaut sind. Durch die wiederholte Reaktion mit der Verzweigungseinheit wachsen am Kern hochverzweigte Äste an.

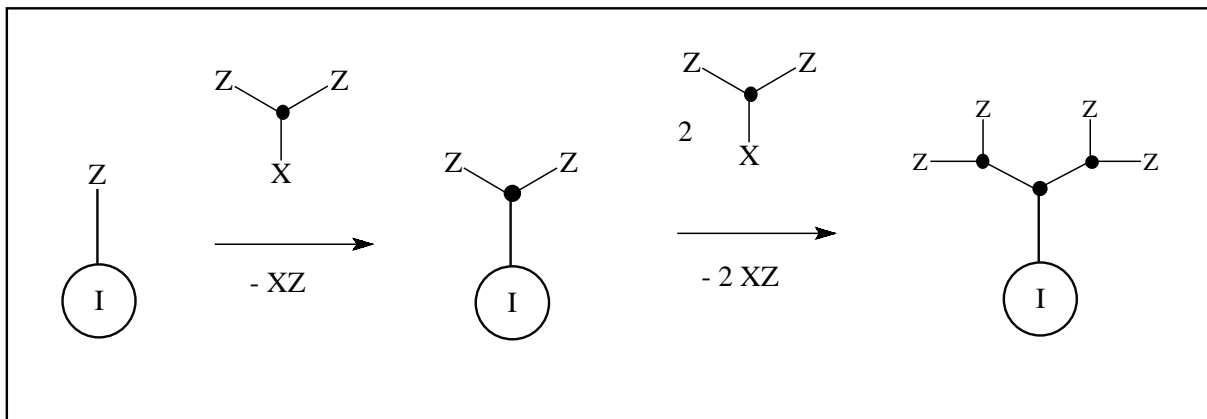


Abb 1.2. Schematische Darstellung der Synthese eines Dendrimers

I : Initiator kern Z : Endgruppe
X : reaktive Gruppe · : Verzweigung

Dendrimere lassen sich grundsätzlich durch zwei verschiedene Synthesestrategien darstellen, der divergenten Methode^{1,2)} und der konvergenten Methode³⁾. Beide beruhen auf einem schrittweisen Prozeß, der Schützungs-, Kupplungs- und Entschützungszyklen beinhaltet. Diese Methoden liefern wohldefinierte dendritische Moleküle, deren Strukturen sich präzise aus denen der Ausgangs-Monomere extrapolieren lassen.

Hyperbranched Polymere unterscheiden sich von den Dendrimern durch ihren geringeren Grad der Verzweigung und dem Auftreten verschieden langer linearer Segmente. Sie lassen sich durch die sogenannte One-Step-Methode herstellen, einer Polyreaktion mit AB_x -Monomeren ($x \geq 2$), bei der man ein polydisperses, willkürlich verzweigtes Polymergemisch erhält.

Auf die Synthese und Struktur von hyperbranched Polymeren wird genauer im nächsten Abschnitt eingegangen.

Hochverzweigte Polymere weisen eine Reihe von charakteristischen Polymereigenschaften auf, die von denen linearer Polymere abweichen:

Aufgrund ihrer stark verzweigten Struktur bilden diese Verbindungen ab einem gewissen Polymerisations- und Verzweigungsgrad eine globuläre Struktur mit kugelförmiger Oberfläche und internen Hohlräumen aus. Die Viskositäten in Lösung liegen daher infolge des geringeren hydrodynamischen Volumens niedriger.

Weiterhin treten wegen der kompakten Struktur praktisch keine Verschlaufungen auf. Die hochverzweigten Polymere sind somit in der Regel spröde, zeigen im festen Zustand weder Viskoelastizität noch Kristallinität und besitzen gegenüber ihren linearen Analoga veränderte (meist höhere) Glasübergangstemperaturen.

Möglicherweise ergibt sich auch eine verbesserte Kompatibilität mit anderen Polymeren, wenn der Verzweigungsgrad nicht so hoch ist, daß er eine sterische Hinderung der Durchdringung darstellt.

Darüber hinaus bewirkt der hohe Grad an Verzweigungen eine bessere Löslichkeit, die mit dem Fehlen von kristallinen Bereichen, der kugelförmigen Struktur, der Komplexierung des Lösungsmittels in den Hohlräumen und der hohen Anzahl an oft polaren Funktionalitäten erklärt werden kann. Parallelen hierzu in der Natur findet man bei den eingangs erwähnten verzweigten Kohlenhydraten.

Während lineare Polymere unabhängig vom Polymerisationsgrad nur zwei Endgruppen aufweisen, steigt deren Zahl in hochverzweigten Polymeren mit zunehmenden Polymerisationsgrad an. Dadurch sind sie zum Beispiel für polymeranaloge Umsetzungen gut geeignet.

Vom synthetischen Aspekt betrachtet bieten in der Klasse der hochverzweigten Polymere die hyperbranched Polymere den Vorteil einer Einstufen-Synthese, die im Gegensatz zum schrittweisen Aufbau von Dendrimeren experimentell weniger aufwendig und weitaus weniger kostenintensiv ist. Dieses Konzept liefert demgemäß einen bequemen Zugang zu größeren Mengen an Material mit ungewöhnlichen Eigenschaften und ist mithin auch von beträchtlichem industriellen Interesse. Die im Vergleich mit Dendrimeren nicht ideale Verzweigung spielt bei potentiellen Anwendungen der hyperbranched Polymere eine untergeordnete Rolle und könnte im Fall der Kompatibilität mit anderen Polymeren sogar einen Vorteil darstellen.

1.2. Hyperbranched Polymere

1.2.1. Allgemeines

Obwohl schon lange bekannt ist, daß Verzweigungen in linearen Polymeren großen Einfluß auf deren physikalische Eigenschaften haben, gab es bis vor einiger Zeit kaum systematische Untersuchungen der Eigenschaften von hyperbranched Polymeren.

P.J. Flory beschäftigte sich 1952 als erster mit dieser Klasse von Polymeren theoretisch⁴⁾. Er sagte voraus, daß die Polykondensation von AB_x -Monomeren mit $x \geq 2$ zu stark verzweigten, löslichen Polymeren führt, die im Fall einer idealen Polykondensation eine funktionelle A-Gruppe und $(x-1)n+1$ funktionelle B-Gruppen haben, wobei n der Polymerisationsgrad ist. Beispiele für solche Kondensationen gab es lange Zeit aber nur wenige. Die frühesten sind wohl die Friedel-Crafts-Kondensationen von Benzylhalogeniden⁵⁾ sowie die basische Kondensation von 2,5,6-Tribromphenol⁶⁾. Später, 1972 wurde dann in der Patentliteratur noch einmal von der Polykondensation aliphatischer Dihydroxycarbonsäuren berichtet⁷⁾. In keiner dieser Arbeiten wurden jedoch die Verzweigungen bewußt angestrebt, zudem wurden nur Oligomere erhalten und die Bildung von Verzweigungen nicht bewiesen. Den ersten erfolgreichen Ansatz zur gezielten Synthese von hyperbranched Polymeren beschrieben 1982 Kricheldorf et al. basierend auf der Copolykondensation von 3-Hydroxybenzoesäure und 3,5-Dihydroxybenzoesäure⁸⁾.

In den letzten zehn Jahren hat im Zuge der vermehrten Forschung auf dem Gebiet der Dendrimere auch das Interesse an hyperbranched Polymeren, die gegenüber den Dendrimern die im vorherigen Abschnitt geschilderten Vorteile aufweisen, stark zugenommen, beginnend mit der Synthese von hyperbranched Polymeren durch Kim und Webster^{9,68)}, die (3,5-Dibromphenyl)-borsäure katalytisch zu Polyphenylenen kondensierten (Abb. 1.3.).

Diese zeichnen sich im Vergleich zu linearen Polyphenylenen durch ihre extrem gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aus. Allerdings liegen die Molekulargewichte nur im Bereich von 3000 - 6000.

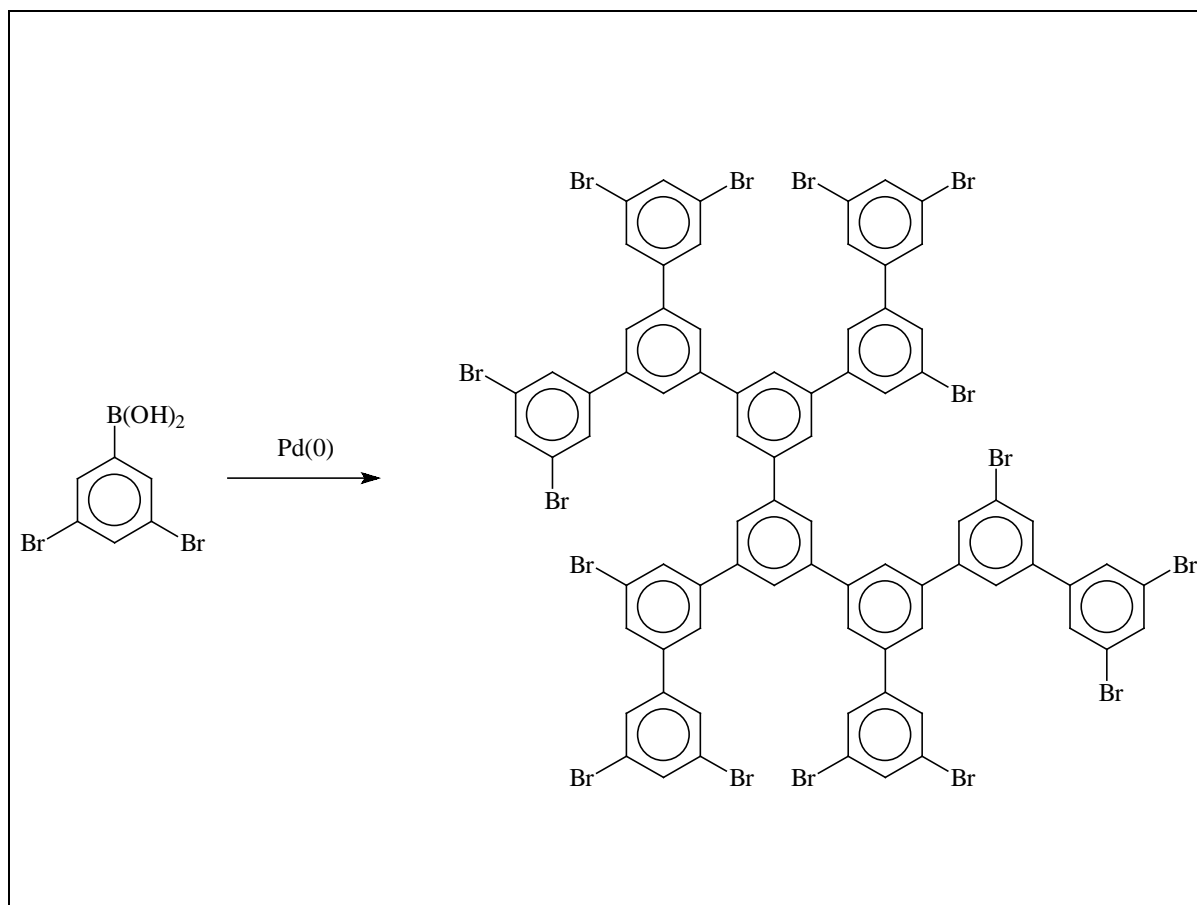


Abb. 1.3. Hyperbranched Polyphenylene nach Kim und Webster

Frechet et al. konnten etwas später hyperbranched Polyester synthetisieren¹⁰⁾, deren Molekulargewicht mit 16000 - 55000 schon deutlich höher ausfiel.

Zur Darstellung dieser Makromoleküle verwendete Frechet die von Kricheldorf entwickelte Silylmethode¹¹⁾, die kaum Nebenreaktionen auslöst und daher zu hohen Ausbeuten und hohen Molekulargewichten führt.

Ausgehend von 3,5-Bis(trimethylsiloxy)benzoylchlorid wurden durch Polykondensation Produkte hergestellt, die auch bei höheren Molekulargewichten gut in Aceton, THF und DMF löslich waren (Abb.1.4.).

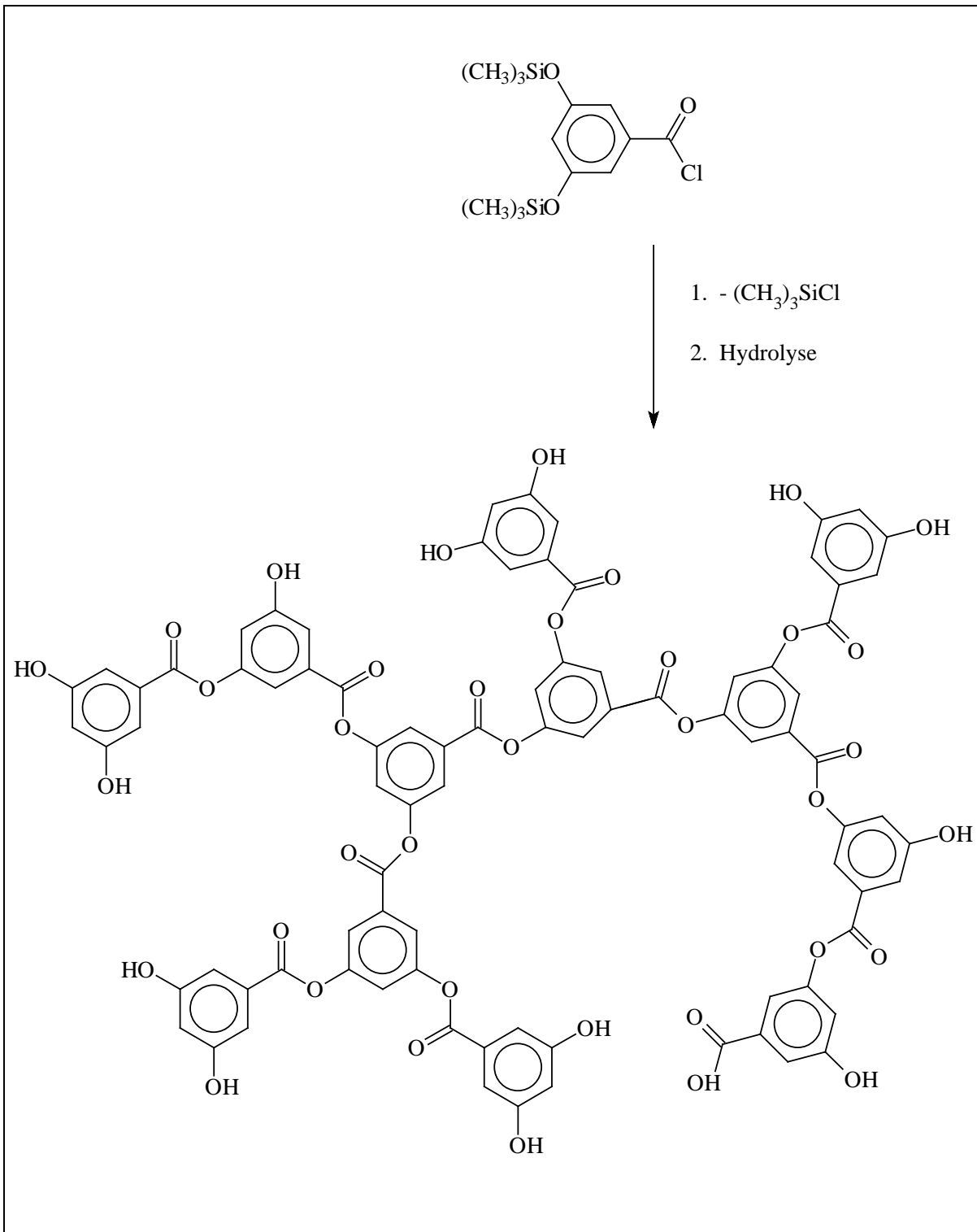


Abb 1.4. Synthese eines hyperbranched Polyesters nach Frechet et al.

Seitdem stehen hyperbranched Polymere im Blickpunkt intensiver Forschung vieler Arbeitsgruppen. Die Publikationen umfassen Polyamide¹²⁻¹⁴⁾, Polyamidimide¹⁵⁾, Polyamine¹⁶⁾, Polycarbonate¹⁷⁾, Polyester^{8,10,18-47)}, Polyesteramide⁴⁸⁻⁵¹⁾, Polyesteramine⁵²⁾, Polyesterimide⁵³⁾, Polyether⁵⁴⁻⁶⁴⁾, Polyetherketone^{65,66)}, Polyethersulfone⁶⁷⁾, Polyphenylene^{9,14,68-71)}, Polyphenylensulfide⁷²⁾, Polysilane^{73,74)}, Polysiloxane^{75,76)} und Polyurethane⁷⁷⁻⁷⁹⁾.

1.2.2. Synthese und Struktur von hyperbranched Polymeren

Hyperbranched Polymere werden, wie schon erwähnt, in der Regel durch die One-Step-Methode synthetisiert, bei der AB_x -Monomere im Eintopf-Verfahren umgesetzt werden:

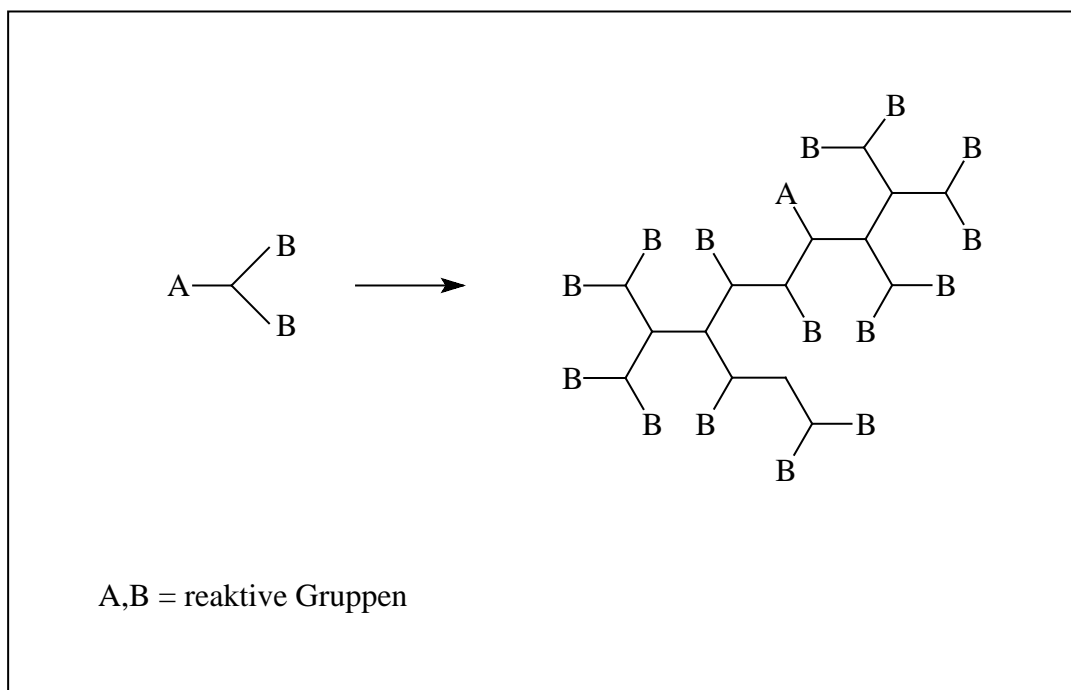


Abb. 1.5. Schematische Darstellung der One-Step-Synthese

Der Überschuß einer funktionellen Gruppe im Monomeren führt zu hochverzweigten Polymeren, die aber nicht vernetzt sind.

Der Großteil der hyperbranched Polymere wird durch Kondensations-Methoden hergestellt, es kommen jedoch auch Polymerisations-Techniken zum Einsatz^{16,80-83}.

Für den unregelmäßigen Aufbau der hyperbranched Polymere sind sterische Gründe und der statistische Charakter der Kupplungsreaktionen verantwortlich. Um ein Maß für das Auftreten von Verzweigungsdefekten zu haben, wurde für aus AB_2 -Monomeren aufgebaute Polymere von Frechet et al¹⁰ der *Verzweigungsgrad* (DB) wie folgt definiert:

$$DB = \frac{I_T + I_B}{I_T + I_B + I_L}$$

I_T : Zahl der terminalen Monomereinheiten

I_B : Zahl der verzweigten Monomereinheiten

I_L : Zahl der linearen Monomereinheiten

Experimentelle Daten über das Auftreten und die Zahl der drei unterschiedlichen Monomereinheiten kann man in günstigen Fällen aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen erhalten. So findet man beispielsweise in aromatischen hyperbranched Polymeren, die ausgehend von AB_2 -Monomeren synthetisiert werden, die in der folgenden Abbildung dargestellten Monomereinheiten. Anhand der 1H -NMR-Signalintensitäten der aromatischen Protonen von terminalen, linearen und verzweigten Einheiten läßt sich der Verzweigungsgrad mit der obigen Formel errechnen.

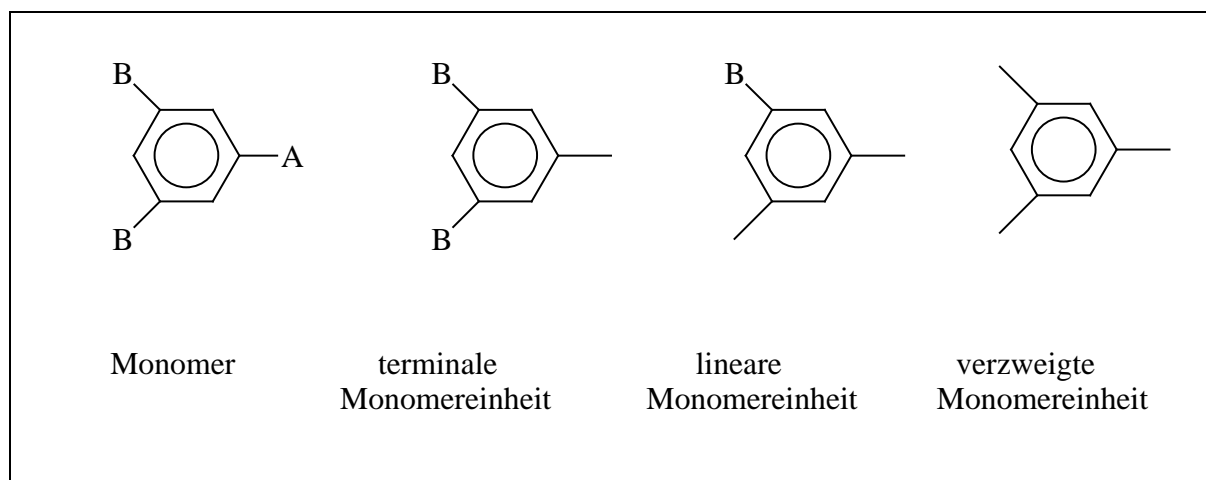


Abb. 1.6. Monomereinheiten in aromatischen hyperbranched Polymeren

Aufgrund der unselektiven Reaktionsbedingungen liegt der Verzweigungsgrad deutlich unter 100%, üblicherweise im Bereich von 40 - 80 %^{10,14,21,23,24,33,34,37,59,62,69)}.

Kürzlich zeigten Frey et al., daß die Berechnungsformel von Frechet nur für hohe Molekulargewichte gilt und stellten eine Formel auf, die generell für AB_x -Monomere angewandt werden kann^{84,85)}. Hierbei wird der Verzweigungsgrad durch den Quotienten der Anzahl der Wachstumsrichtungen D und der maximal möglichen Anzahl der Wachstumsrichtungen D_{max} dargestellt:

$$DB = \frac{D}{D_{max}}$$

Frey zeigte aufgrund statistischer Überlegungen, daß der wahrscheinlichste Wert für den Verzweigungsgrad bei AB₂-Polykondensaten genau 0,5 ist, sofern alle funktionellen Gruppen B während der Reaktion identische Reaktivitäten aufweisen. Allgemein berechnet sich der der wahrscheinlichste Verzweigungsgrad für AB_x-Polymere nach der Beziehung:

$$\overline{DB} = \left(\frac{x-1}{x} \right)^{x-1}$$

1.2.3. Hyperbranched Polymere in der Anwendung

Während die klassischen Massenkunststoffe, wie Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol, die für Folien, Verpackungen und z.B. Haushaltsgeräte eingesetzt werden, in ihrer Anwendung eingeschränkt sind, läßt sich durch die Entwicklung von speziellen Polymeren das erforderliche Eigenschaftsprofil eines polymeren Werkstoffes auf eine bestimmte Anwendung zuschneiden.

Hochverzweigte Polymere stellen in diesem Zusammenhang angesichts ihrer interessanten strukturellen und physikalischen Merkmale einen attraktiven Zugang zu maßgeschneiderten Materialien mit spezifizierten Eigenschaften dar.

Die Anwendungsmöglichkeiten von Dendrimeren beziehen sich im wesentlichen auf die gute Struktur- und Größenkontrolle sowie auf die hohe, gezielt steuerbare Funktionalität. Sie werden unter anderem diskutiert als Polymerstandards für globuläre Strukturen, als Trägermaterialien für eine Reihe von Pharmazeutika, Farbstoffen, Insektiziden und Herbiziden sowie als Kontrastmittel für diagnostische Anwendungen, allerdings ist eine tatsächliche kommerzielle Verwendung realistisch nur in Bereichen, wo nur sehr kleine Mengen benötigt werden (z.B. Katalyse) oder wo die Kosten von untergeordneter Bedeutung sind (z.B. medizinische Anwendungen).

Der Einsatz von hyperbranched Polymeren wird eher in Bereichen gesehen, die größere Mengen verarbeiten und weniger Wert auf genaue Strukturkontrolle legen.

So ist der Einsatz als Additiv oder Komponente in Polymer-Blends und Kompositen denkbar. Die Kombination mit anderen Polymeren könnte die rheologischen und mechanischen Eigenschaften modifizieren oder die Kompatibilität zweier linearer Komponenten verbessern.

In Blendversuchen konnte demonstriert werden, daß hyperbranched Polykondensate mit linearen Polymeren homogene Blends bilden und deren Charakteristika entscheidend beeinflussen können.

Beispielsweise wurden aus den von Kim et al. synthetisierten Polyphenylenen (s. 1.2.1.) Blends mit Polystyrol und PVC hergestellt, um ihre Auswirkung auf deren Eigenschaften zu untersuchen^{9,69,71}. Im Falle von Polystyrol wurde dabei eine erhebliche Reduktion der Schmelzviskosität sowie eine Verbesserung der thermischen Stabilität festgestellt. Im Gegensatz dazu waren bei PVC keine merklichen Effekte festzustellen, was darauf hindeutet, daß die

Kompatibilität eines Polymers mit dem hyperbranched Polymeren eine wichtige Grundvoraussetzung ist.

Voit und Turner untersuchten das Blend-Verhalten von aromatischen hyperbranched Polyestern ausgehend von 3,5-Dihydroxybenzoesäure⁴³⁾. Sie stellten fest, daß unmodifizierte hyperbranched Polyester mit linearem Polycarbonat zwar nicht mischbar sind, aber die Zugfestigkeit des Materials stark verbessern und somit als verstärkende Füllstoffe eingesetzt werden können.

Weiterhin stellte sich heraus, daß hyperbranched Polyester, die Hydroxy-Endgruppen aufweisen, mit einigen aliphatischen und aromatischen Polyestern (z.B. Polybutylenadipat) und Polyamiden (z.B. Nylon 6, Trogamid T) homogene Blends bilden. Starke Wechselwirkungen ausgehend von Wasserstoff-Brückenbindungen scheinen hierbei der Grund für die Kompatibilität zu sein, da hyperbranched Polymere mit Acetoxy-Endgruppen weit weniger Mischbarkeit zeigten.

Weitere vorstellbare Anwendungen, vor deren Hintergrund auf dem Gebiet der hyperbranched Polymere Forschung betrieben wird, umfassen unter anderen polymere Harze und Beschichtungen³²⁾, Nichtlineare Optik^{46,47,52)}, elektrisch leitfähige Polymere⁵⁴⁾ und LEDs⁸⁶⁾.

Gleichwohl sind noch weitere umfangreiche Studien erforderlich, bevor alle potentiellen Anwendungsgebiete erkannt sind. Dabei ist es von Interesse, die Bandbreite der hyperbranched Polymere durch Synthese und Kondensation neuer Monomere, Copolykondensationen, Funktionalisierungen, etc. zu erweitern, wozu auch diese Dissertation beitragen soll.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung und Untersuchung neuer hyperbranched Polymere, die in der Hauptkette Amid-, Ester- und Imid-Struktureinheiten aufweisen. In den folgenden Kapiteln werden daher einige allgemeine Aspekte zu den Eigenschaften und zur Synthese von Polyamiden, Polyestern und Polyimiden vorgestellt.

1.3. Polyamide

1.3.1. Allgemeines

Polyamide sind hochmolekulare Stoffe, die in der Hauptkette die Amidgruppe (Peptidgruppe) –NH–CO– enthalten. Natürlich vorkommende Polyamide sind die Peptide, Polypeptide und Proteine, zum Beispiel Eiweiß, Wolle oder Seide. Die synthetischen Polyamide sind im allgemeinen thermoplastische, kettenförmige Polymere, von denen einige Vertreter große technische Bedeutung als Synthefasern oder Werkstoffe erlangt haben.

Der Beginn der synthetischen Polyamid-Chemie datiert zurück auf das Jahr 1862, als C. Harbort unter Einwirkung von Chlorwasserstoff auf 3-Aminobenzoesäure bei 200°C ein unlösliches und unschmelzbares Pulver, Poly(1,3-benzamid), erhielt⁸⁷⁾. Das erste technisch brauchbare Polyamid, Poly(hexamethylenadipamid) oder Nylon-6,6 (Abb. 1.6.), wurde in den 30er Jahren von W.H. Carothers ausgehend von Hexamethyldiamin und Adipinsäure synthetisiert und 1938 für die Firma DuPont patentiert⁸⁸⁾.

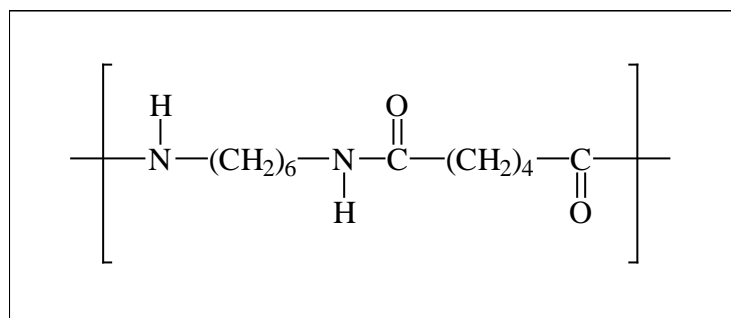


Abb 1.7. Strukturformel von Nylon-6,6

Die aus diesem Material gewonnenen Fasern wurden anfänglich für Damenstrümpfe verwendet. Da diese im Gegensatz zu den echten Seidenstrümpfen weitgehend laufmaschenfrei waren, wurde als Markenname zunächst "Norun" gewählt, woraus über "Nuron" und "Niron" schließlich "Nylon[®]" wurde.

Wenig später gelang W. Schlack bei der IG Farbenindustrie die Polymerisation von ϵ -Caprolactam in Gegenwart von ϵ -Capronsäure⁸⁹⁾, die den Weg bereitete für die Produktion von hochmolekularem Poly(ϵ -caprolactam) oder Nylon-6, dessen Fasern den Namen "Perlon[®]" tragen.

Ausgehend von diesen beiden Polyamiden wurde noch eine Vielzahl anderer aliphatischer Polyamide synthetisiert. Beispielsweise wurde in Frankreich eine neuere Polyamid-Faser unter dem Namen "Rilsan" entwickelt, deren Ausgangsstoff Undecylensäure aus Ricinusöl gewonnen wird. Nach Überführung in 11-Aminoundecansäure liefert deren Polykondensation eine Polyamid-Faser, Nylon-11, von hoher Qualität.

Einleitung

Die Amidgruppen der linearen synthetischen Polyamide bilden wie die Polypeptide Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen den Polyamid-Ketten. Dies hat eine hohe Abriebfestigkeit und einen hohen Schmelzpunkt (im allgemeinen 200 - 300°C) zur Folge.

Weiterhin ist bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt ein großer Teil der Wasserstoffbrücken-Bindungen noch intakt, so daß diese "physikalischen Vernetzungen" eine hohe Viskosität von Polyamid-Schmelzen bewirkt.

Die am häufigsten verwendeten aliphatischen Polyamid-Typen, d.h. vor allem Nylon-6 und Nylon-6,6, sind im festen Zustand teilkristallin und haben Kristallisationsgrade von 30 - 60 %. Sie finden unter anderem Anwendung als Gewebe im Wander- und Sportbereich, als Teppichfaser und als Material für Zahnräder.

Enthalten Polyamide mindestens einen aromatischen Baustein pro Strukturelement, werden diese auch als Polyaramide bezeichnet. Ein bekanntes vollaromatisches Polyamid ist Poly(phenylen-terephthalamid) (Kevlar[®] von DuPont, Twaron[®] von AKZO) (Abb. 1.8.), ein flüssigkristallines Polymer, das aus seiner lyotropen Schwefelsäurelösung verarbeitet und als hochzugfeste Faser eingesetzt wird.

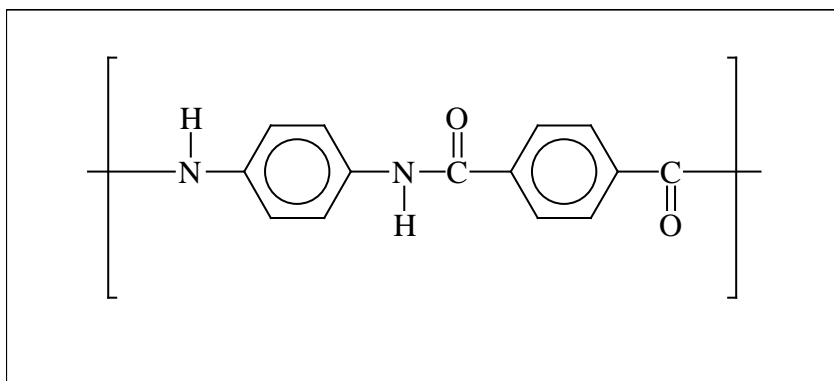


Abb. 1.8. Strukturformel von Kevlar[®]/Twaron[®]

Neben Kevlar[®] haben sich eine Anzahl von Polyaramiden als hochtemperaturbeständige Werkstoffe etabliert, so etwa die Faser NOMEX[®] (Abb. 1.9.), die von DuPont seit 1966 kommerziell angeboten wird. Die Reißfestigkeit und Zähigkeit dieser Faser unterscheidet sich kaum von aliphatischen Fasern wie Nylon, bei hohen Temperaturen zeigen sie jedoch erheblich bessere mechanische Eigenschaften.

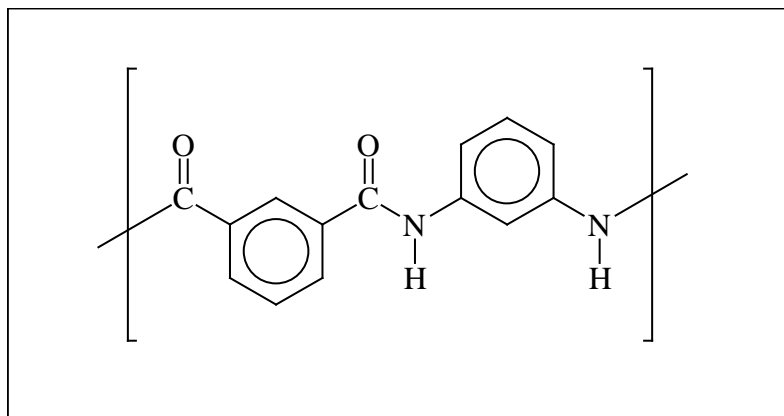


Abb. 1.9. Strukturformel von NOMEX[®]

1.3.2. Synthese von Polyamiden

Die klassischen Methoden zur Darstellung von Polyamiden sind die ringöffnende Polymerisation von Lactamen, thermische Polykondensationen und seit 1957 die Grenzflächen- und Lösungspolykondensationen.

Ringöffnende Polymerisation

Die ringöffnende Polymerisation von Lactamen (Abb. 1.10.) kann hydrolytisch, anionisch und kationisch durchgeführt werden⁹⁰. Prinzipiell ist die Polymerisation jedes verfügbaren, einer aliphatischen oder alicyclischen ω -Aminosäuren entsprechenden Lactams möglich, jedoch gelingt die Polymerisation nicht in allen Fällen. Technischen Einsatz findet diese Methode bei der Synthese von Nylon-6, Nylon-11 und Nylon-12.

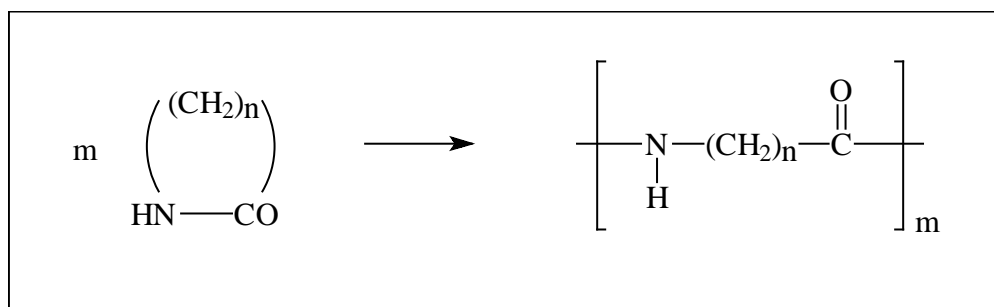


Abb. 1.10. Ringöffnende Lactam-Polymerisation

Darüberhinaus lassen sich auch N-Carboxy-aminosäureanhydride (NCA) kationisch oder anionisch unter Kohlendioxid-Abspaltung zu Polyamiden mit hohem Molekulargewicht polymerisieren. Da sich die NCAs aus den verschiedenen α -Aminosäuren herstellen lassen, wird dieser Polymerisations-Typ zum Beispiel zum Aufbau von Protein-Modellsubstanzen benutzt.

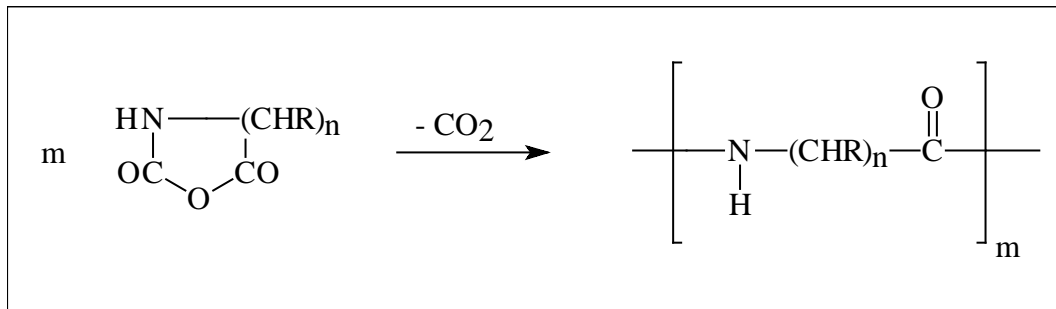


Abb. 1.11. Ringöffnende NCA-Polymerisation

Polykondensationen

Die Polykondensation von geeigneten bifunktionellen Monomeren ist die wichtigste Methode in der synthetischen Polyamid-Chemie.

Grundsätzlich werden die Kondensation von Aminocarbonsäuren (A-System) und die Kondensation von Dicarbonsäuren mit Diaminen (A-B-System) unterschieden:

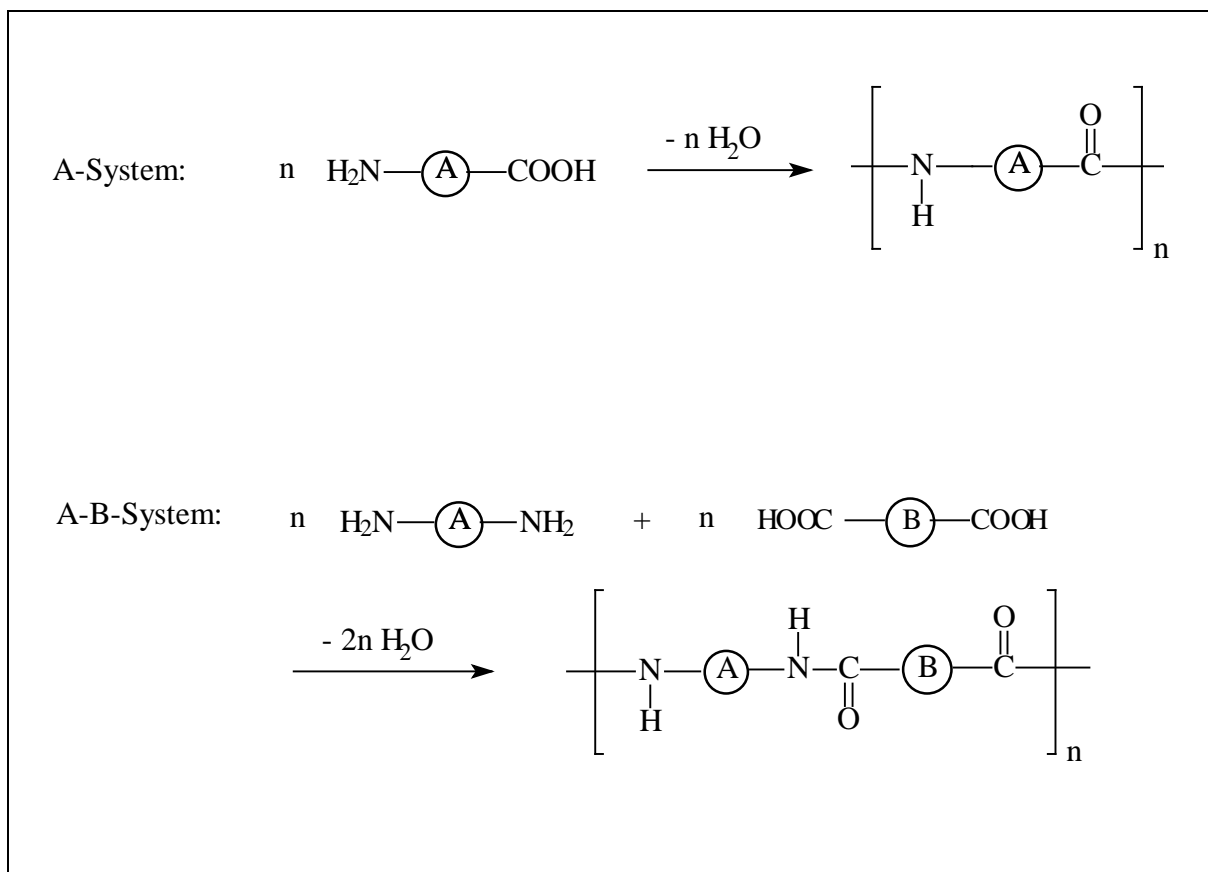


Abb 1.12. Polykondensation zur Darstellung von Polyamiden

Bei Anwendung der zweiten Methode ist die exakte Einhaltung der Stöchiometrie erforderlich, um hohe Molekulargewichte zu erzielen. Dieses Problem entfällt bei der Verwendung von A-B-Monomeren.

Schmelzpolykondensation

Die Umsetzung der Monomere in ihrer Schmelze ist das älteste und einfachste Polykondensations-Verfahren. Die Wärme liefert dabei die Aktivierungsenergie für die Kondensation, Bindungsenthalpien und Verdampfungswärme des abspaltenden Kondensations-Nebenprodukts. Andererseits sind die hohen Temperaturen aber auch verantwortlich für Rückreaktion (Hydrolyse), Nebenreaktionen (thermische und oxidative Zersetzung) und thermodynamisch ungünstige Bedingungen, die zum Beispiel Monomer-Cyclisierungen zur Folge haben können.

Diese Effekte können kleiner gehalten werden, wenn man derivatisierte Monomere zur Polyamid-Synthese einsetzt, deren Schmelzpunkte unter denen der "freien" Monomere liegen.

Bei der "Acetamid-Methode" werden beispielsweise Monomere mit acetylierten Amino-Funktionen eingesetzt, die sich durch Umamidierung unter Essigsäure-Abspaltung zu Polyamiden umsetzen, die allerdings keine sonderlich hohen Molekulargewichte aufweisen:

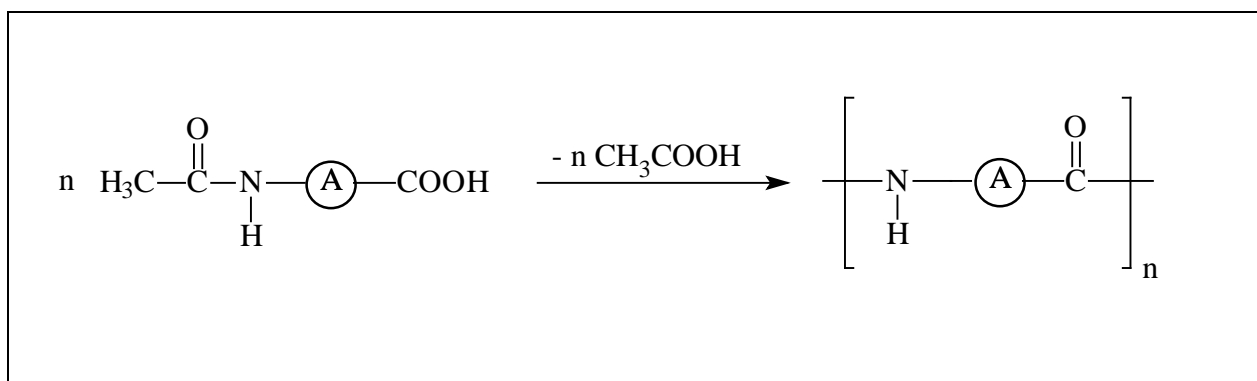


Abb 1.13. Acetamid-Methode zur Synthese von Polyamiden

Lösungspolykondensationen

Polykondensationen in Lösung bieten den Vorteil, daß sie unter milderen Bedingungen durchgeführt werden können und damit die oben angeführten Nachteile leichter umgehen.

Geeignet sind hochsiedende, inerte, polare Lösungsmittel, in denen die entstehenden Polyamide hinreichend löslich sind, zum Beispiel DMF, NMP, m-Kresol oder Trichlorbenzol. Als nachteilig kann sich das Verbleiben des Kondensations-Nebenproduktes in der Lösung erweisen, was sich negativ auf den Polymerisationsgrad auswirkt.

Die Lösungspolykondensation ist die Standard-Methode zur Kondensation von aromatischen Polyamid-Monomeren, die gemeinhin wegen zu hoher erforderlicher Temperaturen nicht in der Schmelze kondensiert werden. Setzt man dabei aktivierte Monomere ein, kann die Polykondensation gegebenenfalls bei schonenderen Temperaturen durchgeführt und Polyamide mit hohem Molekulargewicht gewonnen werden. Auf diese Weise können zum Beispiel Diamine und Dicarbonsäuredichloride in NMP, das als Lösungsmittel und Chlorwasserstoff-Akzeptor fungiert, polykondensiert werden.

1.4. Polyester

1.4.1. Allgemeines

Polyester enthalten in der Hauptkette die namensgebende Esterbindung $-\text{CO}-\text{O}-$.

Obwohl natürliche Polyester schon seit über 170 Jahren bekannt sind und beispielsweise in Form von Glycerinphthalat im Ersten Weltkrieg als Imprägniermittel Verwendung fanden, begann die systematische Erforschung jedoch erst 1925 als Folge der Entwicklung der fundamentalen Theorie für Polykondensations-Prozesse durch Carothers und Kienle⁹¹⁾. In den dreißiger Jahren wurden Polymere aus funktionalisierten Maleinsäureanhydriden und Glykolen synthetisiert. Seit den vierziger Jahren wurden ungesättigte Polyester hergestellt, die mit Vinylmonomeren vernetzt werden konnten.

In diesen Zeitraum fiel auch die Entdeckung der Polyester der Terephthalsäure mit ihren film- und faserbildenden Eigenschaften durch Whinfield und Dickson^{92,93)} und damit die Geburtsstunde der Massenkunststoffe Polyethylenterephthalat PET (Abb. 1.14.) und Polybutylenterephthalat PBT. Die Produktion von PET, der heute meistproduzierten Synthefaser, lief 1947 bei der britischen ICI an.

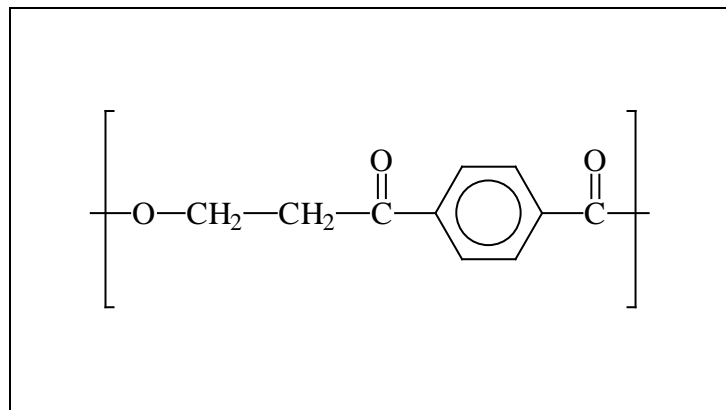


Abb. 1.14. Strukturformel von PET

Polycarbonate (Polyester der Kohlensäure mit Dialkoholen) basierend auf Bisphenol A wurden 1953 von H. Schnell bei der Bayer AG erfunden. Sie zeichnen sich durch hervorragende Schlagzähigkeit und Dimensionstabilität aus und werden daher hauptsächlich für masshaltige Spritzgußartikel (z. B. CDs) und Isolierfolien eingesetzt.

Hochschmelzende vollaromatische Polyester können aufgrund ihrer hohen Thermostabilität und Fähigkeit zur Bildung flüssigkristalliner Schmelzen als Hochleistungskunststoffe genutzt werden. Industriell werden z.B. die Polyester Vectra[®] (Abb. 1.15.) und Xydar[®] hergestellt.

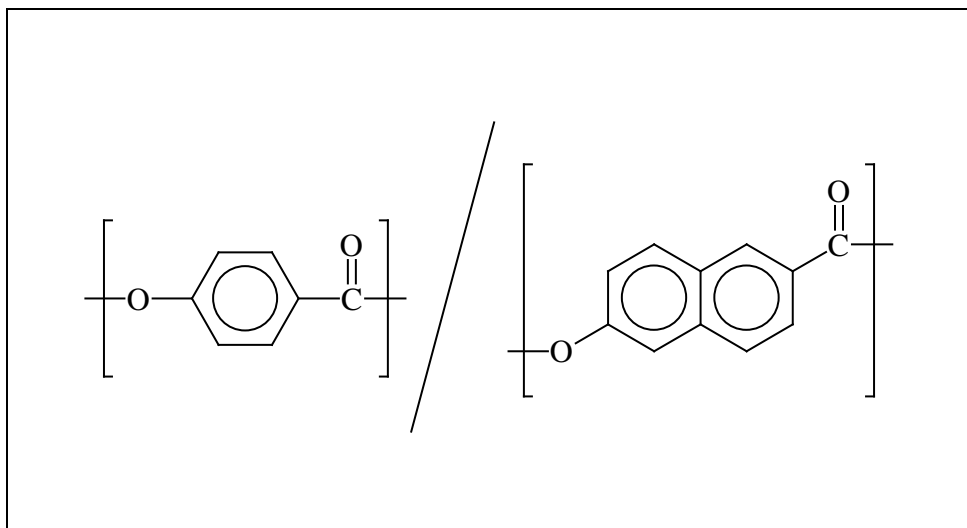


Abb. 1.15. Formelle Strukturformel von Vectra[®]

Aliphatische Polyester, synthetisiert aus Glycoliden, Lactiden und bestimmten Lactonen, sind wegen ihrer biologischen Abbaubarkeit und nicht toxischen Wirkung von Interesse für medizinische Anwendungen. Auf dieses Thema wird näher in Abschnitt 1.6. eingegangen.

1.4.2. Synthese von Polyestern

Polyester können nach vielen verschiedenen Methoden hergestellt werden. Hierzu zählen die ringöffnende Polymerisation von Lactonen, die direkte azeotrope Veresterung, diverse Umesterungsmethoden sowie die Umsetzung von Säurechloriden mit Hydroxykomponenten.

Das geeignete Synthesekonzept richtet sich nach der Natur der eingesetzten Monomere und danach, ob die Reaktionsführung in Lösung oder in der Schmelze erfolgen soll.

Einige Methoden zur Darstellung von Polyestern seien im folgenden erwähnt:

Ringöffnende Polymerisation

Die ringöffnende Polymerisation von Lactonen und Diester-Lactonen stellt eine zweckmäßige Methode zur Darstellung rein aliphatischer Polyester dar und ist hierfür von besonderer Relevanz, da die Synthese dieser Polymere mit anderen Methoden Schwierigkeiten bereiten kann.

Lactone sind polare Verbindungen, die sowohl nukleophile als auch elektrophile Zentren aufweisen. Infolgedessen können Polyester mit vielfältigen Eigenschaften via ringöffnender Polymerisation hergestellt werden, die anionisch, kationisch und durch Komplexverbindungen, aber auch mittels energiereicher Strahlung initiiert werden kann.

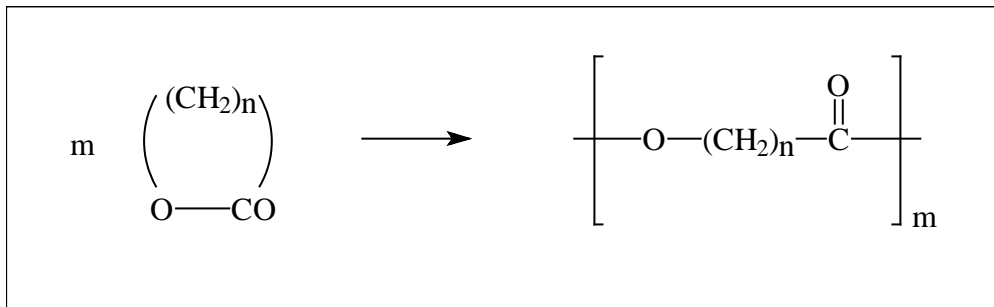


Abb. 1.16. Ringöffnende Lacton-Polymerisation

Azeotrope Veresterung

Die Bildung eines Esters durch Umsetzung eines Alkohols mit einer Carbonsäure kann als die klassische Veresterungsreaktion angesehen werden. Zur Darstellung von Polyestern ist die Reaktion jedoch weniger geeignet. Zum einen muß das Reaktionswasser durch azeotrope Destillation entfernt werden, zum anderen liegt das Reaktionsgleichgewicht für aromatische Diole meist auf Eduktseite, so daß in der Regel nur aliphatische Alkohole umgesetzt werden können. Ferner wird die Anwendung dieser Methode durch Löslichkeitsprobleme der Mono- und Polymere in den verwendeten Lösungsmitteln beschränkt. Die azeotrope Veresterung wird dementsprechend nur bei dem Umsatz aliphatischer Diole mit aromatischen Dicarbonsäuren genutzt, etwa bei der Darstellung von PET aus Diethylenglykol und Terephthalsäure.

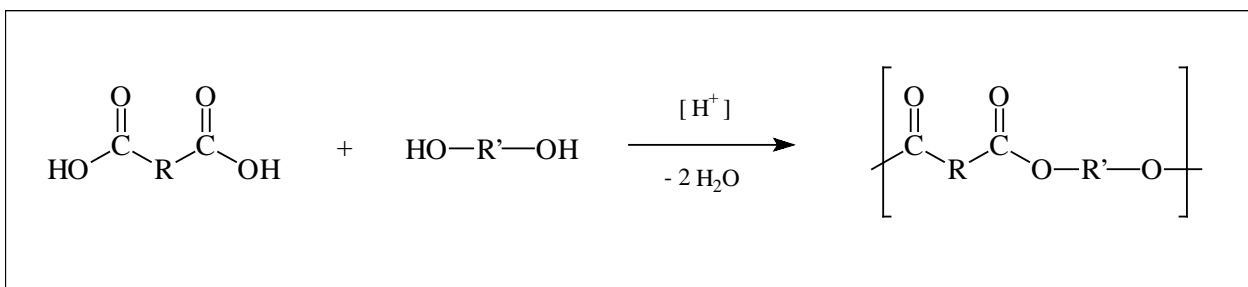


Abb. 1.17. Polyester-Synthese durch azeotrope Veresterung von Dicarbonsäuren mit aliphatischen Diolen

Alkoholytische Umesterung

Diese Methode findet bei der Produktion der Massenkunststoffe PET und PBT großtechnische Anwendung. Die Reaktion läuft in der Schmelze unter Zusatz von Umesterungskatalysatoren ab und bietet zwei Vorteile: Die eingesetzten Carbonsäureester sind leichter zu reinigen als die Carbonsäuren und es entstehen nur wenige problematische Nebenprodukte. Es muß jedoch bei der Verwendung aliphatischer Diole deren Flüchtigkeit berücksichtigt werden.

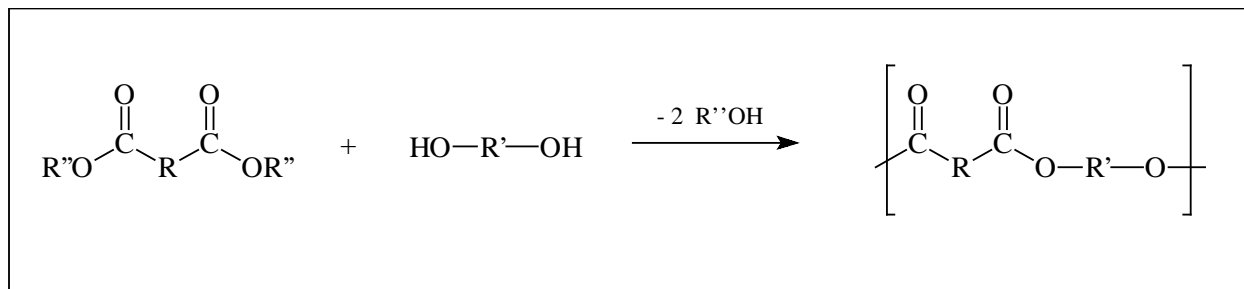


Abb. 1.18. Polyester-Synthese durch Umesterung von Carbonsäureestern mit Diolen

Acylierung / HCl-Methode

Bei dieser Methode wird die Säurekomponente als Säurechlorid mit der freien Hydroxykomponente unter Abspaltung von Chlorwasserstoff kondensiert.

Die Reaktion wird in Lösung, in der Schmelze, aber auch als Interface-Prozeß durchgeführt. Der freiwerdende Chlorwasserstoff wird durch Zusatz von Basen abgefangen oder bei hohen Reaktionstemperaturen ausgetrieben.

Acetat- und Silylacetat-Methode

Bei der Acetat-Methode und Silylacetat-Methode handelt es sich um Umesterungsmethoden, die auch in industriellen Prozessen Anwendung finden, aber nur für Monomere mit phenolischen Hydroxy-Gruppen geeignet ist und nicht für aliphatische Diole und Hydroxysäuren. Da hierbei das Kondensations-Nebenprodukt Essigsäure ist, kann es zu sauer katalysierten Nebenreaktionen wie Fries-Umlagerung oder Anhydrid-Bildung kommen.

Bei der von Kricheldorf entwickelten Silylacetat-Methode⁹⁴⁾ wird nicht die freie Carbonsäure sondern ihr Trimethylsilylester eingesetzt, so daß als Fragment leichtflüchtiges Trimethylsilylacetat abgespalten wird. Diese Strategie bietet den Vorteil der leichteren destillativen Reinigung der Monomere und der Vermeidung von sauren Protonen bei der Polykondensation, wird aber wegen der höheren Kosten für die Monomer-Synthese in der Technik nicht angewandt.

In der folgenden Abbildung ist als Beispiel für die Acetat- und Silylacetat-Methode die Darstellung des Polyesters der 4-Hydroxybenzoesäure dargestellt:

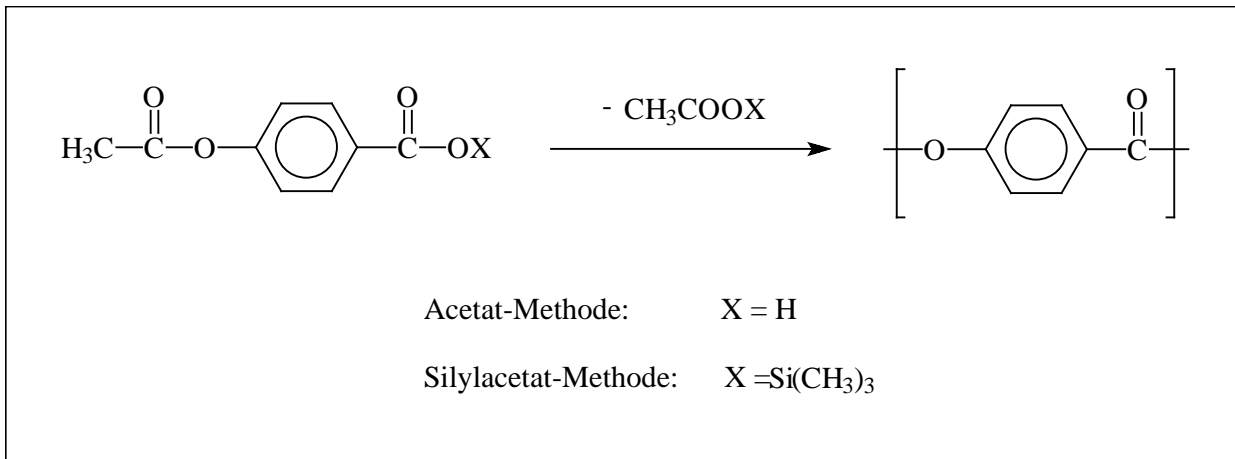


Abb 1.19. Acetat- und Silylacetat-Methode zur Darstellung von Polyestern

Silyl-Methode

Die Silyl-Methode, die eine Abwandlung der HCl-Methode darstellt, wurde ebenfalls von Krichel-dorf entwickelt¹¹⁾. In diesen Fall wird der Trimethylsilylether anstelle der freien Hydroxy-Komponente eingesetzt, wodurch Trimethylsilylchlorid als Beiprodukt abgespalten wird. Wie bei der Silylacetat-Methode erleichtert die Verwendung der Silylverbindungen die Reinigung der Monomere, vermeidet säurekatalysierte Nebenreaktionen und erlaubt den Einsatz säureempfindlicher Monomere, wird aber ebenso in der Technik aus Kostengründen nicht verwendet.

1.5. Polyimide

1.5.1. Allgemeines

Polyimide sind Polymere mit der Imidgruppe $-\text{CO}-\text{NR}-\text{CO}-$ als wesentliche Struktureinheit in der Hauptgruppe. Die Imidgruppen können als lineare oder cyclische Einheiten vorliegen, allerdings sind vom praktischen Standpunkt nur cyclische Polyimide von Interesse.

Die früheste Erwähnung fand diese Polymerklasse am Anfang dieses Jahrhunderts durch Bogart et al.⁹⁵⁾, die durch Erhitzung von 4-Aminophthalsäureanhydrid das erste Polyimid synthetisierten. 1955 patentierten Edwards und Robinson die Herstellung von Polyimiden aus Pyromellitsäure und aliphatischen Diaminen⁹⁶⁾:

Durch die explosionsartige Entwicklung in der Weltraumforschung in den sechziger Jahren und der damit verbundenen intensiven Suche nach hitzebeständigen Kunststoffen rückten die Polyimide zunehmend in den Blickpunkt. Polyimide zeigen ein sehr ausgewogenes Eigenschafts-Verarbeitbarkeitsverhältnis und wurden daher immer weiter entwickelt. Neben ihrer Hitzebeständigkeit zeichnen sie sich durch hervorragende mechanische und elektrische Eigenschaften aus.

Die kommerziell genutzten Polyimide werden als Fasern, Folien und Formkörper im Maschinenbau (Ventile, Lager, Dichtungen, Membranen) und in der Elektrotechnik (Spulenkörper, Lacke, Isolierungen) angewandt. Das von DuPont produzierte Kapton[®] (Abb.1.20.), ein thermostabiles, nicht entflammendes Polyetherimid, das über einen weiten Temperaturbereich (-260°C bis $+400^{\circ}\text{C}$) verwendet werden kann, ist beispielsweise als Isolationsmaterial in der Elektro- und Elektronik-industrie geeignet. In der Flugzeug- und Raumfahrttechnik werden Polyimide vor allem als Harze für faserverstärkte Kunststoffteile eingesetzt.

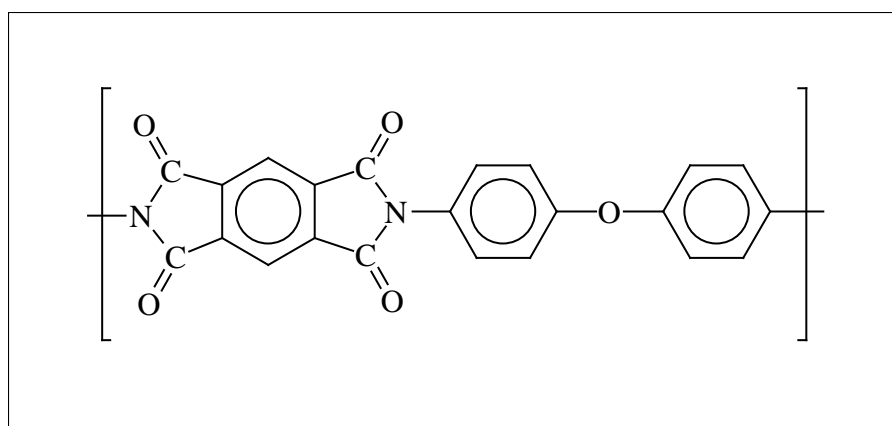


Abb. 1.20. Strukturformel von Kapton[®]

1.5.2. Synthese von Polyimiden

Viele Polyimide sind unlöslich und unschmelzbar, so daß eine direkte Herstellung und Verarbeitung dieser Materialien nicht möglich ist. Daher ist die gängige Variante zur Darstellung von Polyimiden ein Zweistufen-Prozeß, bei dem Tetracarbonsäureanhydride, -diester oder -chloride mit Diaminen in aprotischen, polaren Lösungsmitteln wie DMF oder NMP umgesetzt werden:

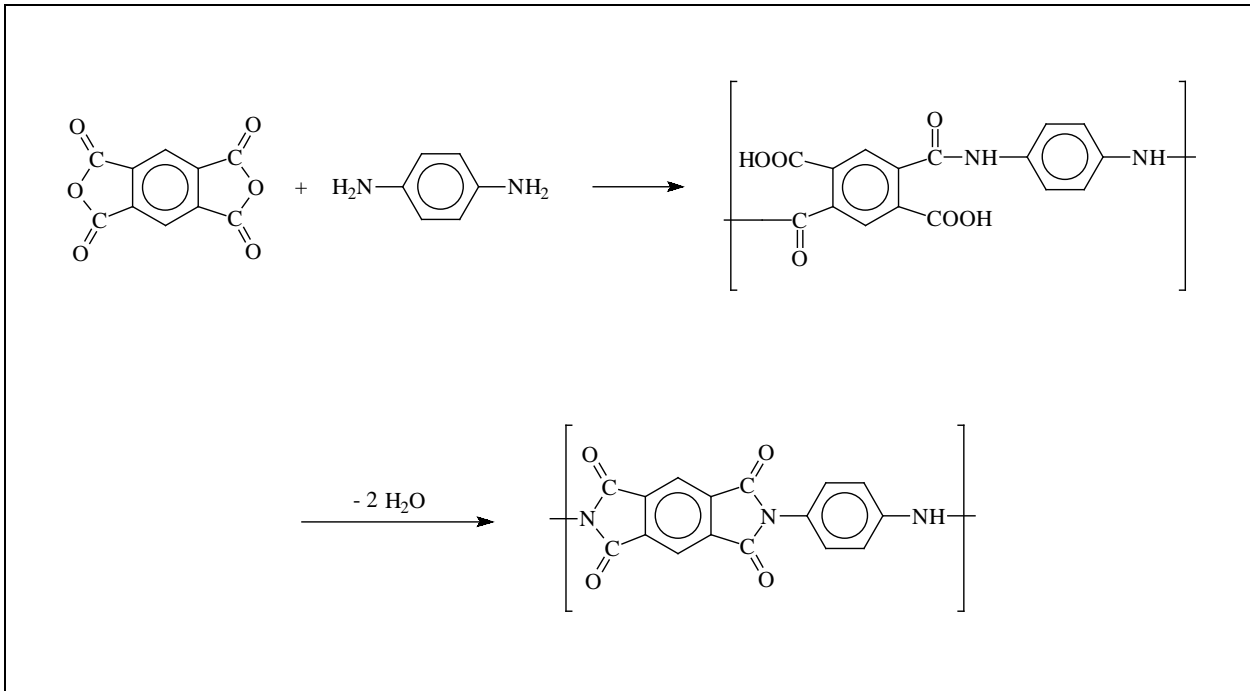


Abb. 1.21. Beispiel für die Synthese eines aromatischen Polyimids aus einem Tetracarbonsäureanhydrid und einem Diamin im Zweistufen-Prozeß

Die im ersten Schritt entstehenden Polyamidsäuren sind löslich und können zu Filmen und Fasern verarbeitet werden. Einige dieser Polyamidsäuren sind als konzentrierte Lösungen kommerziell erhältlich (z.B. Pyralin[®] von DuPont und Skybond 700[®] von Monsanto). Im zweiten Schritt erfolgt die thermische (Erhitzen bis zu 300°C) oder chemische (Zugabe von Dehydrationsmittel und Katalysator) Konversion zum Polyimid.

Sind die Monomere sterisch gehindert oder zu unreaktiv, um bei moderaten Temperaturen zu hochmolekularen Polymeren umgesetzt zu werden, kann eine direkte, einstufige Synthese in hochsiedenden Lösungsmitteln wie Chlorphenol oder Kresol zu besseren Ergebnissen führen. Die Cyclodehydratation erfolgt dabei in situ unter azeotroper Abdestillation des Reaktionswassers.

1.6. Bioabbaubare Polymere

Die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten polymerer Werkstoffe haben in den letzten Jahrzehnten zur Entwicklung eines großen Industrie- und Handelszweiges geführt, was aber infolge der anfallenden Entsorgung der verbrauchten Polymere auch zu einem dramatischen Anstieg des Müllbergs führte. Die Beseitigung dieser Kunststoffe erweist sich dabei als großes Problem, da Deponieflächen begrenzt sind und die Müllverbrennung auch aufgrund der festgestellten Zusammenhänge mit dem Treibhauseffekt sowie der geringen öffentlichen Akzeptanz unter Beschuß geraten ist. Eine Verringerung dieser Probleme ist nicht allein die Aufgabe des Recyclings, sondern kann auch durch den Einsatz biologisch abbaubarer Polymere in vielen Bereichen realisiert werden.

Als biologisch abbaubare Polymere bezeichnet man Makromoleküle, die nach ihrem Gebrauch in relativ kurzer Zeit bei Temperaturen unter 70°C, wie sie bei der Kompostierung erreicht werden, hydrolytisch, bakteriell oder enzymatisch gespalten werden. Idealerweise sollten die Abbauprodukte Wasser und Kohlendioxid sein, es sind jedoch auch ungiftige, natürlich vorkommende Substanzen tolerabel, insbesondere, wenn sie Bestandteil eines tierischen oder pflanzlichen Stoffwechsels sind.

Zu den biologisch abbaubaren Polymeren gehören neben natürlich vorkommenden Polymeren wie Polysacchariden und Proteinen eine Reihe synthetischer Polymere⁹⁷⁾, wie aliphatische Polyester (z.B. Polylactid, Polyglykolid, Poly(ϵ -caprolacton)) und Polycarbonate oder auch synthetische Polypeptide und Polydepsipeptide.

Aromatische Polymere sind in der Regel nicht biologisch abbaubar. Wegen der schon erwähnten Umweltproblematik werden jedoch große Anstrengungen unternommen, nicht nur neue biologisch abbaubare Polymere herzustellen, sondern auch schon vorhandene, nicht abbaubare Kunststoffe durch chemische Modifizierung oder Zusatz von Additiven biologisch abbaubar zu machen. Beispielsweise kann der Einbau von abbaubaren funktionellen Gruppen in die Hauptkette aromatischer Polymere eine Fragmentierung und somit zumindest einen teilweisen Abbau dieser Stoffe ermöglichen.

Biologisch abbaubare Polymere können mehreren Verwendungsmöglichkeiten zugeführt werden. Beispielsweise ist der Ersatz von bekannten Verpackungsmaterialien wie Polystyrol, Polyethylen oder Polypropylen, prinzipiell möglich, einer erfolgreichen Markteinführung stehen indessen die verglichen mit den Massenkunststoffen zur Zeit noch hohen Kosten entgegen. Potentielle Anwendungsmöglichkeiten liegen auch in der Landwirtschaft und Fischerei, so ist etwa die Verwendung biologisch abbaubarer Polymere als Pflanzencontainer, Abdeckfolien, Schläuche, Fangnetze etc. denkbar. Einsatz finden daher die bioabbaubaren Polymere zum größten Teil im Bereich der Medizin und Pharmazie, wo die reinen Materialkosten hinter dem Eigenschaftsprofil

der Polymere zurückstehen. Sie werden unter anderem als Nahtmaterial, resorbierbare Wundauflagen, Prothesen und Trägermaterialien für Medikamente (drug delivery systems) verwendet.

2. Problemstellung

Zielsetzung der vorliegenden Arbeit war die Synthese neuer hyperbranched Polykondensate verschiedener Substanzklassen. Im einzelnen sollten dabei folgende Themenbereiche bearbeitet werden:

Synthese und Charakterisierung neuer hyperbranched Polyesteramide

Im ersten Teil der Arbeit waren ausgehend von neuen aromatischen AB_x -Monomeren hyperbranched Polyesteramide zu synthetisieren und charakterisieren. Durch Copolykondensation mit verschiedenen Comonomeren sollte weiterhin die Verzweigungsdichte sowie der Anteil an Ester- und Amid-Funktionen und die daraus resultierenden Auswirkungen auf die Polymer-eigenschaften untersucht werden. Ein Teilaspekt betraf dabei die Darstellung von ausschließlich aus natürlich vorkommenden Monomeren aufgebauten hyperbranched Polyesteramiden.

Synthese und Charakterisierung neuer hyperbranched Polyesterimide und Polyamidimide

Die Motivation in diesem Teil der Dissertation war die erstmalige Synthese von hyperbranched Polyesterimiden und Polyamidimiden. In diesem Zusammenhang sollte durch Copolykondensation der Esteramid- und Amidimid-Monomere mit unterschiedlichen Comonomeren ein breites Spektrum von Struktur und Eigenschaften der hyperbranched Polymere erwirkt werden.

Synthese und Charakterisierung von hyperbranched Polyestern mit unterschiedlichen Endgruppen

Da hyperbranched Polymere eine Vielzahl von Endgruppen aufweisen, ist die Art dieser Endgruppen von entscheidender Bedeutung für die Eigenschaften der Polymere. In diesem Abschnitt sollte ausgehend von 3,5-Dihydroxybenzoesäure ein praktikabler Zugang zu unterschiedlich funktionalisierten hyperbranched Polyestern ausgearbeitet und die Charakteristika der dargestellten Polymere untersucht werden.

Synthese und Charakterisierung von hyperbranched Blockcopolyestern

Die Kombination des bioabbaubaren Polyesters Poly(ϵ -caprolacton) mit anderen Polymeren erlaubt eine breite Variation der Produkteigenschaften. Zielsetzung im letzten Teil der Arbeit war die erstmalige Synthese von Blockcopolymeren bestehend aus einem Poly(ϵ -caprolacton)-Block und einem hyperbranched Block. Durch gezielte Veränderung der jeweiligen Blocklängen sollte dabei das Eigenschaftsprofil der Copolymere variiert werden.

Folgende Untersuchungsmethoden kamen zur Anwendung:

- Schmelzpunktbestimmung
- Kapillarviskosimetrie
- ^1H -, ^{13}C - und ^{15}N -NMR-Spektroskopie
- Infrarot-Spektroskopie
- Elementaranalyse
- Differentialkallorimetrie
- Gelpermeationschromatographie

3. Hauptteil

3.1. Hyperbranched Polyesteramide ausgehend von 3,5-Dihydroxybenzoesäure und 3,5-Diaminobenzoessäure

3.1.1. Allgemeines

Hyperbranched Polyesteramide stellen eine interessante Polymerklasse dar, da ihre Synthese eine breite Variation von Struktur und Eigenschaft der Produkte ermöglicht. Einerseits lassen sich die Polymereigenschaften durch unterschiedliche Anteile an Ester- und Amid-Funktionen in der Hauptkette in Richtung der reinen Polyester oder Polyamide modulieren, andererseits erlaubt die gezielte Veränderung des Verzweigungsgrades eine Steuerung der Charakteristika der Polymere. Zu diesem Zweck kann beispielsweise ein multifunktionelles AB_x -Monomer mit difunktionellen, linearen AB-Monomeren oder auch mit anderen AB_x -Monomeren copolykondensiert werden.

Kricheldorf et al. sind die ersten und bislang einzigen, die auf dem Gebiet der hyperbranched Polyesteramide Ergebnisse veröffentlicht haben^{48,49}. Sie synthetisierten Polyesteramide ausgehend von den in Abb. 3.1. dargestellten Monomeren.

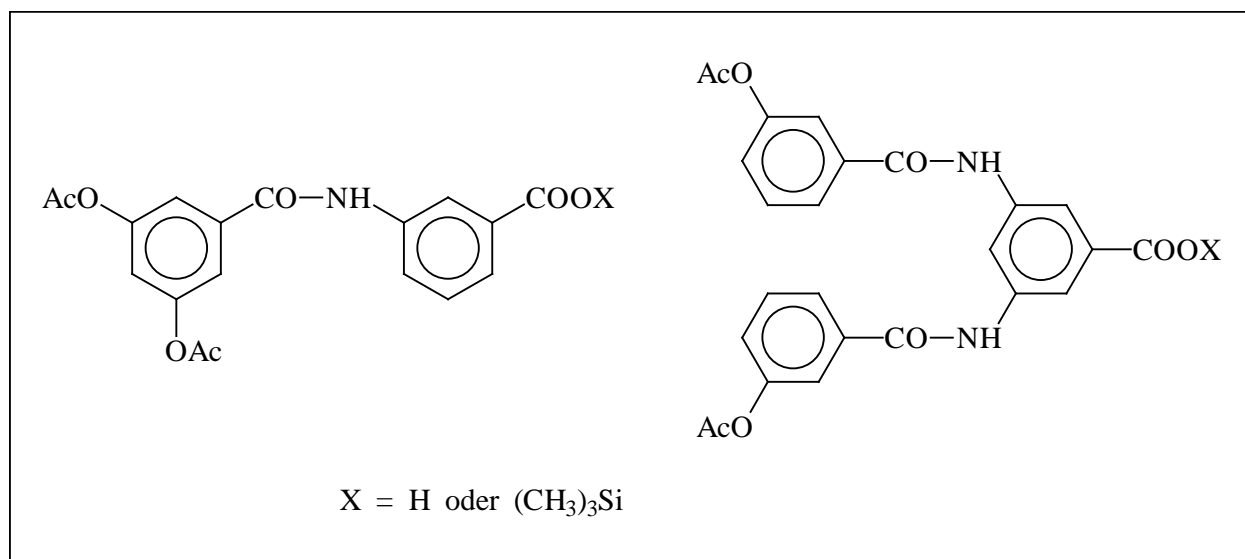


Abb. 3.1. Monomer für die Synthese von hyperbranched Polyesteramiden nach Kricheldorf

Dieser synthetische Ansatz soll im Rahmen dieser Arbeit durch die Synthese eines neuen pentafunktionellen Esteramid-Monomeren und dessen Homo- und Copolykondensation erweitert werden.

3.1.2. Synthese der Monomere

In Abb. 3.2. sind die zur Darstellung der hyperbranched Polyesteramide zu synthetisierenden Monomere abgebildet:

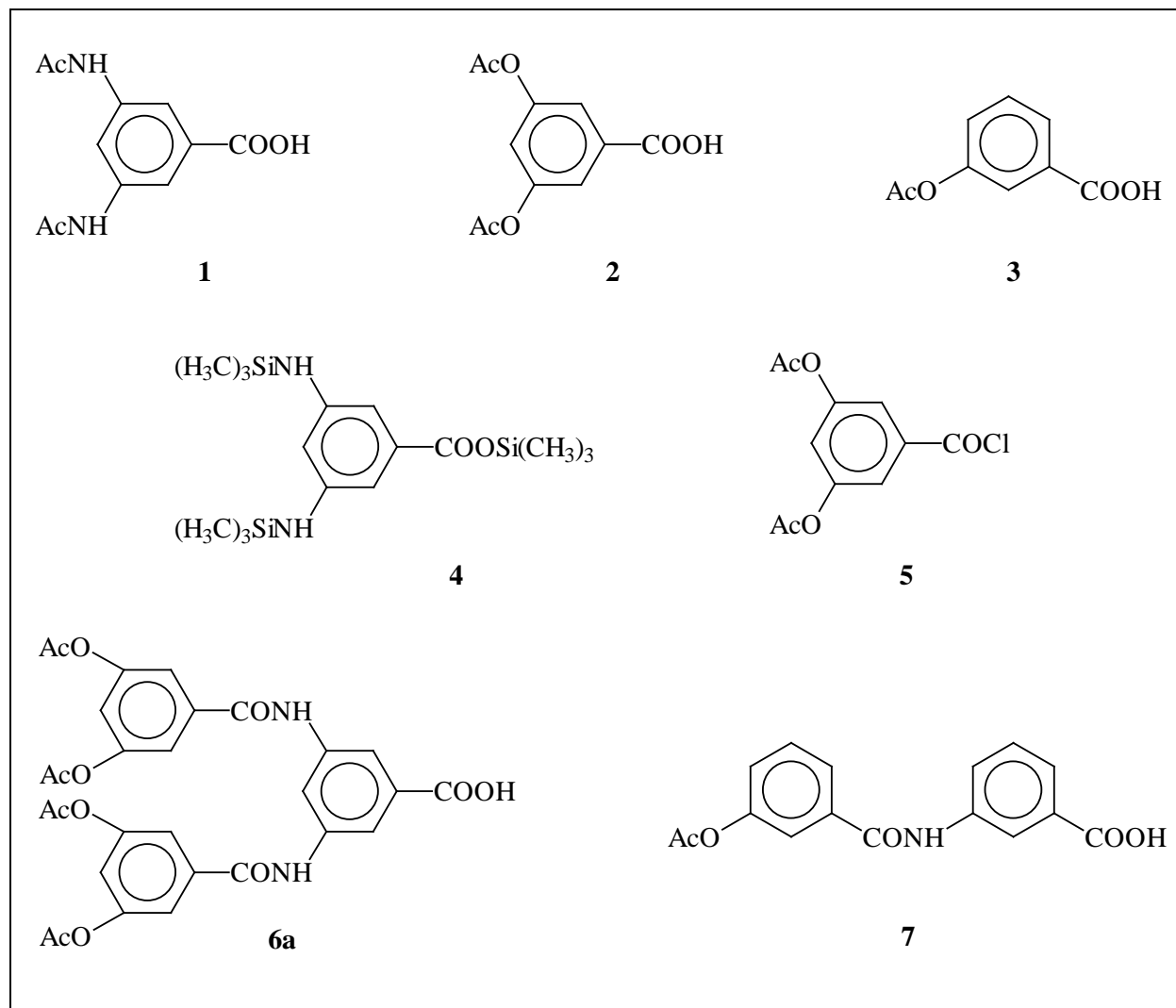


Abb. 3.2. Übersicht über die verwendeten Monomere

3,5-Bisacetamidobenzoessäure **1** wurde durch Umsetzung von 3,5-Diaminobenzoessäure mit zwei Äquivalenten Acetanhydrid in siedendem Eisessig hergestellt, die Acetylierung von 3,5-Dihydroxybenzoessäure und 3-Hydroxybenzoessäuren zu den Monomeren **2** und **3** erfolgte mit Acetanhydrid in siedendem Toluol unter Verwendung von Pyridin als Katalysator. Die ausgefallenen Produkte wurden abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

3,5-Bis(trimethylsilylamino)benzoessäuretrimethylsilylester **4** wurde durch Silylierung von 3,5-Diaminobenzoessäure mit Trimethylchlorsilan und Triethylamin in Toluol gewonnen und ist destillierbar.

3-Acetoxybenzoylchlorid **5** war durch Umsetzung von **3** mit Thionylchlorid und anschließender Vakuumdestillation zugänglich.

Das Dendron-Monomer 3,5-Bis(3',5'-bisacetoxybenzoyl)aminobenzoessäure **6a** wurde durch Acylierung von 3,5-Bis(trimethylsilylamino)benzoessäuretrimethylsilylester **4** mit 3,5-Bisacetoxybenzoylchlorid **5** hergestellt. Die Kupplung der beiden Ausgangsverbindungen erfolgte bei Raumtemperatur in Dioxan. Die Silyl-Gruppen von **4** führen dabei zum einen zu einer Erhöhung der Nukleophilie der Aminogruppe, zum anderen ist dadurch bei diesen Temperaturen die Carboxy-Gruppe vor Acylierung geschützt. Die nachfolgende Hydrolyse und Umkristallisation des Niederschlags aus THF führte zu dem erwünschten Produkt in 92%iger Ausbeute.

(3'-Acetoxybenzoyl)-3-aminobenzoessäure **7** wurde auf vergleichbare Weise aus 3-Trimethylsilylamino benzoessäuretrimethylsilylester und 3-Acetoxybenzoylchlorid synthetisiert.

3.1.3. Synthese und Charakterisierung der Polyesteramide

3.1.3.1. Homopolykondensationen

In diesem Teil der Arbeit sollten hyperbranched Polyesteramide synthetisiert werden, die formal 3,5-Dihydroxybenzoessäure (DHBA) und 3,5-Diaminobenzoessäure (DABA) im Verhältnis 2:1 als Monomereinheiten enthalten. Dazu wurden ausgehend von 3,5-Bis(3',5'-bisacetoxybenzoyl)aminobenzoessäure **6a** Homopolykondensationen durchgeführt. Weitere Möglichkeiten zur Einstellung dieses Verhältnisses bietet die Herstellung und Polykondensation des entsprechenden Dendron-Monomers **6b** nach der Silylacetat-Eintopf-Methode sowie die Copolykondensation der „freien“, nicht verknüpften Monomere **1** und **2** nach der Acetat-Methode. Abbildung 3.3. gibt einen Überblick über diese verschiedenen synthetischen Ansätze.

Den ersten Teil dieser Untersuchungen betraf die Polykondensation des Monomers **6a** nach der Acetat-Methode. Um hierzu die optimale Reaktionstemperatur zu ermitteln, wurden zunächst drei Polykondensationen durchgeführt, deren Ergebnisse in Tab. 3.1. zusammengefasst sind. Dazu wurde das Monomer in den Reaktor eingewogen und schrittweise bis zu der in der Tabelle angegebenen Endtemperatur im Stickstoffstrom polykondensiert. Die Gesamtdauer der Polykondensationen betrug fünf Stunden, wobei während der letzten fünf Minuten Vakuum angelegt wurde.

Tab. 3.1.

Endtemperatur [°C]	Löslichkeit in		
	CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂ /TFA 4:1	DMSO
260	-	-	-
250	-	-	-
240	-	+	+

+ : löslich - : unlöslich

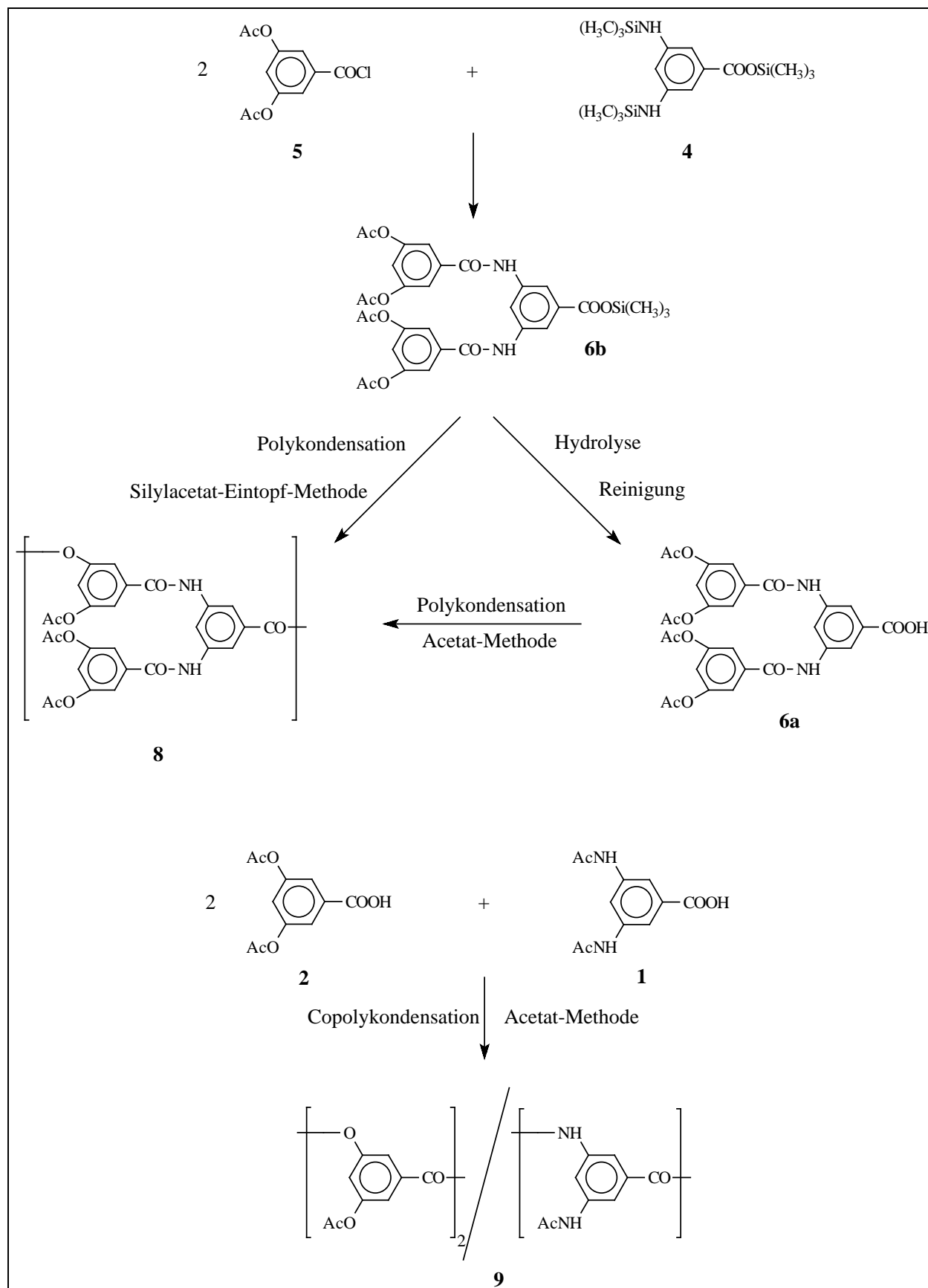


Abb. 3.3. Übersicht über die verschiedenen Möglichkeiten zur Synthese von hyperbranched Poly(esteramiden) der 3,5-Dihydroxybenzoesäure und 3,5-Diaminobenzoessäure im Verhältnis 2:1

Hauptteil

Es stellte sich heraus, daß die Polykondensationen über 240°C zu Vernetzungen und damit zu unlöslichen Polymeren führten. Alle folgenden Polykondensationen und Copolykondensationen von **6a** wurden daraufhin nach folgendem Temperaturprogramm durchgeführt:

30 Min.	-	220°C
30 Min.	-	230°C
235 Min.	-	240°C
5 Min.	-	240°C + Vakuum

Die Polykondensation der Monomere **1** und **2** nach der Acetat-Methode wurde unter analogen Bedingungen mit dem gleichen Temperaturprogramm durchgeführt.

Die nach der Silylacetat-Eintopf-Methode hergestellten Polyesteramide wurden so durchgeführt, daß 3,5-Bis(trimethylsilylamino)benzoesäuretrimethylsilylester **5** und zwei Äquivalente 3,5-Bis-acetoxybenzoylchlorid **4** in einem Glasreaktor in Dioxan gelöst und dort 20 Stunden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß gerührt wurden. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in der Schmelze polykondensiert. Es wurden mehrere Kondensationen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die Reaktionsdauer betrug jeweils fünf Stunden (davon die letzten fünf Minuten mit angelegtem Vakuum). In diesem Fall konnten lösliche Produkte bei Polykondensationstemperaturen bis zu 250°C erhalten werden. Dieser Befund stimmt mit den von Kricheldorf und Löhden gemachten Beobachtungen im Falle der Synthese von hyperbranched Polyesteramiden der 3-Aminobenzoesäure und 3,5-Dihydroxybenzoesäure überein⁴⁹). Die Ursache hierfür liegt in der Abwesenheit von sauren Protonen und somit der Reduzierung säurekatalysierter Nebenreaktionen. Alle nicht vernetzten Polymere wurden in CH₂Cl₂/TFA 4:1 gelöst, in Methanol ausgefällt, abfiltriert und getrocknet. In der nachstehenden Tabelle sind die Eigenschaften der nach den verschiedenen Methoden polykondensierten Produkte gegenübergestellt:

Tab. 3.2.

Methode ^{a)}	Temp. ^{b)} [°C]	Ausbeute [%]	$\eta_{inh}^{c)}$ [dl/g]	T _g ^{d)} [°C]	Molares Verhältnis		Elementaranalyse [%]		
					AcO AcNH	Ar-CO-NH Me-Co-NH	C	H	N
1	240	92	0,35	244	8:1	3:1	ber. 60,91	3,79	5,26
							gef. 59,74	3,66	5,25
2	240	96	0,19	237	8:1	6:1	ber. 60,91	3,79	5,26
							gef. 60,15	4,00	5,52
2	250	97	0,23	211	8:1	5:1	ber. 60,91	3,79	5,26
							gef. 59,89	4,02	5,59
3	240	85	0,16	229	1,2:1	1,3:1	ber. 60,91	3,79	5,26
							gef. 59,31	3,74	4,95

a) 1 : Polykondensation von **6a** nach der Acetat-Methode

2 : Polykondensation von **6b** nach der Silylacetat-Eintopf-Methode

3 : Polykondensation von **1** und **2** nach der Acetat-Methode

b) Polykondensations-Endtemperatur

c) gemessen bei 20°C, mit c = 2g/l in CH₂Cl₂/TFA 4:1

e) Molares Verhältnis der Acetyl-Protonen laut ¹H-NMR

d) DSC-Messungen mit einer Heizrate von 20°C/min.

f) Molares Verhältnis der Amid-Protonen laut ¹H-NMR

Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Polyesteramids **8** zeigt, daß alle Polyesteramide ausgehend von **6a** und **6b** nahezu identische Strukturen aufweisen (Abb. 3.5.), wobei es sich prinzipiell um Strukturen des Typs **8a** (Abb. 3.4.) mit annähernd 100%iger Verzweigung der DABA- und DHBA-Einheiten handeln sollte. Gleichwohl wird allgemein der Verzweigungsgrad durch statistische Reaktion aller funktioneller Gruppen bestimmt⁸⁴⁾ und führt dazu, daß beispielsweise im Falle der Homopolykondensation von DHBA, unabhängig von der Synthesemethode, im Durchschnitt nur etwa jede zweite Monomereinheit verzweigt ist^{10,23,24,37)}. Die Statistik der Polyreaktionen dürfte entsprechend für das Polyesteramid **8** gelten, so daß ca. 50% der DHBA-Einheiten unverzweigt vorliegt, falls sämtliche DABA-Einheiten gemäß der Struktur **8b** verzweigt bleiben. Allerdings zeigte sich, daß die Polyesteramide **8** einerseits einen gewissen Anteil an verzweigten DHBA-Einheiten, andererseits in Folge von Umamidierungs-Reaktionen einen Anteil unverzweigter DABA-Einheiten gemäß **8c** enthalten. Die NMR-Spektroskopie erlaubt die Quantifizierung des Ausmaßes der Umamidierung, sowohl anhand der Acetyl-Signale (a und b in Abb. 3.5.) als auch anhand der Amid-Signale (x und y in Abb. 3.5.) und zeigt, daß ca. 15-25% der DABA-Einheiten ihrer Verzweigungs-Funktion in der Polykondensation verloren haben. Weiterhin wird aus dem Intensitäts-Verhältnis der Benzamido- und Acetamido-Signale ersichtlich, daß die Umamidierung im Fall der Acetat-Methode ausgeprägter ist als bei der Silylacetat-Eintopf-Methode. Dies ist auf die bei der Reaktion entstehende Essigsäure, die die Umamidierungen katalysiert, zurückzuführen.

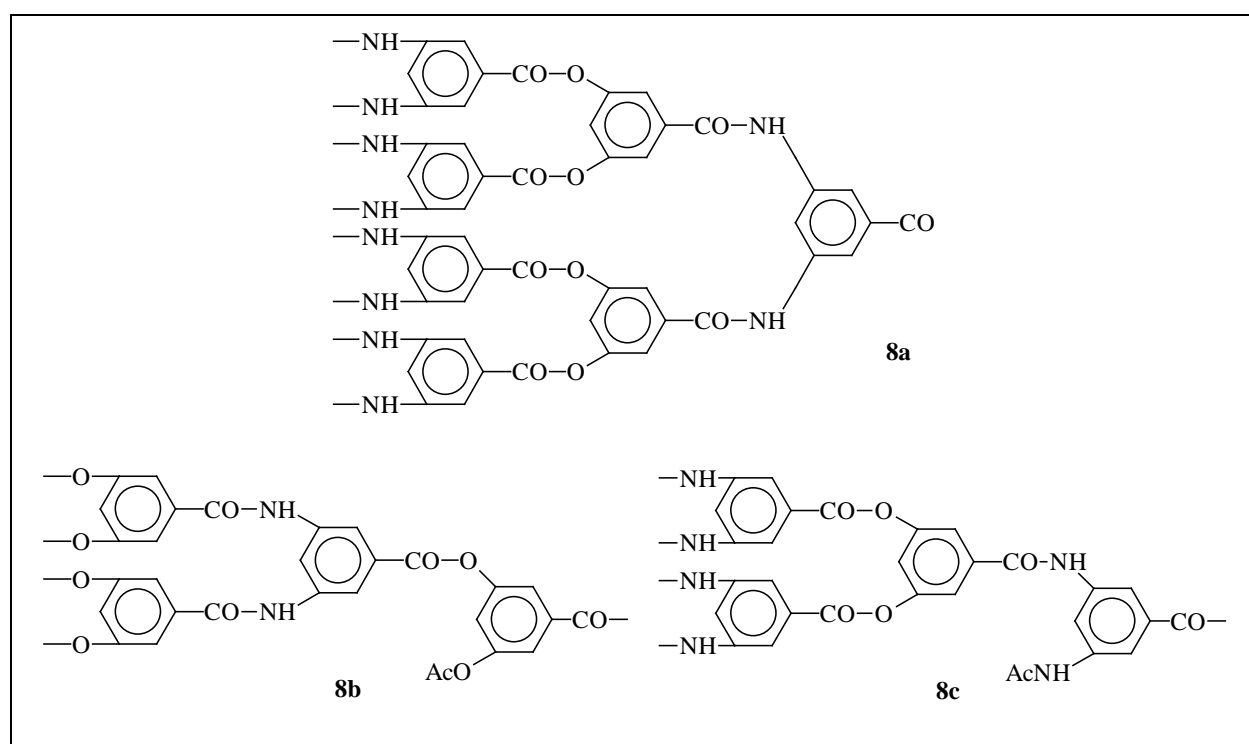


Abb.3.4. Struktureinheiten des Polyesteramids **8**

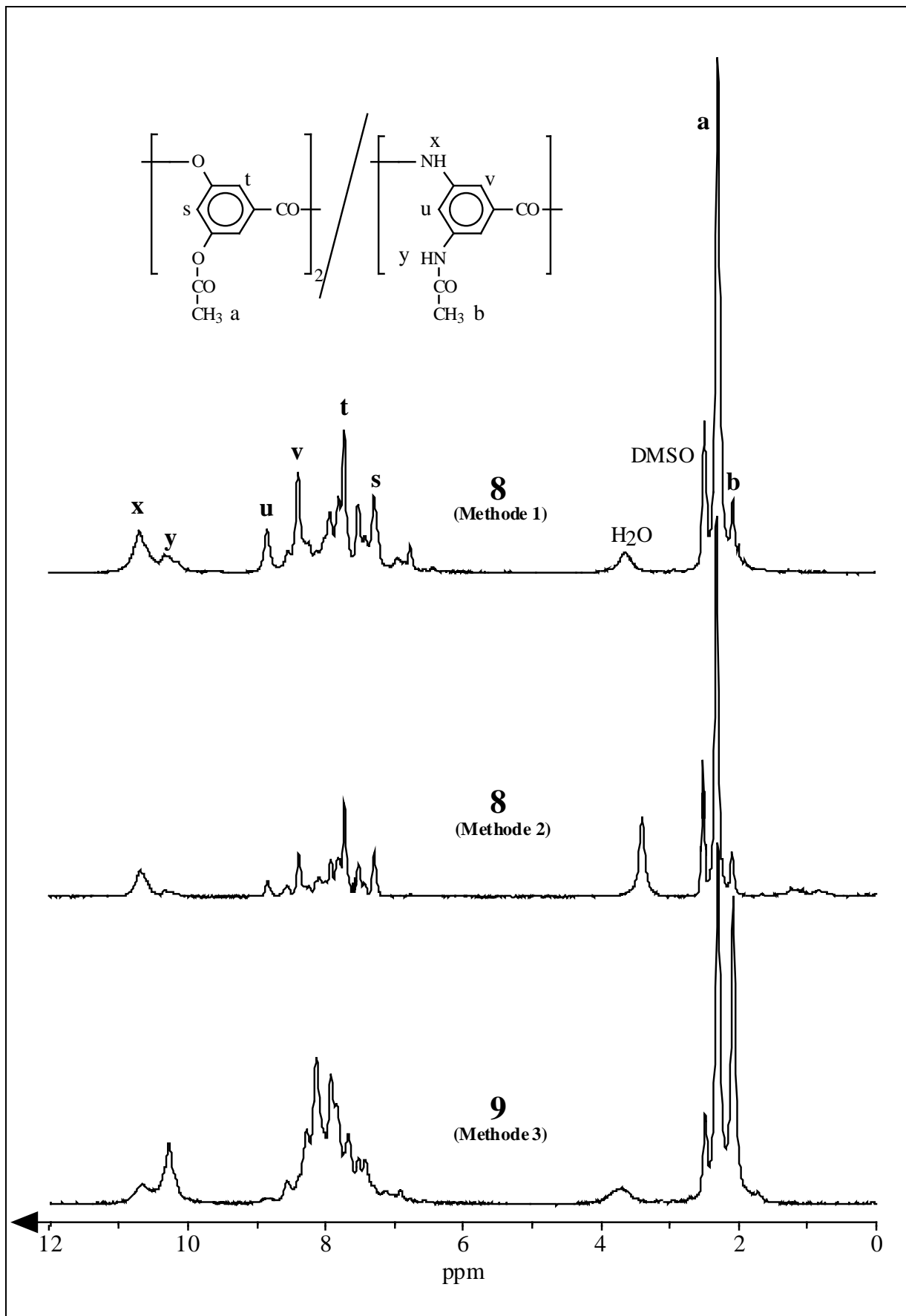


Abb. 3.5. 100 MHz ¹H-NMR-Spektren der nach den verschiedenen Methoden polykondensierten hyperbranched Polyesteramide in DMSO

Die ^1H -NMR-Spektren der Polyesteramide **8** und **9** unterscheiden sich signifikant. Das Verhältnis Acetoxy-Gruppen zu Acetamido-Gruppen ist im letzteren Fall naturgemäß aufgrund der durch den Einsatz der acetylierten Diaminobenzoesäure als Monomer von vornherein vorgegebenen Präsenz von Acetamido-Gruppen niedriger und das Acetamido/Benzamido-Verhältnis höher. Offensichtlich führten die Umamidierungen und Umesterungen während der Polykondensation aufgrund der geringeren Reaktivität der Acetamido-Gruppen zu keiner kompletten Gleichgewichtseinstellung. Aufgründdessen fungieren nur wenige DABA-Einheiten als Verzweigungszentren und ein beträchtlicher Anteil bildet Acetamido-Endgruppen, wie auch die aufgenommenen ^{15}N -NMR-Spektren verdeutlichen:

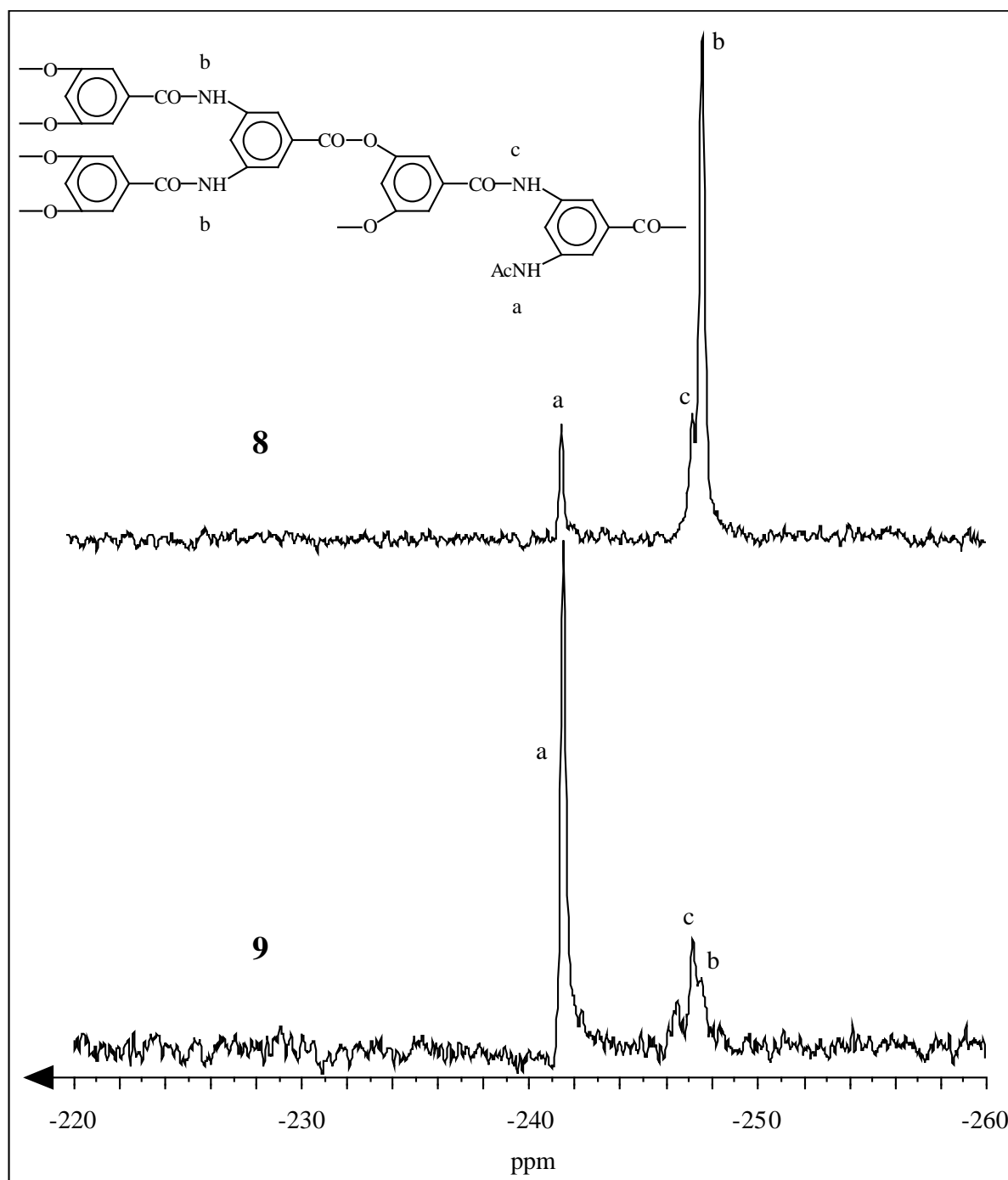


Abb. 3.6. 34,5 MHz ^{15}N -NMR-Spektren der Polyesteramide **8** und **9** in DMSO

Zusätzlich zu den oben beschriebenen Polykondensaten wurden ausgehend von Monomer 3,5-Bis(3',5'-bisacetoxybenzoyl)aminobenzoessäure **6a** hyperbranched Polyesteramide eines definierten Molekulargewichts synthetisiert. Eine Kontrolle des Molekulargewichts lässt sich durch den Einbau eines B₂-Kernmoleküls in einem bestimmten Verhältnis erzielen. Hierfür wurde die im Arbeitskreis vorhandene acetylierte Form des kommerziell erhältlichen Bisphenol P eingesetzt. Unter der Voraussetzung einer vollständigen Reaktion dieses „Sternzentrums“ **10** lassen sich annähernd punktsymmetrische Copolyesteramide mit der Struktur **11** (Abb. 3.7.) gewinnen und das Molekulargewicht über den quantitativen Zusatz von **10** durch dessen Funktion als Kettenstopper regeln.

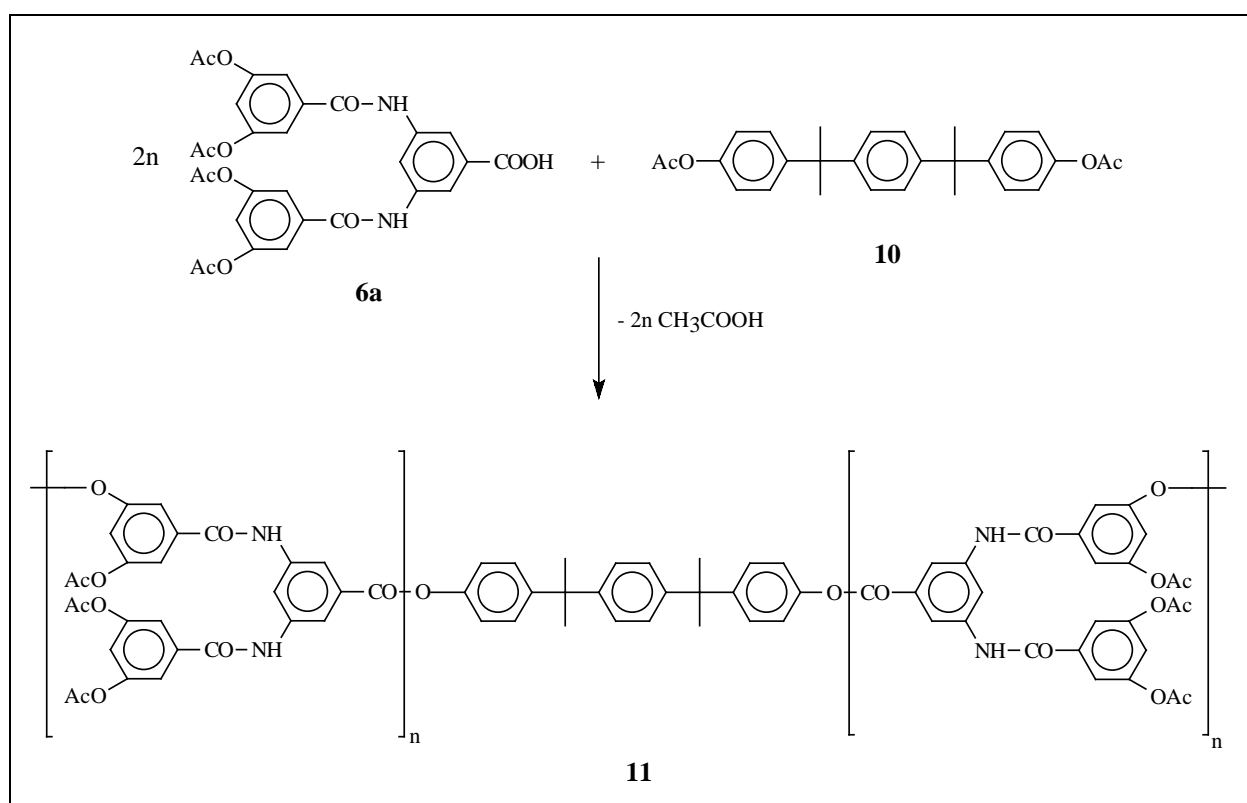


Abb. 3.7. Synthese von hyperbranched Polyesteramiden der 3,5-Bis(3',5'-bisacetoxybenzoyl)aminobenzoessäure mit Bis(O-acetyl)bisphenol P als Kernmolekül

Die Ergebnisse der Kondensationen mit variierendem Monomer-Kernmolekül-Verhältnis sind folgender Tabelle zu entnehmen. Die Viskositäten nehmen innerhalb der Reihe steigender Monomer-Kernmolekül-Verhältnisse zu. Dieser Befund stimmt mit den Ergebnissen früherer Untersuchungen mit di- und tetrafunktionellen Sternzentren²⁴⁾ überein und lässt deutlich auf den Einbau von **10** parallel zum vorgegebenen Verhältnis schließen. Untermuert wird dies durch den ebenfalls in dieser Richtung steigenden T_g .

Tab. 3.3.

6a/10	Ausbeute [%]	η_{inh}^a [dl/g]	T_g^b [°C]	$\frac{AcO}{AcNH}^c$		$\frac{Ar-CO-NH^d}{Me-Co-NH}^d$		Elementaranalyse [%]		
								C	H	N
20:1	91	0,21	231	7:1		3:1		ber. 61,54	3,96	5,05
								gef. 58,83	3,70	5,08
40:1	88	0,24	235	8:1		3:1		ber. 61,22	3,88	5,16
								gef. 60,00	3,80	5,13
100:1	91	0,28	237	7:1		3:1		ber. 61,04	3,82	5,22
								gef. 60,00	3,86	5,36
200:1	91	0,30	241	7:1		3:1		ber. 60,97	3,80	5,24
								gef. 59,67	3,84	5,21
∞	92	0,35	244	8:1		3:1		ber. 60,91	3,79	5,26
								gef. 59,54	3,66	5,25

a) gemessen bei 20°C, mit $c = 2\text{g/l}$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TFA}$ 4:1

b) DSC-Messungen mit einer Heizrate von 20°C/min.

c) Molares Verhältnis der Acetyl-Protonen laut $^1\text{H-NMR}$

d) Molares Verhältnis der Amid-Protonen laut $^1\text{H-NMR}$

Weiterhin interessant wäre die Klärung der Frage, ob das Einbauverhältnis Monomer zu Kernmolekül tatsächlich dem durch die Einwaage vorgegebenen Verhältnis entspricht. Theoretisch ist dies durch Vergleich des Integrals der zwölf Methyl-Protonen (u in Abb. 3.8.) des Bisphenol P-Bausteins mit den Integralen der aromatischen oder der Amid-Protonen des Polyesteramid-Bausteins möglich. In diesem Falle könnte auch das mittlere Molekulargewicht der jeweiligen Polymere bestimmt werden. Allerdings sind die Methyl-Signale im Vergleich so schwach und sogar nur bei den Verhältnissen 20:1 und 40:1 überhaupt im Spektrum zu erkennen, daß eine Auswertung nicht realisierbar ist. Auch die Elementaranalyse gibt diesbetreffend aufgrund des geringen Unterschieds der Werte für die verschiedenen Polymere keine Aufschlüsse.

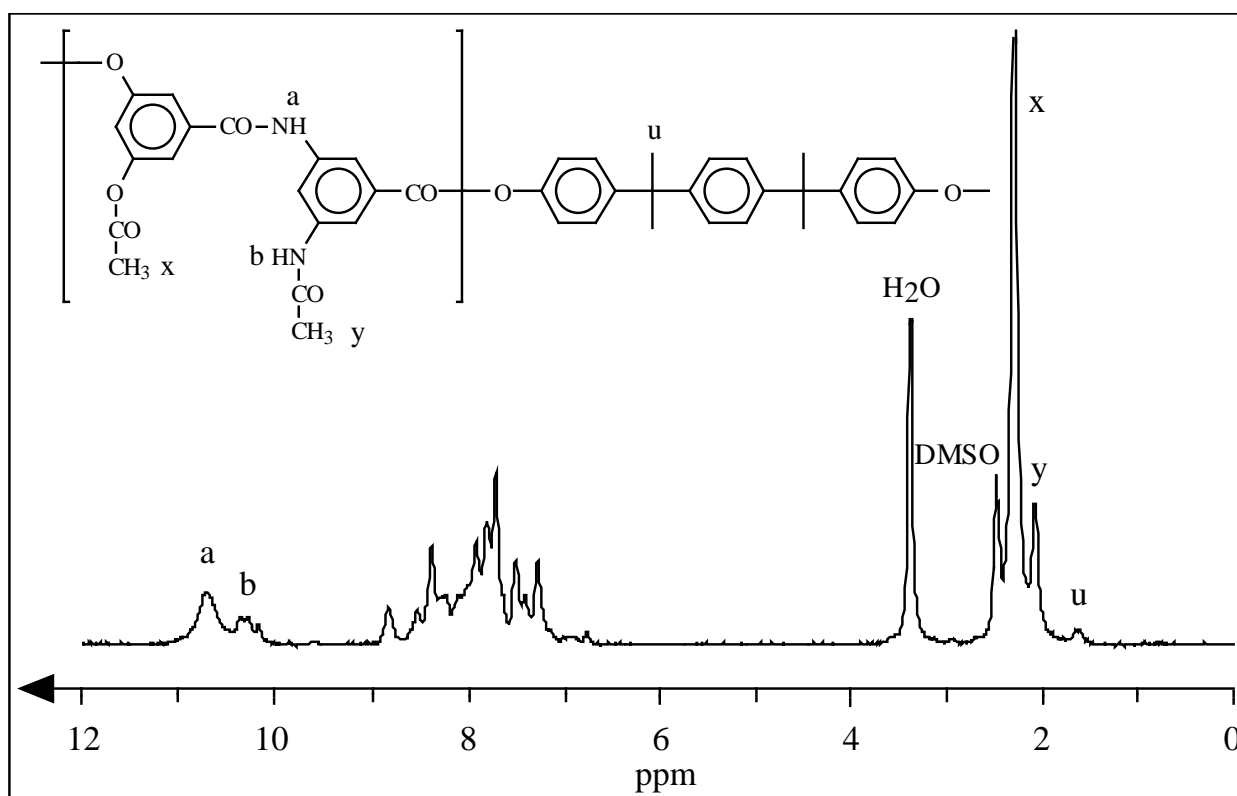


Abb. 3.8. 100 MHz ^1H -NMR-Spektrum des Polyesteramids **11** ($6\mathbf{a}/10 = 20:1$) in DMSO

3.1.3.2. Copolykondensationen

3.1.3.2.1. Copolyesteramide mit variablem DHBA/DABA-Verhältnis

Es sollte eine Reihe von Copolyesteramiden synthetisiert werden, die alle einen ähnlichen Verzweigungsgrad aufweisen, sich aber im Verhältnis der DHBA- und DABA-Einheiten voneinander unterscheiden. Hyperbranched Copolyester, aufgebaut aus tri- und difunktionellen Hydroxycarbonsäuren in verschiedenen Verhältnissen, sind zwar bekannt^{8,25,26}, allerdings variiert der Verzweigungsgrad in diesen Fällen mit dem molaren Anteil der trifunktionellen Komponenten. Von Copolymeren mit nahezu gleichen Verzweigungsgraden wurde bislang noch nicht berichtet.

In der vorliegenden Arbeit wurden dazu hyperbranched Polyesteramide durch Copolykondensation von 3,5-Bis(3',5'-bisacetoxybenzoyl)aminobenzoessäure **6a** mit 3,5-Bisacetamidobenzoessäure **1** oder 3,5-Bisacetoxybenzoessäure **2** nach der Acetat-Methode analog 3.1.3.1. durchgeführt und die Polymereigenschaften dieser Produkte vergleichend gegenübergestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.4. wiedergegeben:

Tab. 3.4.

Polym. Nr.	DHBA/DABA		Ausbeute [%]	η_{inh}^a [dl/g]	T_g^b [°C]	$\frac{AcO}{AcNH}^c$	Elementaranalyse [%]		
	ber.	gef.					C	H	N
12.1	20:0	20:0	89	0,38	164	--	ber. 60,68	3,39	
							gef. 60,00	3,35	
12.2	19:1	19:10	92	0,24	176	25:1	ber. 60,71	3,45	0,72
							gef. 60,07	3,58	0,92
12.3	18:2	18,5:1,5	88	0,39	182	13:1	ber. 60,79	3,59	2,63
							gef. 60,15	3,58	1,77
12.4	16:4	18:2	88	0,39	206	8:1	ber. 60,82	3,63	3,15
							gef. 60,19	3,75	3,27
12.5	14:6	15:5	90	0,38	226	5:1	ber. 60,88	3,75	4,73
							gef. 59,87	3,90	4,84
12.6	12:8	13:7	85	0,31	242	3:1	ber. 60,96	3,86	6,32
							gef. 59,73	4,01	6,38
12.7	10:10	11:9	83	0,10	242	1,4:1	ber. 61,02	3,98	7,91
							gef. 59,11	4,32	7,57
12.8	8:12	10:10	77	0,10	250	1,1:1	ber. 61,09	4,10	9,50
							gef. 58,48	4,32	8,02
12.9	6:14	8,5:11,5	53	0,09	248	1,0:1	ber. 61,15	4,22	11,09
							gef. 58,45	4,26	7,46

a) gemessen bei 20°C, mit $c = 2\text{g/l}$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TFA}$ 4:1

b) DSC-Messungen mit einer Heizrate von 20°C/min.

c) Molares Verhältnis der Acetyl-Protonen laut $^1\text{H-NMR}$

Es konnten Polymere mit Verhältnissen DHBA zu DABA von 20:0 bis 6:14 gewonnen werden. Bei den Kondensationen mit kleineren Verhältnissen ist der Anteil der 3,5-Bisacetamidobenzoensäure zu hoch, und diese unter den gegebenen Bedingungen feste Verbindung löste sich nicht mehr in der Schmelze des Comonomeren, so daß keine Copolykondensation durchgeführt werden konnte.

Inwieweit das durch das stöchiometrische Verhältnis der Monomere vorgegebene Verhältnis der Bausteine DHBA und DABA auch im Polymer wiederzufinden ist, läßt sich anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren durch Vergleich der Signale von Amidprotonen und aromatischen Protonen im Rahmen der Meßgenauigkeit bei der Integration dieser Signale feststellen. Wie der voranstehenden Tabelle zu entnehmen ist, führt ein überproportionaler Einbau des Comonomers **2**, das zur Einstellung der Verhältnisse 19:1 bis 14:6 (Polymere **12.2-12.5** in Tab. 3.4.) mit **6a** copolykondensiert wird, zu größeren DHBA:DABA-Verhältnissen in den umgefällten Polymeren. Die Viskositäten dieser Polykondensate liegen in einem Bereich, der auch für reine Polyester mit **2** als Comonomer, typisch ist. Im Gegensatz dazu reduziert die Cokondensation von **6a** mit **1** die Viskositäten der Polymere **12.6-12.9** im Vergleich um ein Drittel bis ein Viertel, was gleichbedeutend mit einem fünffach geringeren Molekulargewicht ist. Verantwortlich hierfür ist die geringere Reaktivität der Acetamido-Endgruppen und der damit verbundene unterdurchschnittliche Einbau in die Polymerkette, was sich zusätzlich in einer Verschiebung hin zu höheren Werten des DHBA:DABA-Verhältnisses und den geringeren Ausbeuten dieser

Hauptteil

Produkte äußert. Folglich sollten Bisacetamido-Endgruppen charakteristisch für diese Copolyesteramide sein, was auch durch die Aufnahme von ^{15}N -NMR-Spektren bestätigt wird (Signal a in Abb. 3.9.).

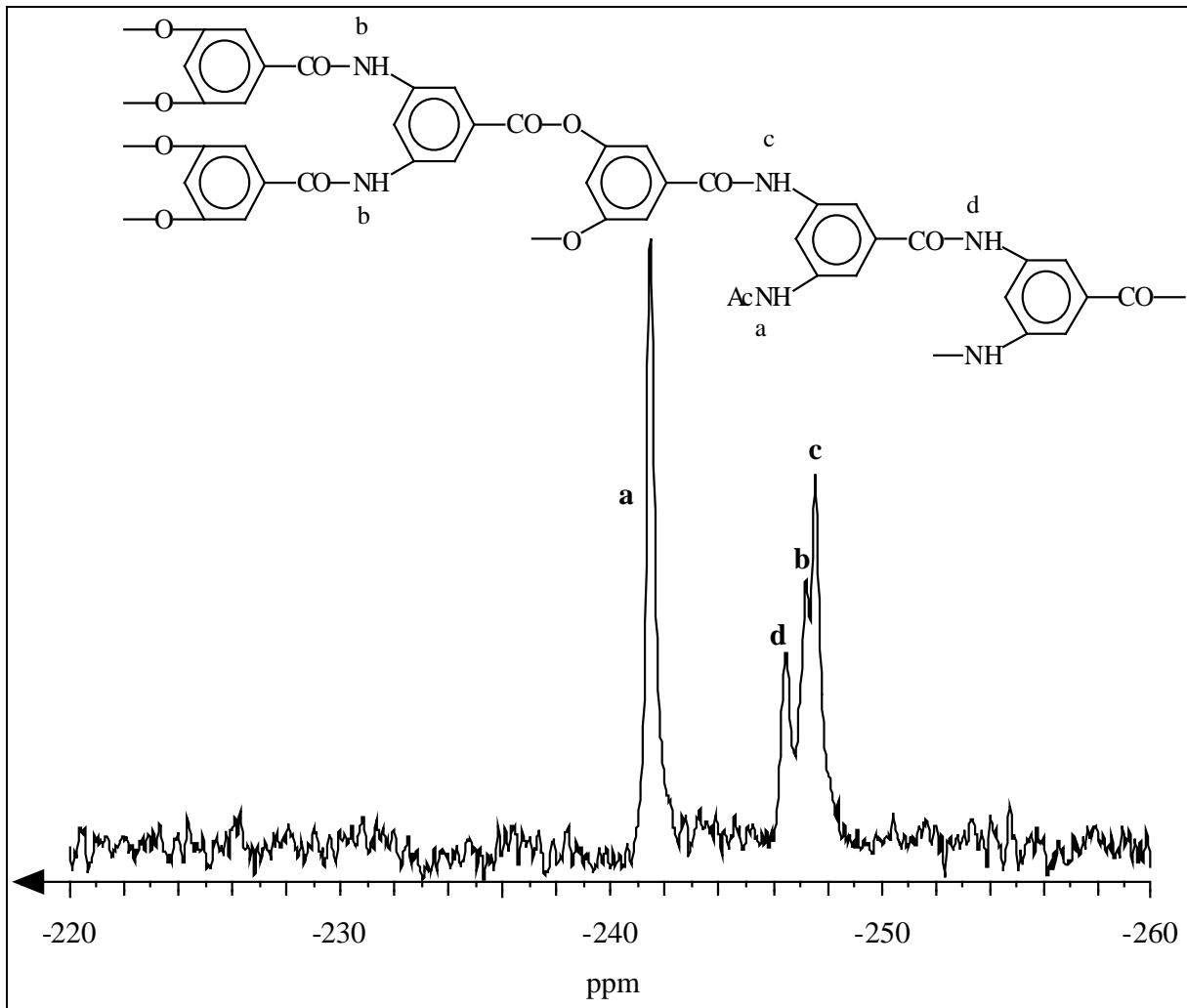


Abb. 3.9. 34,5 MHz ^{15}N -NMR-Spektrum des Copolyesteramides **12i** in DMSO

Die Glasübergangstemperatur zeigt eine deutlich erkennbare Tendenz innerhalb der Reihe der DHBA:DABA-Verhältnisse, die durch Abb. 3.10. illustriert wird:

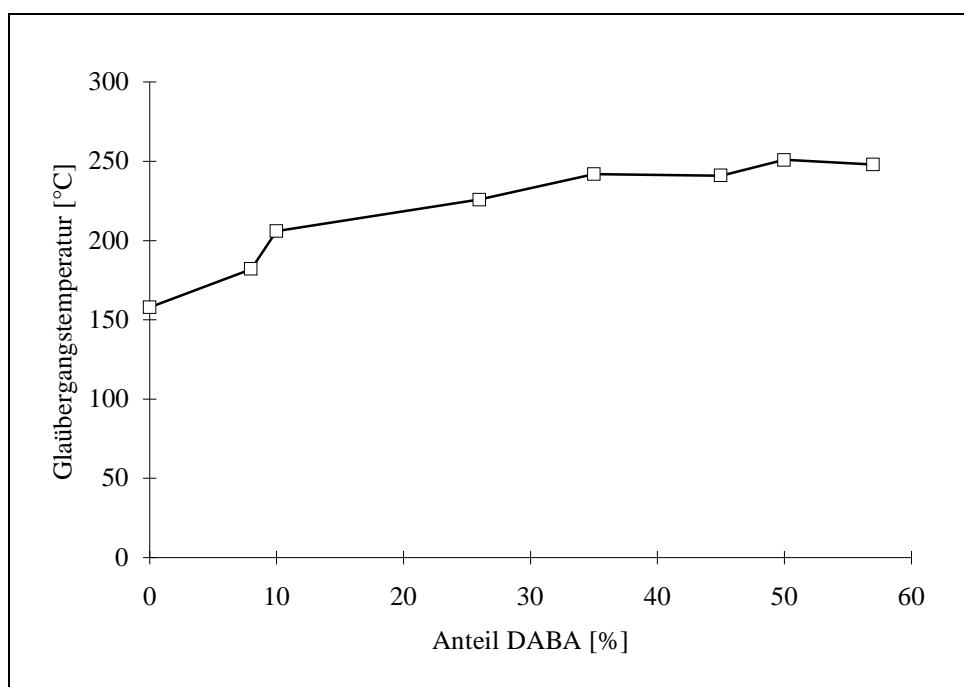


Abb. 3.10. Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Verhältnis DHBA:DABA

Mit steigendem Anteil an Amid-Bindungen im Polymer und dem daraus resultierenden wachsenden Ausmaß an Wasserstoffbrücken-Bindungen kommt es zu einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur in dieser Richtung. Einem eventuell zu erwartendem linearen Verlauf ist wiederum das sinkende Molekulargewicht überlagert, das im allgemeinen ebenfalls Einfluß auf den Glasübergang ausübt und den T_g erniedrigt. Leider ist auch der T_g des Homopolyamids von DABA nicht bekannt, obgleich die Synthese dieses Polymeren veröffentlicht wurde¹²⁻¹⁴).

3.1.3.2.2. Copolyesteramide von 3,5-Bis(3',5'-bisacetoxybenzoyl)aminobenzoessäure und 3-Acetoxybenzoessäure

Kricheldorf et al. waren die ersten, die durch Einbau linearer Segmente unterschiedlicher Länge in hyperbranched Polymere gezielt den Verzweigungsgrad und damit auch die Polymereigenschaften beeinflussten^{8,25,26,28}). Auch andere Arbeitsgruppen haben fundiert auf diesem Konzept, allerdings mit anderen Synthesansätzen, Ergebnisse publiziert^{30,31,37,54,64,66,77,98}).

Die Einführung von Verzweigungen in Poly(3-hydroxybenzoat) durch den Einbau von DHBA oder 5-Hydroxyisophthalsäure wurde von Kricheldorf et al. auf verschiedenen Wegen durchgeführt^{8,25}) und sollte im Rahmen dieser Arbeit durch Einführung weiterer Verzweigungs-Monomere erweitert werden (siehe auch Kap. 3.3. und Kap. 3.4.). In diesem Abschnitt wird in diesem Zusammenhang die Copolykondensation von 3-Acetoxybenzoessäure (3-HBA) **3** mit 3,5-Bis(3',5'-bisacetoxybenzoyl)aminobenzoessäure **6a** in verschiedenen Verhältnissen (Abb. 3.11.) beschrieben.

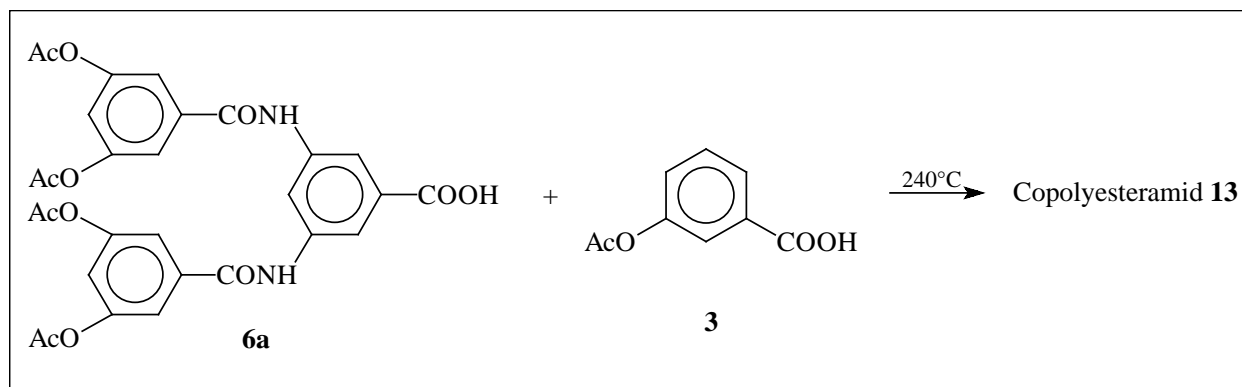


Abb. 3.11. Herstellung von hyperbranched Copolyesteramiden durch Copolykondensation von **6a** und **3**

Die Polykondensationen und die Aufarbeitung der Produkte wurden wie in 3.1.3.1. beschrieben durchgeführt. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle dargestellt:

Tab. 3.5.

Polym. Nr.	3 / 6a	Ausbeute [%]	η_{inh}^a [dl/g]	T_g^b [°C]	$\frac{AcO}{AcNH}^c$	$\frac{Ar-CO-NH^d}{Me-Co-NH}$	Elementaranalyse [%]		
							C	H	N
13.1	2:1	89	0,52	201	4:1	1,7:1	ber. 63,73	3,65	3,63
							gef. 61,47	3,77	3,79
13.2	4:1	83	0,50	180	4:1	1,8:1	ber. 65,22	3,58	2,77
							gef. 63,52	3,64	3,10
13.3	10:2	83	0,53	158	5:1	1,8:1	ber. 67,21	3,49	1,62
							gef. 66,17	3,57	1,95
13.4	20:1	84	0,51	149	5:1	2,4:1	ber. 68,35	3,43	0,95
							gef. 67,47	3,51	1,17
13.5	40:1	80	0,57	143	--	--	ber. 69,09	3,40	0,53
							gef. 68,10	3,50	0,71
13.6	80:1	83	0,26	142	--	--	ber. 69,52	3,38	0,28
							gef. 68,74	3,38	0,51
13.7	∞	70-74	0,10-0,13	104-108	--	--	ber. 70,00	3,36	
							gef. 69,42	3,41	
13.8	∞	40-50	0,55-0,74	134-138	--	--	ber. 70,00	3,36	
							gef. 69,63	3,38	

a) gemessen bei 20°C, mit $c = 2\text{g/l}$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TFA}$ 4:1

b) DSC-Messungen mit einer Heizrate von 20°C/min.

c) Molares Verhältnis der Acetyl-Protonen laut $^1\text{H-NMR}$

d) Molares Verhältnis der Amid-Protonen laut $^1\text{H-NMR}$

Die Tabelle zeigt, daß sowohl die Ausbeuten als auch Viskositäten der Copolyesteramide in einem engen Bereich gehalten werden konnten (Polymere **13.1-13.5** in Tab. 3.5.). Allerdings fällt der Viskositätswert für das 80:1-Copolyesteramid (Polymer **13.6** in Tab. 3.5.) deutlich niedriger aus, ein noch schlechteres Ergebnis lieferte die Homopolykondensation von **3** (Polymer **13.7** in Tab. 3.5.). Dieses schlechte Ergebnis wurde in zwei weiteren Polykondensationen reproduziert, wobei auch der Zusatz von MgO als Umesterungs-Katalysator ohne Auswirkung blieb, und

entspricht früheren Erkenntnissen bei der Homopolykondensation von 3-HBA⁸⁾. Die Ursachen für die schlechten Ergebnisse bei der Homopolykondensation von 3-Acetoxybenzoesäure sind bislang noch nicht bekannt.

Auf der anderen Seite konnten Homopolymere mit beträchtlich höheren Viskositäten synthetisiert werden, indem der Silylester von **3** mit 5 ± 2 mol-% an freier Säure **3** als Katalysator polykondensiert wurde. Auch diese Ergebnisse konnten einige Male reproduziert werden, mit Viskositäts-Werten im Bereich von 0,55-0,74 dl/g (Polymer **13.8.** in Tab. 3.5).

Die Struktur der synthetisierten Copolyesteramide ist von komplexer Natur und entspricht infolge von Umamidierungs- und Umesterungs-Reaktionen nicht der idealen Struktur **13a** (Abb. 3.12.). Die Formeln **13b-d** geben einen Überblick über potentiell auftretende Strukturelemente der Verbindungen, stellen aber keineswegs eine vollständige Beschreibung der Gesamtstruktur dar.

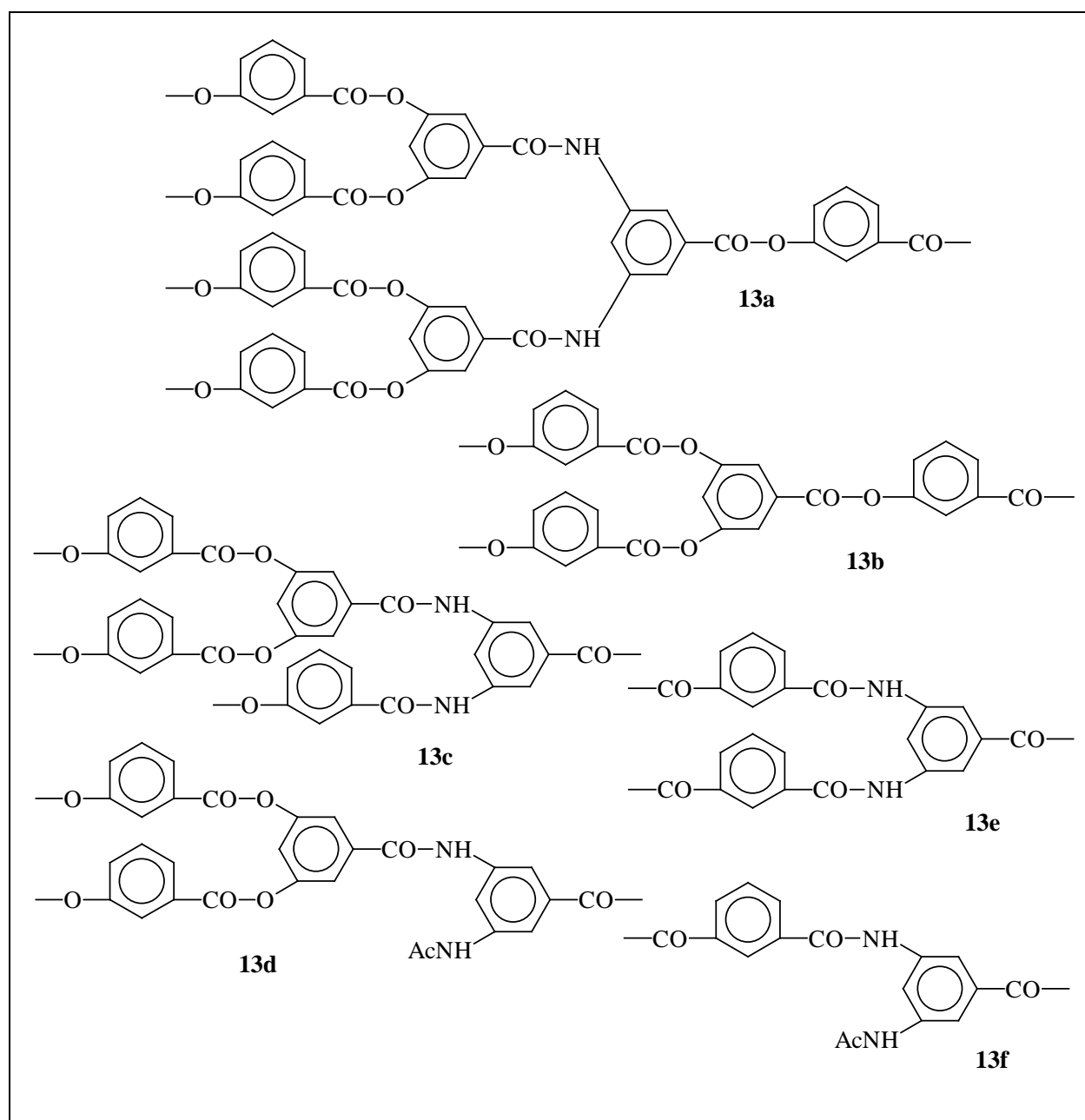


Abb. 3.12. Struktureinheiten des Copolyesteramids **13**

Die Aufnahme von ^1H -NMR-Spektren zeigte, daß auch bei diesen Copolykondensationen die bekannten Umamidierungen stattfanden, da in jedem Spektrum die CH_3 -Signale der Acetamido-Gruppen (siehe **13d** und **13f**) erkennbar waren. Die entsprechenden Struktureinheiten der Copolyesteramide **13** stimmen demnach gut mit den Strukturen der in den vorigen Abschnitten erwähnten Strukturen der Polyesteramide **8**, **9** und **11** überein. Darüberhinaus ließen die ^{13}C -NMR-Spektren ein Signal-Muster (x in Abb. 3.13.) erkennen, daß auch bei den Copolyestern von 3-HBA und DHBA^{8,25)} auftritt. Demzufolge existieren auch Struktureinheiten des Typs **13b**, gleichbedeutend mit einer vollständigen Separierung von DHBA- und DABA-Einheiten.

Ein aussagekräftiges ^{15}N -NMR-Spektrum konnte nur im Fall des Polymeren **13.1** mit einem **3/6a**-Verhältnis von 2:1 aufgenommen werden (ohne Abbildung), welches die Bildung von Acetamido-Gruppen (entsprechend Signal a bei -241,5 ppm in Abb. 3.9.) bestätigt. Die Copolyesteramide mit höherem **3/6a**-Verhältnis konnten aufgrund des geringen natürlichen Vorkommens des ^{15}N -Isotops nicht NMR-spektroskopisch untersucht werden.

Die Glasübergangstemperaturen der Copolyesteramide **13.1-13.6** liegen zwischen den Werten für die Homopolymere von **3** ($T_g = 138^\circ\text{C}$) und **6a** ($T_g = 240^\circ\text{C}$). Allgemein variieren die Glasübergangstemperaturen statistischer Copolymere in den meisten Fällen kontinuierlich mit dem Stoffmengen- bzw. Gewichtsanteil der einzelnen Comonomeren. Eine theoretische Berechnung der Glasübergangstemperaturen von Copolymeren ist nach der Fox-Gleichung möglich⁹⁹⁾:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_A}{T_{gA}} + \frac{W_B}{T_{gB}}$$

T_g : Glasübergangstemperatur des Copolymeren

T_{gA}, T_{gB} : Glasübergangstemperatur der Homopolymeren A und B

W_A, W_B : Gewichtsanteil der Komponenten A und B im Copolymeren

Wie aus Abb. 3.14. ersichtlich wird, verhalten sich die Glasübergangstemperaturen der **3/6a**-Copolyesteramide annähernd, wie es die Fox-Gleichung vorhersagt. Dies ist ein interessanter Aspekt, da bei Copolyestern von **3** mit DHBA eine deutliche Abweichung der Meßkurve von den nach der Fox-Gleichung berechneten Werten festzustellen ist, wobei die T_g -Werte der Copolyester teilweise niedriger liegen als die der reinen Homopolyester²⁵⁾. Obwohl für dieses Phänomen noch keine eindeutige Erklärung gefunden wurde, zeigen die vorliegenden Erkenntnisse im Falle der hyperbranched Copolyesteramide zumindest, daß die Präsenz von Amido-Gruppen und die damit einhergehenden Wasserstoff-Brückenbindungen im Vergleich mit den hyperbranched Copolyestern von 3-HBA und DHBA die Segment-Beweglichkeit erheblich beeinträchtigen.

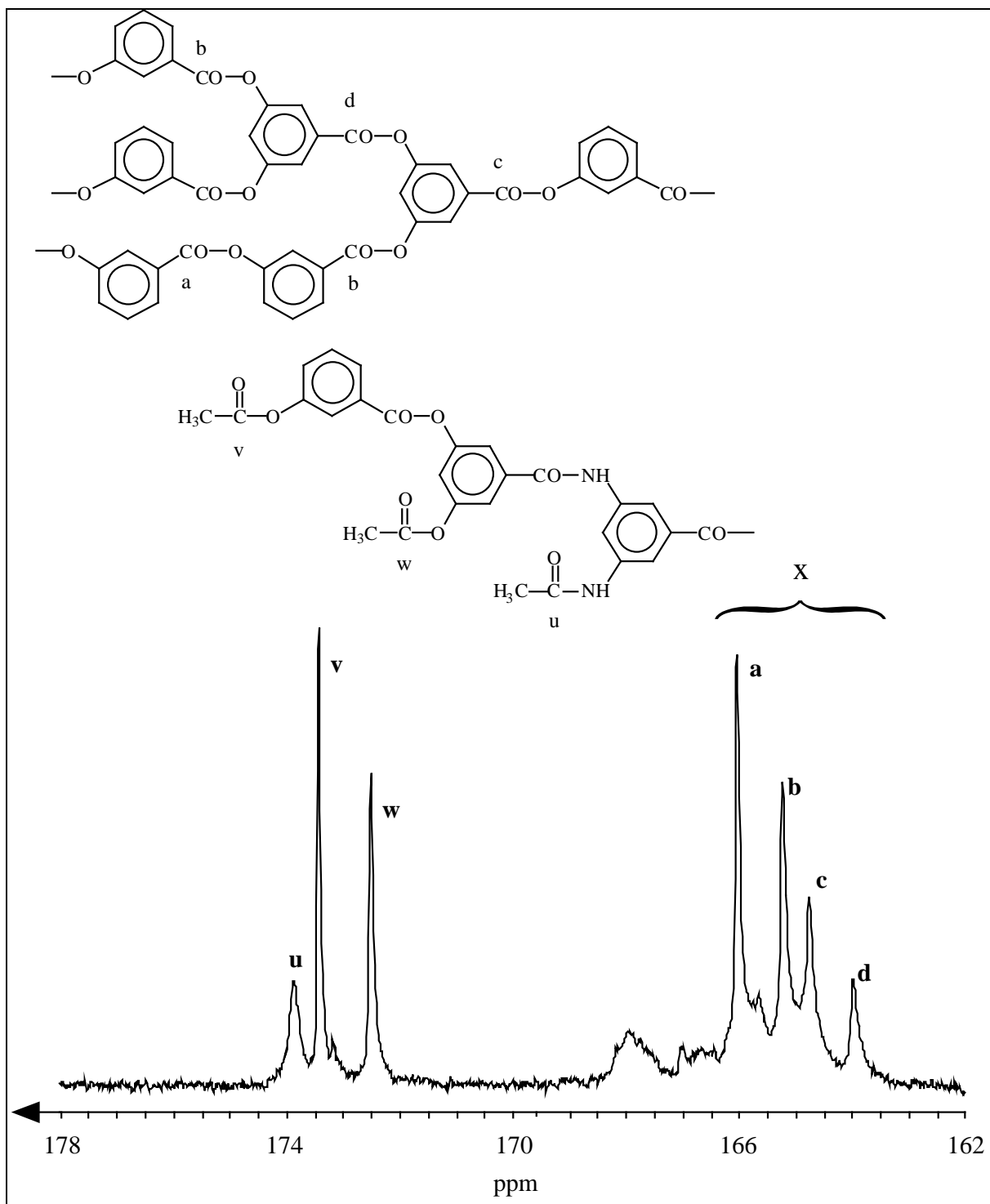


Abb. 3.13. 90,5 MHz ^{13}C -NMR Spektrum des Copolyesteramids **13.2** in CDCl_3/TFA

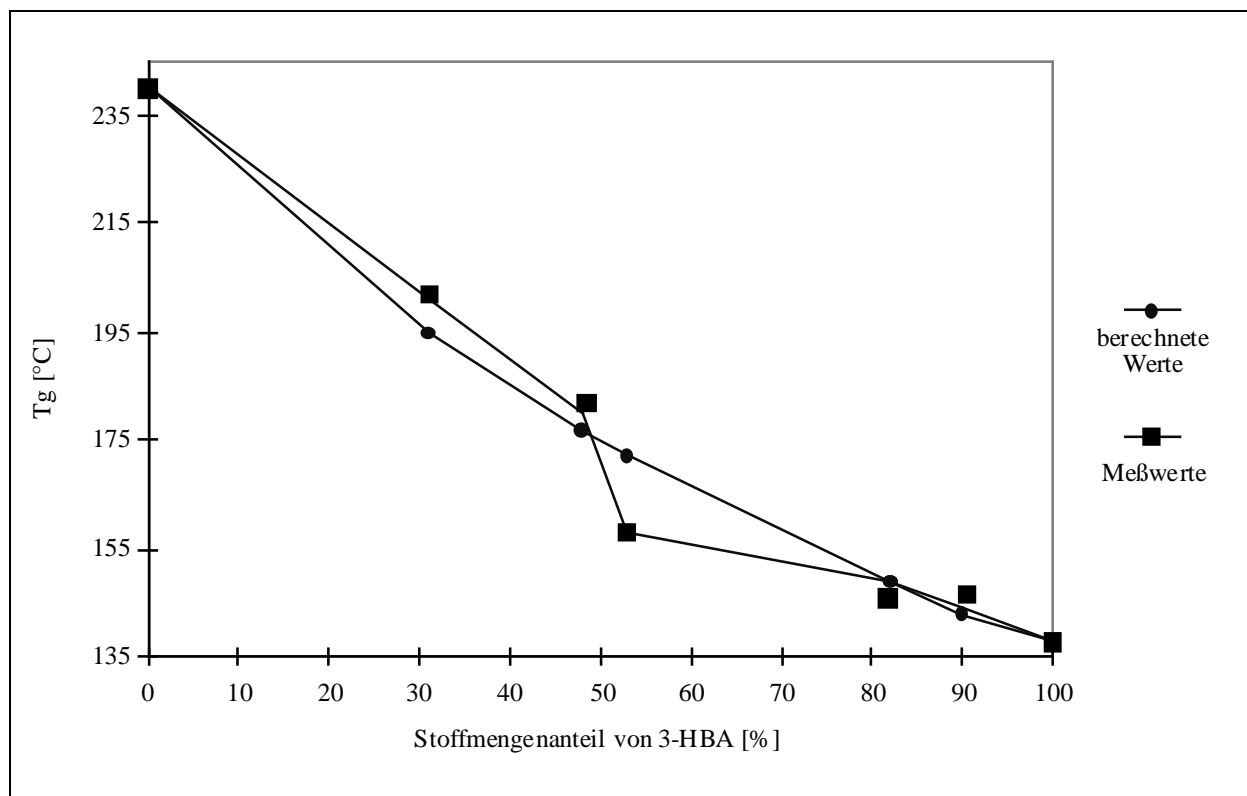


Abb. 3.14. Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von der Polymerzusammensetzung für die Copolyesteramide von **3** und **6a**

3.1.3.2.3. Copolyesteramide von 3,5-Bis(3',5'-bisacetoxybenzoyl)aminobenzoesäure und (3'-Acetoxybenzoyl)-3-aminobenzoesäure

Entsprechend der im vorigen Abschnitt beschriebenen Copolykondensation von **6a** mit **3** sollten Copolyesteramide von **6a** mit (3'-Acetoxybenzoyl)-3-aminobenzoesäure **7** hergestellt werden:

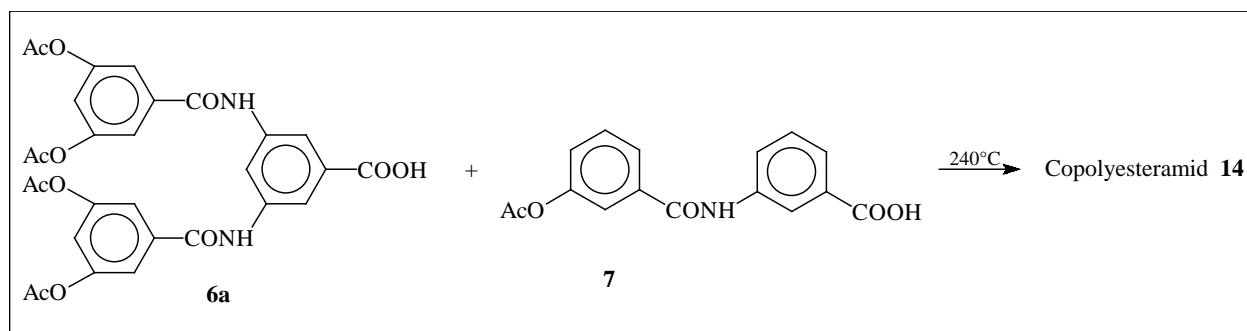


Abb. 3.15. Herstellung von hyperbranched Copolyesteramiden durch Copolykondensation von **6a** und **7**

Die Verzweigungsdichte der resultierenden Polymere wird hierbei analog durch das stöchiometrische Verhältnis der Comonomere gesteuert, allerdings wird durch den Einsatz von **7** das Verhältnis von Amid- zu Ester-Funktionen mit zunehmenden Anteil von **7** im Copolymeren weitgehend konstant gehalten und nicht in Richtung eines höheren Anteils an Ester-Funktionen verschoben.

Die Polykondensationen und die Aufarbeitung der Produkte wurden wie in Kap. 3.1.3.1. beschrieben durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.6. dargestellt.

Tab. 3.6.

Polym. Nr.	7 / 6a	Ausbeute [%]	η_{inh}^a [dl/g]	$T_g^{b)}$ [°C]	$\frac{AcO}{AcNH}^c$	$\frac{Ar-CO-NH^d}{Me-Co-NH}$
14.1	2:1	82	0,15	206	1,6:1	2,2:1
14.2	4:1	83	0,16	195	1,0:1	2,3:1
14.3	10:1	75	0,13	185	0,8:1	5,0:1
14.4	20:1	75	0,13	169	0,7:1	8,0:1
14.5	40:1	65	0,10	168	0,6:1	--
14.6	∞	45-92	0,17-0,22	192-194	--	--

a) gemessen bei 20°C, mit c = 2g/l in CH₂Cl₂/TFA 4:1

b) DSC-Messungen mit einer Heizrate von 20°C/min.

c) Molares Verhältnis der Acetyl-Protonen laut ¹H-NMR

d) Molares Verhältnis der Amid-Protonen laut ¹H-NMR

Da die Homopolykondensation von **7** bei diesen Bedingungen zu vernetzten Produkten führte und aufgrund des Schmelzpunktes des Monomeren keine niedrigeren Reaktionstemperaturen gewählt werden konnten, sind die Werte für das Homopolyesteramid **14.6** von den von G. Löhden nach der Silylacetat-Methode synthetisierten Polyesteramiden¹⁰⁰⁾ übernommen worden.

Die ¹H NMR-spektroskopische Untersuchung (Abb. 3.16.) indiziert wiederum die während der Reaktion eintretenden Umamidierungen und Umesterungen durch das Auftreten von separierten Acetyl-Signalen im Bereich von 2 ppm und Amid-Signalen im Bereich von 10-11 ppm.

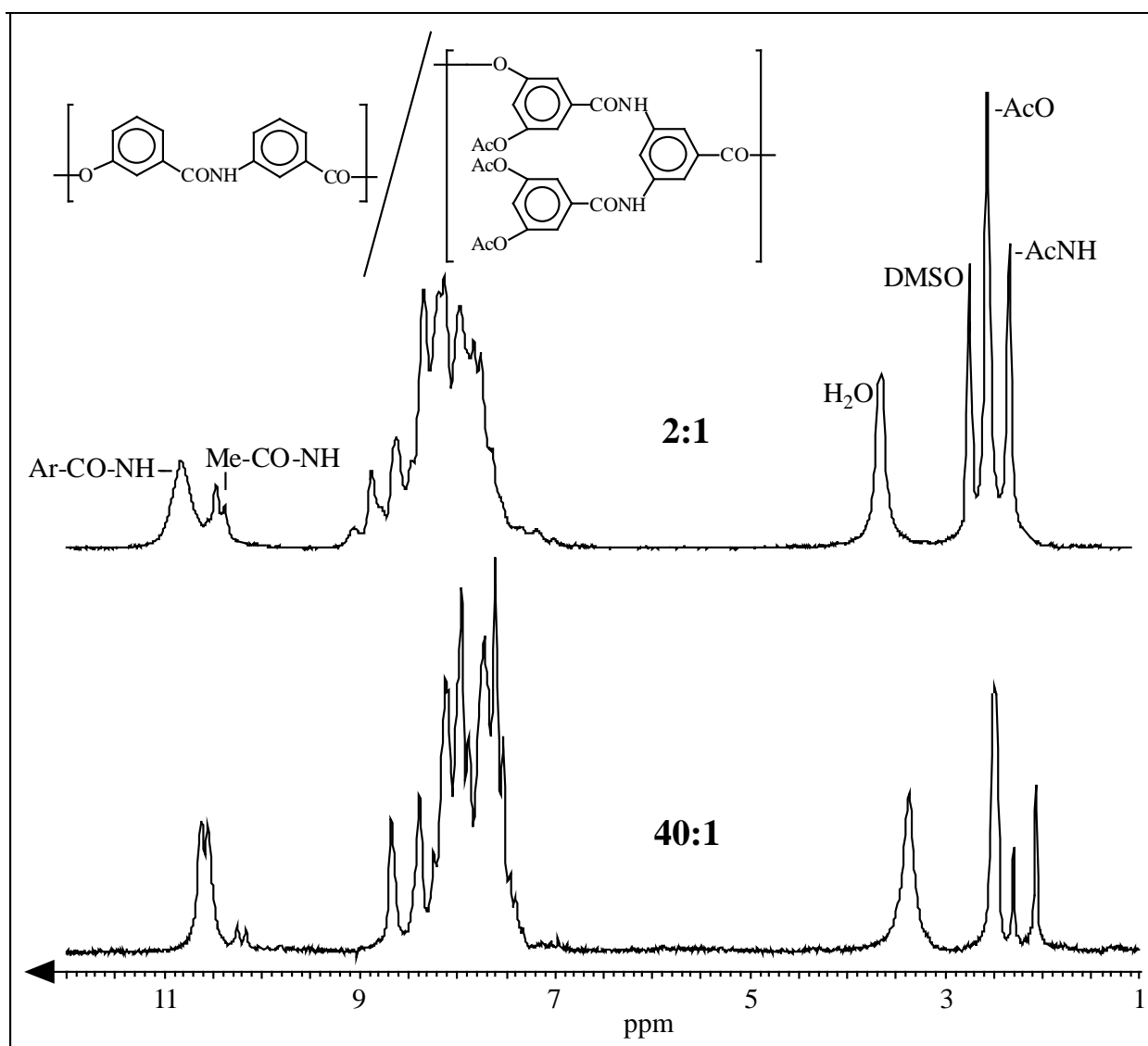


Abb. 3.16. 100 MHz ¹H-NMR-Spektrum der Copolyesteramide **14.1** und **14.5** in DMSO

Im Spektrum des Copolyesteramids **14.5** mit einem **7/6a**-Verhältnis von 40:1 erkennt man eine weitere Konsequenz der Umamidierungs- und Umesterungs-Reaktionen: Diese führen dazu, daß die alternierende Sequenz der durch **7** aufgebauten Bereiche teilweise zerstört wird und Blöcke jeweils der 3-Aminobenzoesäure und der 3-Hydroxybenzoesäure entstehen. Es treten infolgedessen bei den Amid-Protonen jeweils zwei Signale auf, eines durch alternierende Sequenzen, das andere durch aus 3-Aminobenzoesäure aufgebaute Sequenzen.

Die Glasübergangstemperaturen der Copolyesteramide **14** liegen verglichen mit denen der 3-HBA-Copolykondensate aufgrund der zahlreicheren Amid-Funktionen in einem höheren Bereich. Die Ergebnisse innerhalb der Reihe steigender **7/6a**-Verhältnisse lassen keine verlässliche Interpretation, beispielsweise bezüglich der Fox-Gleichung, zu, da wegen der Zunahme der Acetamido-Endgruppen (siehe auch AcO/AcNH in Tabelle 3.6.) und deren geringerer Reaktivität das Molekulargewicht der Produkte in dieser Reihe abnimmt. Dieser

Effekt bedingt auch die im Vergleich mit den **3/6a**-Copolyesteramiden deutlich geringeren Viskositäten.

3.2. Hyperbranched Polyesteramide ausgehend von natürlichen Monomeren

3.2.1. Allgemeines

Bioabbaubare Polymere, die zu nicht toxischen Produkten abgebaut werden können, sind typischerweise aliphatische Polyester wie Polyglycolid, Polylactid, Poly(ϵ -caprolacton) oder Poly(β -hydroxybutyrat). Solche aliphatischen Polyester besitzen im Vergleich zu aromatischen Polyestern niedrige Glasübergangstemperaturen (im Bereich von -60 bis $+60^\circ\text{C}$), niedrige Formbeständigkeitstemperaturen und relativ geringe mechanische Stabilitäten. Um diese nachteiligen Eigenschaften auszuschalten, muß die Forschung gleichfalls auf die Synthese von gemischt aliphatisch-aromatischen und rein aromatischen, bioabbaubaren Polymeren gelenkt werden. In diesem Kontext wurden von Kricheldorf et al. bereits Untersuchungen angestellt, die die Synthese aromatischer Polyester betreffen, welche aus nicht toxischen, natürlich vorkommenden Monomeren wie 4-Hydroxybenzoesäure, Vanillinsäure, Phloretinsäure und Gallussäure aufgebaut sind^{26-28,101}). Auch die Synthese von Copolyesteramiden der 4-Aminobenzoesäure mit Vanillinsäure wurde beschrieben^{102,103}), allerdings waren diese Polyesteramide in gängigen Lösungsmitteln geringer oder mäßiger Acidität unlöslich und unterlagen weiterhin beim Schmelzen starkem thermischen Abbau. Aus diesem Grund wurden in diesem Teil der Dissertation ausgehend von natürlichen Monomeren hyperbranched Polyesteramide synthetisiert, die durch ihre verzweigte Struktur besser löslich und nicht kristallin sind. Darüberhinaus kann durch die Einführung von Verzweigungen in Polymere deren Kompatibilität mit bioabbaubaren Matrix-Materialien verbessert werden.

Die hier beschriebenen Polyesteramide enthalten als natürliche Bausteine 4-Aminobenzoesäure, ein Bestandteil der Folsäure, die ein Wachstoffsstoff für diverse Mikroorganismen ist und für den menschlichen Organismus Vitamin-Charakter hat, sowie das verzweigende Monomer Gallussäure (3,4,5-Trihydroxybenzoesäure). Gallussäure wird von vielen Pflanzen produziert und findet sich frei z.B. im Tee, in der Eichenrinde, in Granatwurzeln und als Glucosid in den Gerbstoffen der Galläpfel (Tanninen). Zudem wurden für die durchgeführten Copolykondensationen ebenfalls natürlich vorkommende Verbindungen eingesetzt: Phloretinsäure (3-(4-Hydroxyphenyl)-propionsäure) und Vanillinsäure (4-Hydroxy-3-methoxybenzoesäure), die beide sowohl in der Natur in verschiedenen Pflanzen als auch im Stoffwechsel des Menschen auftreten.

3.2.2. Synthese der Monomere

Die folgende Abbildung gibt eine Übersicht der für die Synthese der hyperbranched Polyesteramide darzustellenden Monomere:

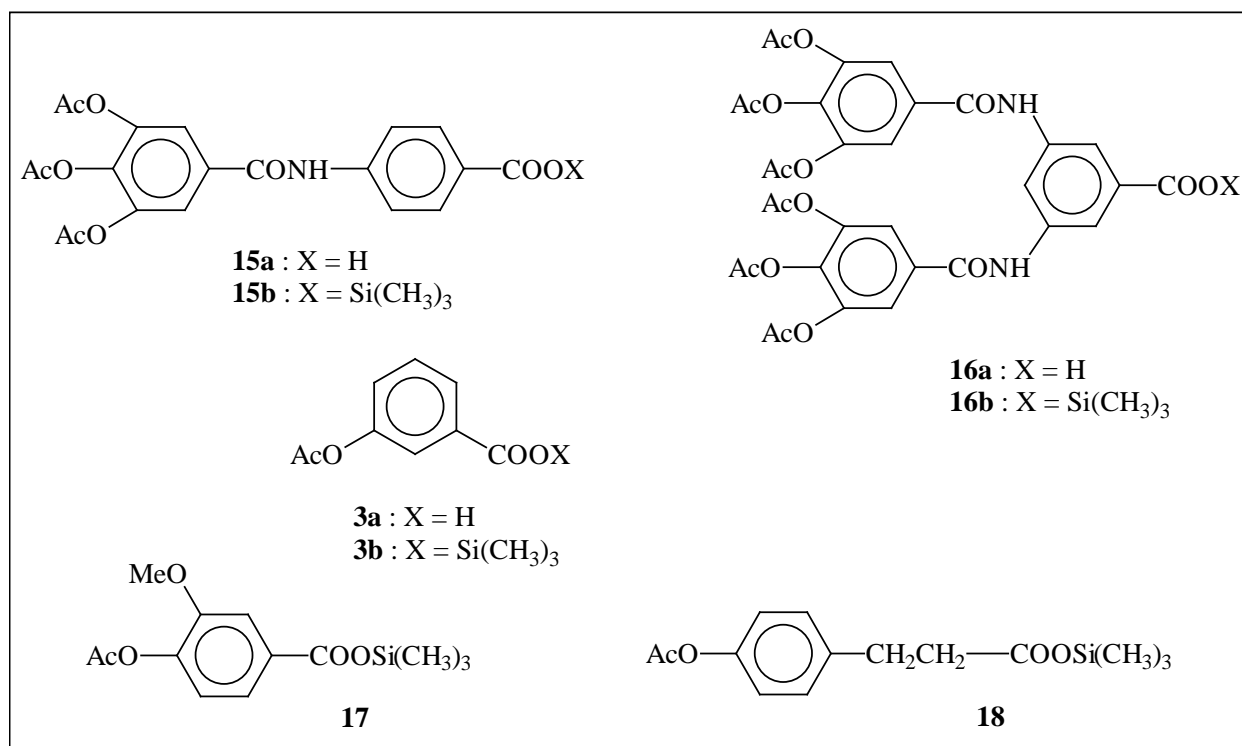


Abb. 3.17. Übersicht über die verwendeten Monomere

Die Synthese der beiden multifunktionellen Monomere **15a** und **16a** wurde durch Reaktion von acetyliertem Gallussäurechlorid mit bissilylierter 4-Aminobenzoesäure bzw. trisilylierter 3,5-Diaminobenzoesäure wie in Abschnitt 3.1.2. für **6a** beschrieben durchgeführt (Abb. 3.18.).

Die Herstellung von 3-Acetoxybenzoesäure **3a** wurde ebenfalls in 3.1.2. beschrieben, ihr Silylester **3b** ist durch Silylierung mit Trimethylchlorsilan und Triethylamin in Toluol zugänglich.

Die Silylester der acetylierten Vanillinsäure **17** und acetylierten Phloretinsäure **18** erhält man aus den freien Säuren in zwei Stufen: Zunächst wird die Hydroxy-Funktion durch Reaktion mit Acetanhydrid (in Toluol mit einer katalytischen Menge Pyridin bei **17**, in Acetanhydrid als Lösungsmittel bei **18**) acetyliert. Anschließend wird die Säure-Funktion durch Reaktion mit Trimethylchlorsilan und Triethylamin in Toluol silyliert. Die Produkte werden durch Vakuumdestillation isoliert.

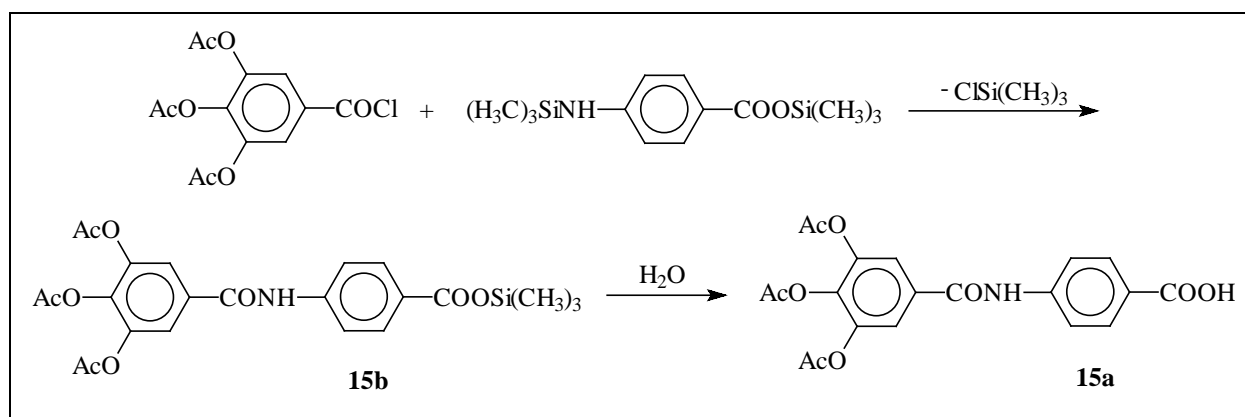


Abb. 3.18. Zweistufige Synthese des Polyesteramid-Monomeren **15a**

3.2.3. Synthese und Charakterisierung der Polyesteramide

3.2.3.1. Homopolykondensationen

Zunächst sollten die Homopolyesteramide der beiden neuen multifunktionellen Monomere 3',4',5'-Trisacetoxybenzoyl-4-aminobenzoessäure **15a** und 3,5-Bis((3',4',5'-trisacetoxybenzoyl)-aminobenzoessäure **16a** synthetisiert werden. Im Fall von **15a** wurden zwei Schmelzpolykondensationen nach der Acetat-Methode bei 240°C und 250°C durchgeführt, indem das Monomer in einen Reaktor eingewogen und schrittweise bis zur Endtemperatur für fünf Stunden polykondensiert wurde. Beide Polykondensationen ergaben vernetzte Produkte. Daraufhin wurden Versuche unternommen, das Monomer **15a** nach der Silylacetat-Eintopf-Methode zu kondensieren. Dazu wurde das Monomer und HMDS in einem Reaktor in Toluol gelöst und sechs Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde mit dem Rückstand **15b** für fünf Stunden eine Schmelzpolykondensation durchgeführt. Wiederum konnten bei allen gewählten Reaktionstemperaturen keine löslichen Polymere erhalten werden.

Im Fall von **16a** war eine Schmelzpolykondensation nach der Acetat-Methode bedingt durch den hohen Schmelzpunkt des Monomers von 296°C nicht realisierbar. Kondensationen nach der oben beschriebenen Silylacetat-Eintopf-Methode konnten zwar wegen des geringeren Schmelzpunkts des Silylesters **16b** durchgeführt werden, führten aber erneut zu unlöslichen, vernetzten Polymeren.

Die wahrscheinlichste Ursache für das Auftreten von Vernetzungen ist die Fries-Umlagerung. Diese bei Phenolestern vorkommende Umlagerung verläuft unter Spaltung des Esters und Bildung eines Acylium-Ions, das als Elektrophil in einer Friedel-Crafts-Acylierung weiter reagiert:

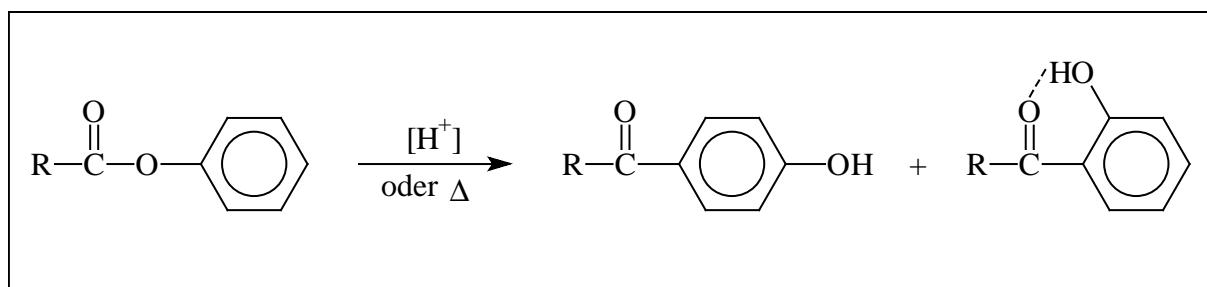


Abb. 3.19. Schematische Darstellung der Fries-Umlagerung

Bei der Umlagerung entstehen Keto- und Hydroxy-Gruppen, wobei die Hydroxy-Gruppen durch Kondensations-Reaktionen die Vernetzungen initiieren können. Bei Temperaturen unter 200°C ist für das Eintreten von Fries-Umlagerungen auf jeden Fall eine Säure-Katalyse erforderlich, allerdings ist bei hinreichend hohen Reaktionstemperaturen auch eine nicht katalysierte, thermische Umlagerung vorstellbar. Kricheldorf et al. berichteten über die Fries-Umlagerung als mutmaßliche Haupt-Abbau-Reaktion bei der Synthese von aromatischen Polyestern bei Temperaturen über 400°C^{104,105}. Aufgrund der hohen Anzahl von Acetat-Gruppen ist die thermische Fries-Umlagerung auch in dem hier angewendeten Temperaturbereich von 200-

300°C nicht ausgeschlossen und kann, sobald nur in etwa 1% dieser Nebenreaktionen auftritt, schon zu einer effizienten Vernetzung der Produkte führen. Möglicherweise ist auch die Enolisierung (bzw. Iminolisierung) von aromatischen Amid-Gruppen und die Weiterreaktion der entstehenden Hydroxy-Gruppen durch Kondensation eine zusätzliche Quelle für Vernetzungen.

3.2.3.2. Copolykondensationen

Um aufzuklären, ob die beiden multifunktionellen Monomere **15a** und **16a** in Copolykondensationen ebenfalls vernetzte Produkte hervorrufen, wurde **16a** mit 3-Acetoxybenzoesäure **3a** und 3-Acetoxybenzoesäuretrimethylsilylester **3b** im Verhältnis 1:2 in der Schmelze cokondensiert (Reaktionsdauer = 5 Stunden). Die erhaltenen Produkte wurden in CH₂Cl₂/TFA 4:1 gelöst, aus Methanol gefällt, abfiltriert und getrocknet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.7. zusammengefaßt und zeigen, daß eine Reaktionstemperatur von 230°C und höher wiederum zu vernetzten Polymeren führt. Bei 220°C hingegen konnten vollständig lösliche Copolyesteramide synthetisiert werden.

Tab. 3.7.

Monomere (Verhältnis = 1:2)	Reaktionstemperatur [°C]	Ausbeute [%]	η_{inh}^a [dl/g]	Elementaranalyse [%]		
				C	H	N
16a / 3a (Acetat-Methode)	220	70	0,17	ber. 59,50 gef. 58,48	3,82 3,60	2,95 3,17
16a / 3a (Acetat-Methode)	230	vernetzt				
16a / 3a (Silylacetat-Eintopf-Methode)	200-240	vernetzt				
16a / 3b	220	90	0,25	ber. 59,50 gef. 58,51	3,82 3,69	2,95 3,21
16a / 3b	230	vernetzt				

a) gemessen bei 20°C, mit $c = 2\text{g/l}$ in CH₂Cl₂/TFA 4:1

Daraufhin wurden Copolykondensationen der Monomere **15a** und **16a** mit den natürlichen Monomeren Vanillin- und Phloretinsäure durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden die acetylierten Vanillin- und Phloretinsäure in der silylierten Form eingesetzt, da vorangegangene Untersuchungen demonstrierten, daß diese Monomere bei der Synthese von hyperbranched Polyestern zu besseren Resultaten führen^{26,27)}, wenn ihre Carboxyl-Gruppen silyliert vorlagen. Darüberhinaus ergibt auch die Copolykondensation von **16a** mit silylierter verglichen mit freier 3-Acetoxybenzoesäure den höheren Viskositätswert (siehe Tab. 3.7.).

Die Cokondensationen von **15a** wurden bei einer maximalen Reaktionstemperatur von 220°C und einer Reaktionsdauer von fünf Stunden durchgeführt und die Produkte wie oben beschrieben aufgearbeitet. Im Fall von **16a** konnte eine Temperatur von 230°C angelegt werden, ohne daß vernetzte Polymere resultierten.

Die Ergebnisse der Copolykondensationen von **15a** mit **17** und **18** in verschiedenen Verhältnissen sind in den Tabellen 3.8. und 3.9. gegenübergestellt:

Tab. 3.8.

15a / 17 / 18	Ausbeute [%]	η_{inh}^a [dl/g]	T_g^b [°C]	Elementaranalyse [%]		
				C	H	N
1:6:0	69	0,27	174	ber. 63,11 gef. 62,02	3,93 3,78	1,12 1,52
1:4:0	78	0,42	195	ber. 62,83 gef. 61,29	3,90 3,78	1,47 1,73
1:2:0	78	0,39	207	ber. 62,29 gef. 61,03	3,84 3,68	2,14 2,40
1:1:1	83	0,43	192	ber. 64,32 gef. 62,63	4,16 4,05	2,14 2,42

a) gemessen bei 20°C, mit $c = 2\text{g/l}$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TFA}$ 4:1

b) DSC-Messungen mit einer Heizrate von 20°C/min.

Tab. 3.9.

15a / 17 / 18	Löslichkeiten						
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TFA}$ 4:1	CHCl_3/TFA 4:1	m-Kresol	DMSO	DCA	NMP	DMF
1:6:0	+	+	+	+	+	+	+
1:4:0	+	+	+	+	+	+	+
1:2:0	+	+	+	+	+	+	-
1:1:1	+	+	+	+	+	+	+

Wie Tabelle 3.9. verdeutlicht weisen die isolierten Copolyesteramide hervorragende Löslichkeiten in verschiedenen Lösungsmitteln auf, darunter auch in solchen geringer oder mäßiger Acidität (m-Kresol, DMSO, NMP, DMF). Der Einbau des verweigenden Bausteins Gallussäure schafft demnach die Voraussetzung für die Synthese von im Gegensatz zu den linearen Copolymeren der 4-Aminobenzoesäure und Vanillinsäure gut löslichen Polyesteramiden.

Die analoge Reihe von Copolykondensationen ausgehend von **16a** (Tab. 3.10. und 3.11.) führt zwar auch zu unvernetzten Copolyesteramiden, diese sind indessen nur in aciden Lösungsmitteln wie $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TFA}$, CHCl_3/TFA oder DCA löslich.

Tab. 3.10.

16a / 17 / 18	Ausbeute [%]	η_{inh}^a [dl/g]	T_g^b [°C]	Elementaranalyse [%]		
				C	H	N
1:6:0	77	0,44	202	ber. 61,24 gef. 59,52	3,90 3,73	1,81 2,21
1:4:0	80	0,33	212	ber. 60,58 gef. 58,39	3,87 3,66	2,24 2,41
1:2:0	84	0,33	229	ber. 59,50 gef. 58,16	3,82 3,74	2,95 2,89
1:1:1	88	0,31	189	ber. 60,89 gef. 59,41	4,05 3,85	2,96 2,92

a) gemessen bei 20°C, mit $c = 2\text{g/l}$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TFA}$ 4:1

b) DSC-Messungen mit einer Heizrate von 20°C/min.

Tab. 3.11.

16a / 17 / 18	Löslichkeiten						
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TFA}$ 4:1	CHCl_3/TFA 4:1	m-Kresol	DMSO	DCA	NMP	DMF
1:6:0	+	+	+	-	+	-	-
1:4:0	+	+	-	-	+	-	-
1:2:0	+	+	-	-	+	-	-
1:1:1	+	+	-	-	+	+	-

Ob die tatsächliche Zusammensetzung der hergestellten Copolyesteramide der durch das molare Verhältnis der Comonomere vorgegebenen Zusammensetzung entspricht, kann prinzipiell mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie überprüft werden. Dafür kamen als Lösungsmittel CDCl_3/TFA und DMSO-d_6 (nicht für die **16a**-Copolyesteramide) in Frage. Wie Abb. 3.20. und Abb. 3.21. veranschaulichen, hat CDCl_3/TFA den Vorteil, daß sich kein Lösungsmittel-Signal im ppm-Bereich von aliphatischen Protonen befindet. Allerdings kann das CDCl_3 -Signal im aromatischen Bereich zu Ungenauigkeiten bei der Integration führen. Der umgekehrte Fall liegt bei DMSO-d_6 vor: Hier überlappen die Signale des DMSO und des im Lösungsmittel meist enthaltenen Wassers teilweise mit denen der aliphatischen Protonen. Abb. 3.21. zeigt zur Verdeutlichung die $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des ausgehend von **15a** und **17** im Verhältnis 1:2 synthetisierten Polyesteramids in DMSO-d_6 und CDCl_3/TFA . Die Bestimmung des tatsächlichen Einbauverhältnisses kann durch Vergleich der Signal-Intensitäten der Methoxy- bzw. Methylen-Protonen der Bausteine **17** und **18** mit denen der gesamten aromatischen Protonen erfolgen. Bei der Verwendung von DMSO kann die Berechnung auch durch Integration der Amid-Signale (10-11 ppm) und der aromatischen Signale durchgeführt werden, da diese im Spektrum gut separiert vorliegen. Im ersteren Fall läßt sich ein leicht niedrigeres Einbauverhältnis der Monomere **17** und **18** feststellen, im zweiten Fall ein leicht erhöhtes, so daß man insgesamt von einem annäherungsweise dem theoretischen Verhältnis entsprechenden Einbau ausgehen kann. Eine

Abschätzung des Einbauverhältnisses mittels Elementaranalyse ist hier im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht aussagekräftig, da die Werte für die verschiedenen Copolyesteramide zu eng beieinander liegen.

Die ^1H NMR-Spektren in Abb. 3.20. zeigen ferner durch die Präsenz von Acetamido-Signalen bei 2,2 ppm, daß auch hier die in Kap. 3.1. und in der Literatur^{48,49)} beschriebenen, für die Synthese von hyperbranched Polyesteramiden typischen Umamidierungen und Umesterungen stattfanden. In den in DMSO- d_6 aufgenommenen Spektren macht sich dies im Auftreten getrennter Benzamido- und Acetamido-Signale bemerkbar (siehe Abb. 3.21.).

Die DSC-Messungen ergaben, daß alle hergestellten hyperbranched Copolyesteramide vollkommen amorph sind und daher lediglich einen Glasübergang zeigen. Aus den Werten für die Glasübergangstemperatur (Tab. 3.8. und Tab. 3.10.) kann entnommen werden, daß der T_g mit höheren Konzentrationen von Amid-Bindungen und damit von Wasserstoffbrücken-Bindungen steigt. Dies ist zum einen innerhalb einer Reihe in Richtung eines niedrigeren Anteils an **17** ersichtlich, zum anderen dadurch, daß generell die **16a**-Copolymere einen höheren T_g aufweisen als die **15a**-Copolymere. Weiterhin wird deutlich, daß der Einbau von Phloretinsäure mit den flexiblen $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ Gruppen in die Copolykondensate die Segment-Beweglichkeit erhöht und mithin die Glasübergangstemperatur senkt.

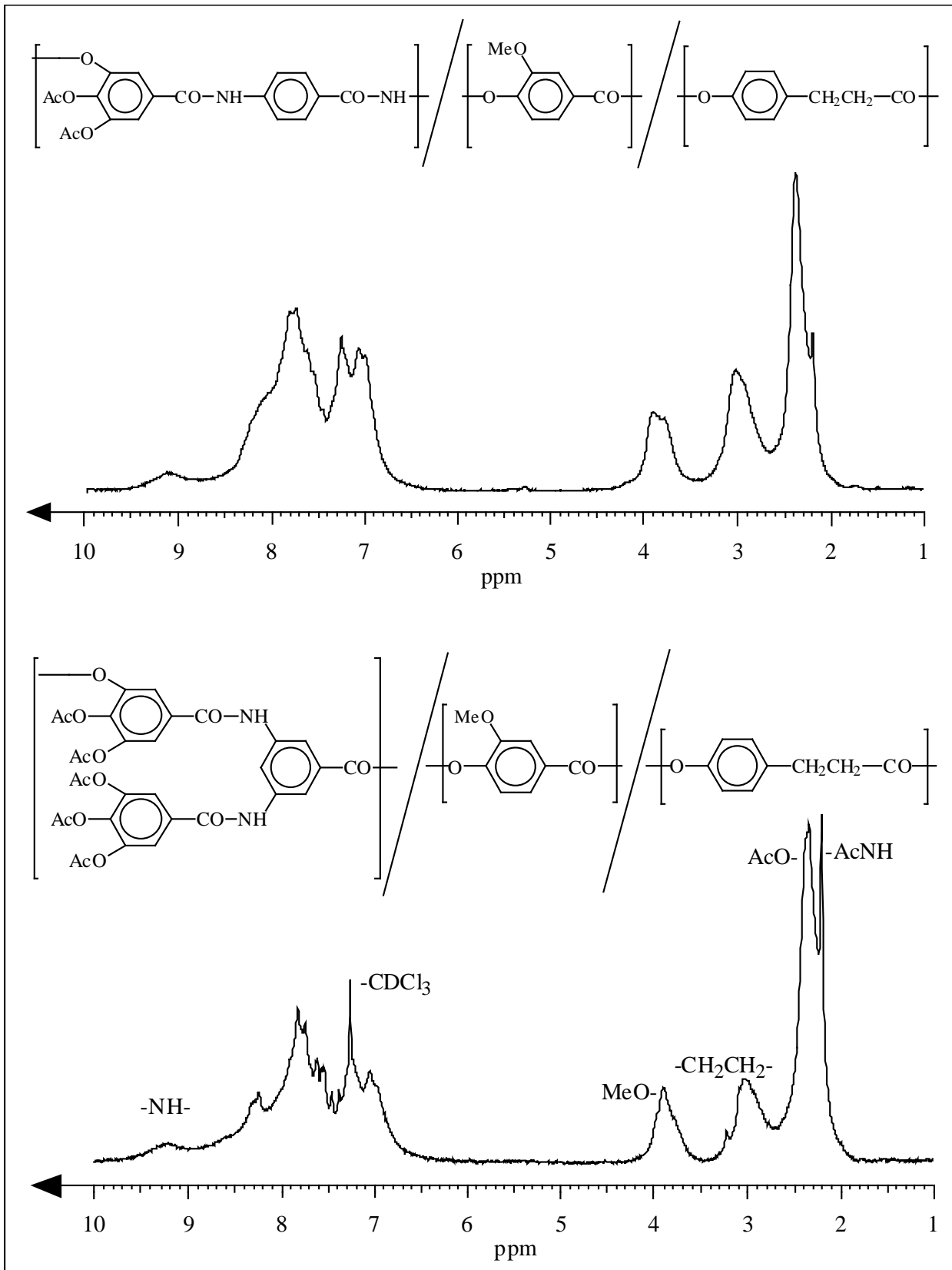


Abb. 3.20. 100 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der 1:1:1-Copolyesteramide in CDCl_3/TFA

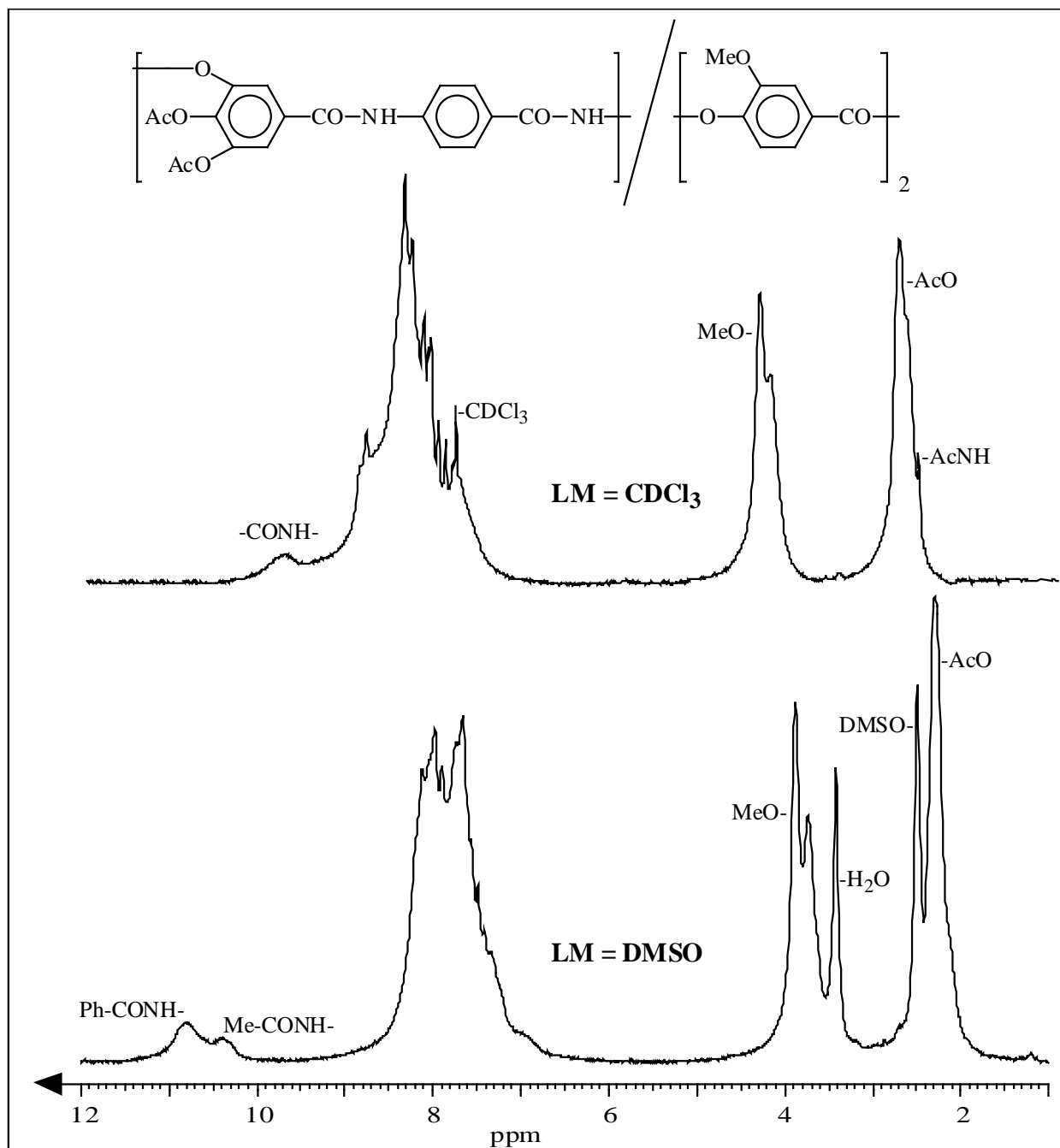


Abb. 3.21. 100 MHz ¹H NMR-Spektren des **15a/17**-Copolyesteramids (Verhältnis = 1:2) in CDCl₃/TFA und DMSO-d₆

Die durchgeführten Elementaranalysen können zwar, wie oben erwähnt, nicht zur Aufklärung der Zusammensetzung der Polyesteramide beitragen, dokumentieren aber durch die verglichen mit den theoretischen Werten allgemein höheren N-Meßwerte und niedrigeren C- und H-Werte zumindest den Trend vieler hyperbranched Polyester und Polyesteramide, Lösungsmittel (in diesem Fall Methanol und TFA) zurückzuhalten. Bei diesen Polymeren ist also eine intensive Trocknung oberhalb der Glasübergangstemperatur erforderlich.

3.3. Hyperbranched Polyesteramide ausgehend von 5-(4'-Carboxy-2'-nitrophenoxy)isophthalsäure

3.3.1. Allgemeines

In diesem Teil der Arbeit sollten die Untersuchungen über die Einflüsse von Verzweigungsstellen auf die Polymereigenschaften von aromatischen Polykondensaten weiter ausgedehnt werden. Zu diesem Zweck wurde das aus Kap. 3.1.3.2.2. und der Literatur^{8,25)} bekannte Konzept des Einbaus eines verzweigenden Elements in Poly(3-hydroxybenzoat) aufgegriffen. Hierfür wurde ausgehend von 5-(4'-Carboxy-2'-nitrophenoxy)isophthalsäure **19** in einer zweistufigen Synthese ein neues multifunktionelles Monomer **21** synthetisiert und mit 3-HBA in verschiedenen Verhältnissen copolykondensiert. Die Verbindung **19** wurde gewählt, da es eine käufliche Chemikalie (Aldrich Co., Milwaukee, USA) ist und in einer relativ unaufwendigen Synthese zu einem interessanten kondensationsfähigen A₃B-Monomer umgesetzt werden kann. Außerdem bietet dieses Monomer durch seine Ether-Bindung eine zusätzliche strukturelle Variante. Auf diese Weise hat man auf Basis von kommerziellen Monomeren und simplen synthetischen Wegen Zugang zu neuen hyperbranched Polyesteramiden, die eine breite Variation von Struktur und Eigenschaften zulassen.

3.3.2. Synthese der Monomere

Die in diesem Abschnitt verwendeten Monomere sind 3-Acetoxybenzoesäuretrimethylsilylester **3b**, dessen Herstellung bereits in Kap. 3.2.2. beschrieben wurde, und 5-(4'-Carboxy-2'-(3''-acetoxybenzoyl)aminophenoxy)isophthalsäure **21**. Deren Synthese ist in der folgenden Abbildung schematisch dargestellt:

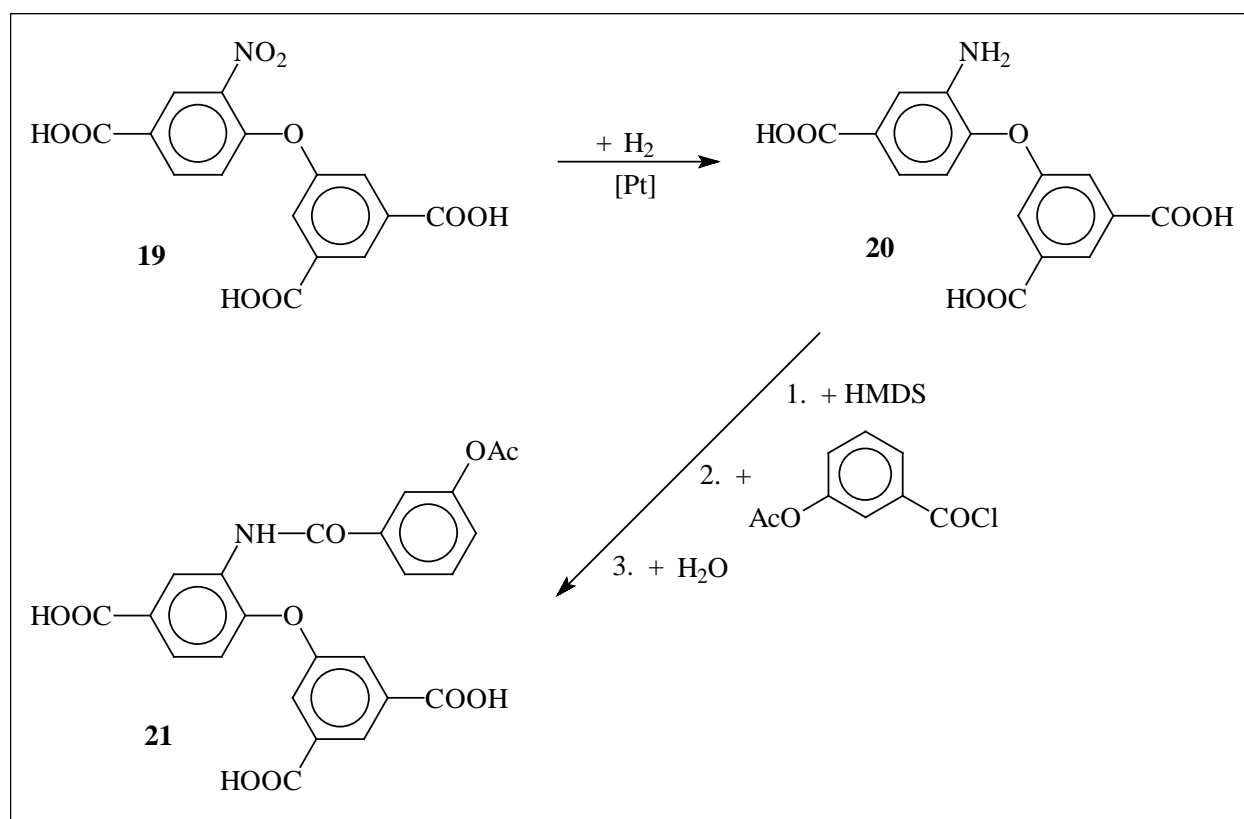


Abb. 3.22. Syntheschema zur Herstellung von 5-(4'-Carboxy-2'-(3''-acetoxybenzoyl)-aminophenoxy)isophthalsäure **21**

Im ersten Schritt wurde die Nitro-Funktion von **19** mit Hilfe von Platin/Aktivkohle-Katalysator hydriert. Die umkristallisierte Aminotricarbonsäure **20** wurde im zweiten Schritt im Eintopf-Verfahren an ihren Carboxy- und Amino-Gruppen durch HMDS silyliert und anschließend mit 3-Acetoxybenzoylchlorid gekuppelt. Die Silylierung bewirkt dabei zum einen die Aktivierung der Amino-Gruppe für den nukleophilen Angriff der Carbonyl-Gruppe des 3-Acetoxybenzoylchlorids und zum anderen einen Schutz der Carboxy-Gruppen vor elektrophilen Angriffen. Schließlich wurden die Trimethylsilylester-Gruppen mit Wasser hydrolysiert, das erhaltene Produkt **21** isoliert und umkristallisiert.

3.3.3. Synthese und Charakterisierung der Polyesteramide

3.3.3.1. Homopolykondensationen

Die Homopolykondensation des neuen multifunktionellen Monomers **21** konnte in der Schmelze nicht in Form der freien Acetoxytricarbonsäure nach der Acetat-Methode durchgeführt werden, da deren Schmelzpunkt von 316°C zu hoch liegt. Aus diesem Grund wurden einige Polykondensationen nach der Silylacetat-Methode durchgeführt, wonach **21** und HMDS in einem Reaktor in Dioxan gelöst und sechs Stunden zum Rückfluß erhitzt wurden. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde mit dem Rückstand für die Dauer von fünf Stunden eine

Schmelzpolykondensation durchgeführt, wobei am Ende der Reaktion für zehn Minuten Vakuum angelegt war. Es stellte sich heraus, daß Reaktionstemperaturen über 240°C zu unlöslichen Polymeren führten. Das bei 240°C synthetisierte Polyesteramid wurde in CH₂Cl₂/TFA 4:1 gelöst, konnte aber nicht mittels Methanol oder Ethanol umgefällt werden. Daher erfolgte die Fällung aus Essigester. Das Produkt wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Die Eigenschaften des Homopolykondensats sind der Tabelle 3.13. im folgenden Abschnitt zu entnehmen. Die relativ geringe inhärente Viskosität von 0,13 dl/g und die gute Löslichkeit des Rohprodukts in den polaren Fällungsmitteln Methanol und Ethanol sind nicht unbedingt ausschließlich auf die für hyperbranched Polymere reklamierten Eigenschaften (gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, geringe Viskosität in Lösung) zurückzuführen, sondern könnten sich auch aus einem geringen Polymerisationsgrad ableiten. Dafür spricht auch die niedrige Ausbeute, die auf einen hohen Anteil niedermolekularer, bei der Umfällung in Lösung bleibender Bestandteile hindeutet. Leider ist ¹H-NMR-spektroskopisch aufgrund unzuverlässiger Integration der Carboxy-Signale infolge von H-Austausch-Reaktionen nicht zu prüfen, ob der bei Polykondensationen für hohe Polymerisationsgrade erforderliche hohe Umsatz (hier entsprechend einer Abreaktion praktisch eines Drittels der Carboxy-Gruppen) erreicht wird.

3.3.3.2. Copolykondensationen

Zur Darstellung von Copolyesteramiden unterschiedlicher Verzweigungsdichte wurde das A₃B-Monomer **21** mit 3-Acetoxybenzoylchlorid **3b** in verschiedenen Verhältnissen copolykondensiert:

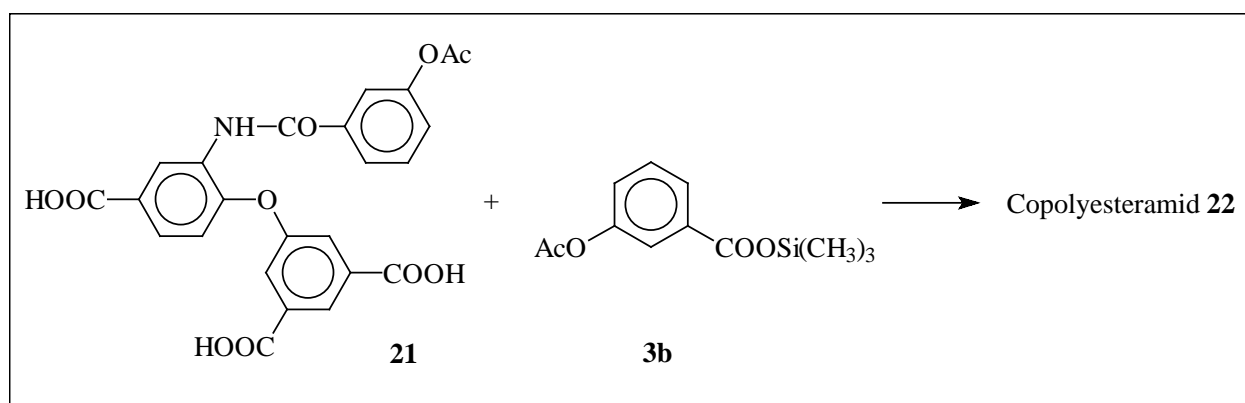


Abb. 3.23. Herstellung von hyperbranched Copolyesteramiden durch Copolykondensation von **21** und **3b**

Hierbei konnte die freie Acetoxytricarbonsäure eingesetzt werden da sie sich während der Reaktion in dem flüssigen Comonomer **3b** löst. Die Edukte wurden in dem vorgesehenen Verhältnis in den Reaktor eingewogen und für fünf Stunden (davon die letzten zehn Minuten unter Vakuum) polykondensiert. Da pro Äquivalent **21** drei Säure-Gruppen vorhanden sind und diese in Verbindung mit der Reaktionstemperatur mit zunehmenden Anteil an Monomer **21** Vernetzungs-Reaktionen auslösen können, wurden für jedes Monomer-Verhältnis Polykondensationen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt und anschließend geprüft, ob die Produkte in CH₂Cl₂/TFA löslich oder infolge von Vernetzungen unlöslich sind. Tabelle 3.12. gibt die Ergebnisse wieder:

Tab. 3.12.

21/3b	Reaktionstemperatur [°C]			
	230	240	250	260
1:3	-	-	(-)	(-)
1:6	(+)	+	-	(-)
1:12	(+)	(+)	+	-
1:30	(+)	(+)	(+)	+

+ : Polymer in CH₂Cl₂/TFA 4:1 löslich

- : Polymer vernetzt

(+) : Nicht hergestelltes aber vermutlich lösliches Polymer

(-) : Nicht hergestelltes aber vermutlich vernetztes Polymer

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, führen höhere **21/3b**-Verhältnisse tatsächlich eher zu vernetzten Polymeren, beim Verhältnis 1:3 ist die Synthese eines löslichen Polymers im gewählten Temperaturbereich überhaupt nicht möglich. Die löslichen Produkte konnten aus Methanol gefällt werden und wurden anschließend abfiltriert und getrocknet. Die Eigenschaften der Homo- und Copolyesteramide sind in folgender Tabelle gegenübergestellt:

Tab. 3.13.

21/3b	Reaktions- temperatur	Ausbeute [%]	$\eta_{inh}^{a)}$ [dl/g]	$T_g^{b)}$ [°C]
∞	240	72	0,13	247
1:6	240	58	0,20	190
1:12	250	65	0,29	152
1:30	260	60	0,41	146

a) gemessen bei 20°C, mit c = 2g/l in CH₂Cl₂/TFA 4:1

b) DSC-Messungen mit einer Heizrate von 20°C/min.

Eine ^1H -NMR-spektroskopische Überprüfung des tatsächlichen Einbauverhältnisses läßt sich prinzipiell durch den Vergleich der Integrale der Amid-Protonen von **21** und der gesamten aromatischen Protonen durchführen, ist aber nicht aussagekräftig bei den 1:12- und 1:30-Polymeren, da die Signale der Amid-Protonen nicht ausreichend intensiv sind. Im Fall des 1:6-Copolymeren ergibt sich ein rechnerisches Verhältnis von 1:7, was den Schluß zuläßt, daß der Baustein **21** unterdurchschnittlich in allen Polymeren eingebaut ist. Die geringen Ausbeuten könnten dafür ebenfalls ein Indiz sein, wenn man annimmt, daß sich die Fraktion mit höherem **21**-Anteil dem Verhalten des **21**-Homopolyesteramids annähert und beim Umfällen eher in Methanol gelöst bleibt. Die in DMSO- d_6 aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren der synthetisierten Copolymere sind in Abb. 3.24. dargestellt.

Die Viskositäten nehmen innerhalb der Reihe hin zu Copolymeren mit höherem linearen Anteil und damit zu höherem hydrodynamischen Volumen den erwarteten Verlauf und nähern sich den Werten für reines, nach der Silylacetat-Methode ausgehend von **3b** synthetisiertes Poly(3-hydroxybenzoat) (0,55-0,74 dl/g, siehe Kap. 3.1.3.2.2.) an.

Die Glasübergangstemperaturen der Copolyesteramide zeigen ebenfalls eine deutlich erkennbare Tendenz innerhalb der Reihe der **21/3b**-Verhältnisse und liegen zwischen denen der Homopolymere von **21** ($T_g = 247^\circ\text{C}$) und **3b** ($T_g = 134\text{-}138^\circ\text{C}$, siehe Kap. 3.1.3.2.2.).

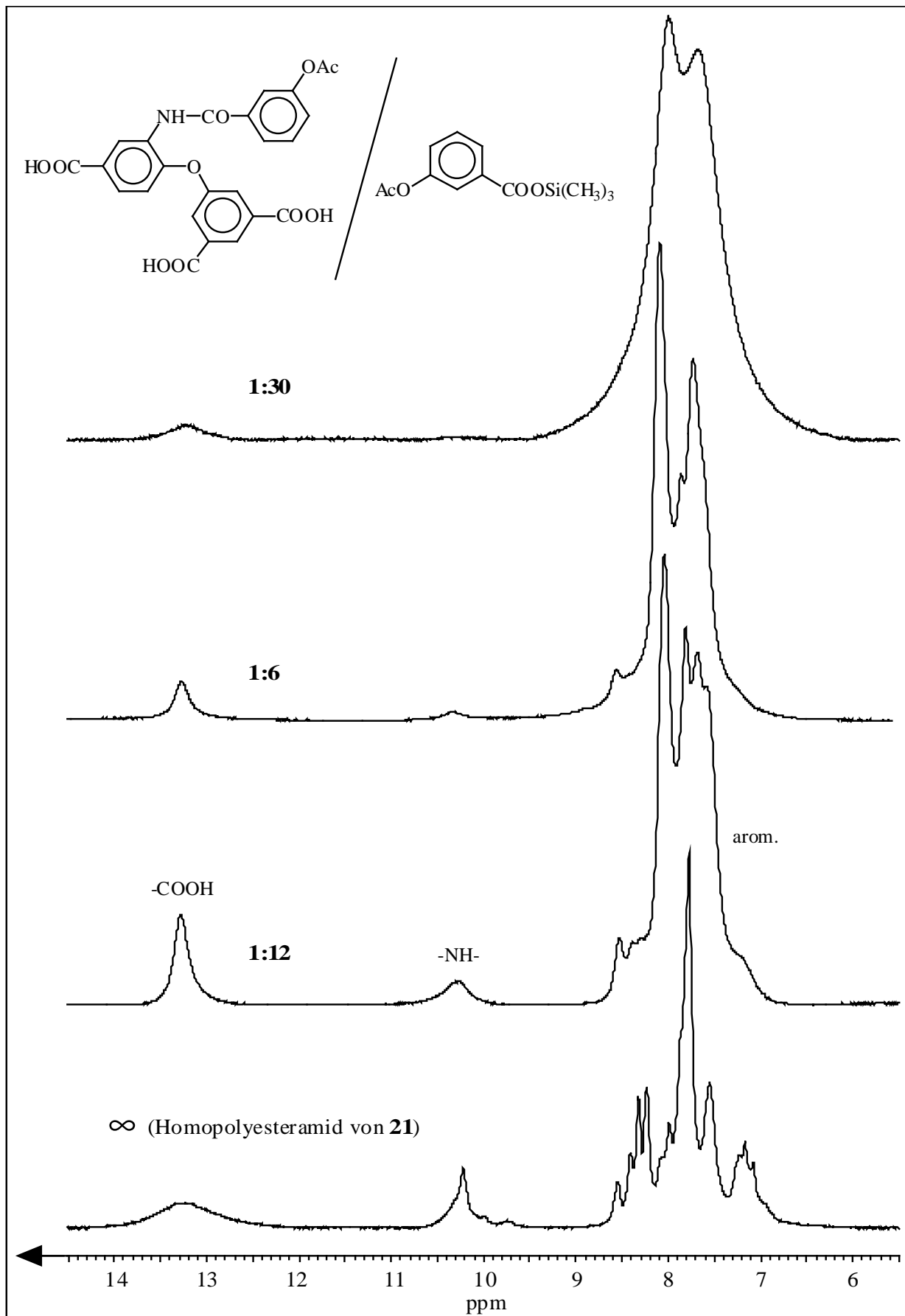


Abb. 3.24. 100 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der hyperbranched Polyesteramide ausgehend von **21** und **3b** in DMSO

3.4. Hyperbranched Polyesterimide ausgehend von 4,5-Dichlorphthalsäure

3.4.1. Allgemeines

Aromatische Polyimide weisen hervorragende thermische und mechanische Eigenschaften auf, sind aber aufgrund der Steifigkeit und starken Polarität der Imid-Gruppe in der Regel unschmelzbar und unlöslich. Ein Ziel der Forschung ist es daher, Polyimide so zu modifizieren, daß ihre Verarbeitbarkeit verbessert wird, ohne daß ihr positives Eigenschaftsprofil verloren geht. Dies kann z.B. durch Einbau flexibler Knickstellen in die Polymerhauptkette oder durch die Einführung von Substituenten als Seitenkette erfolgen. Eine andere Strategie beinhaltet die Verknüpfung von Imiden mit anderen Gruppen, womit man nicht nur eine Erleichterung der Verarbeitbarkeit, sondern auch eine Kombination der Eigenschaften erreichen kann. Die wichtigsten modifizierten Polyimide findet man in den Gruppen der Polyamidimide (siehe auch Kap. 3.5.), Polyetherimide und Polyesterimide.

Eine weitere Modifikations-Variante ist die Einführung von Verzweigungen in die Polymerhauptkette, um die Kristallinität herabzusetzen und die Löslichkeit zu erhöhen. Imid-Verbindungen wurden mit der Synthese von verzweigten Polymeren zwar schon in Zusammenhang gebracht, allerdings lediglich als potentiell lineares Comonomer¹⁰⁷⁾ oder als Sternzentrum²⁵⁾. Von Verzweigungs-Monomeren mit Imid-Gruppen und deren Polyreaktion wurde in der Literatur bislang noch nicht berichtet.

In dieser Dissertation sollte in Erweiterung der Diplomarbeit von Th. Wollheim¹⁰⁶⁾ erstmalig ein AB₂-Monomer mit Imid-Struktur dargestellt und für die Synthese von hyperbranched Polyesterimiden eingesetzt werden. Desweiteren sollte dieses Monomer **26b** mit verschiedenen Ester- und Esterimid-Monomeren copolykondensiert werden, um ein breites Spektrum von Struktur und Eigenschaft der hyperbranched Polyesterimide zu verwirklichen.

3.4.2. Synthese der Monomere

Das neue trifunktionelle Esterimid-Monomer wurde auf dem in Abb. 3.25. dargestellten Syntheseweg hergestellt. Ausgangssubstanz war kommerziell erhältliche 4,5-Dichlorphthalsäure, die durch Erhitzen in einer Mischung aus Acetanhydrid und Toluol zum 4,5-Dichlorphthalsäureanhydrid **23** umgesetzt wurde. **23** und 4-Aminobenzoesäureethylester wurden mit Acetanhydrid als Zyklisierungs-Reagenz in DMF zum N-(4-Ethoxycarbonylphenyl)-4,5-dichlorphthalimid **24** umgesetzt. Die Imid-Bildung erfolgt dabei in zwei Schritten, die bei der Beschreibung der Synthese der Esterimid-Comonomere (siehe unten) näher erläutert werden. **24** wurde im Anschluß mit jeweils zwei Äquivalenten 4-Mercaptophenol und Kalium-*tert*-butylat durch Rühren bei Raumtemperatur in N-(4-Ethoxycarbonylphenyl)-4,5-bis-(4-hydroxyphenylthio)phthalimid **25** überführt. Dabei wurde das 4-Mercaptophenol aufgrund der niedrigeren Acidität der Hydroxy-Gruppe selektiv an der Mercapto-Funktion deprotoniert, welche danach in einer nukleophilen Reaktion beide Chlor-Funktionen von **24** austauschte, ohne daß

Nebenreaktionen wie der nukleophile Angriff des Thiolats auf die Ester-Gruppe in größerem Maße stattfanden. Auf diese Weise konnte das Imid **25** in 92%er Ausbeute gewonnen werden.

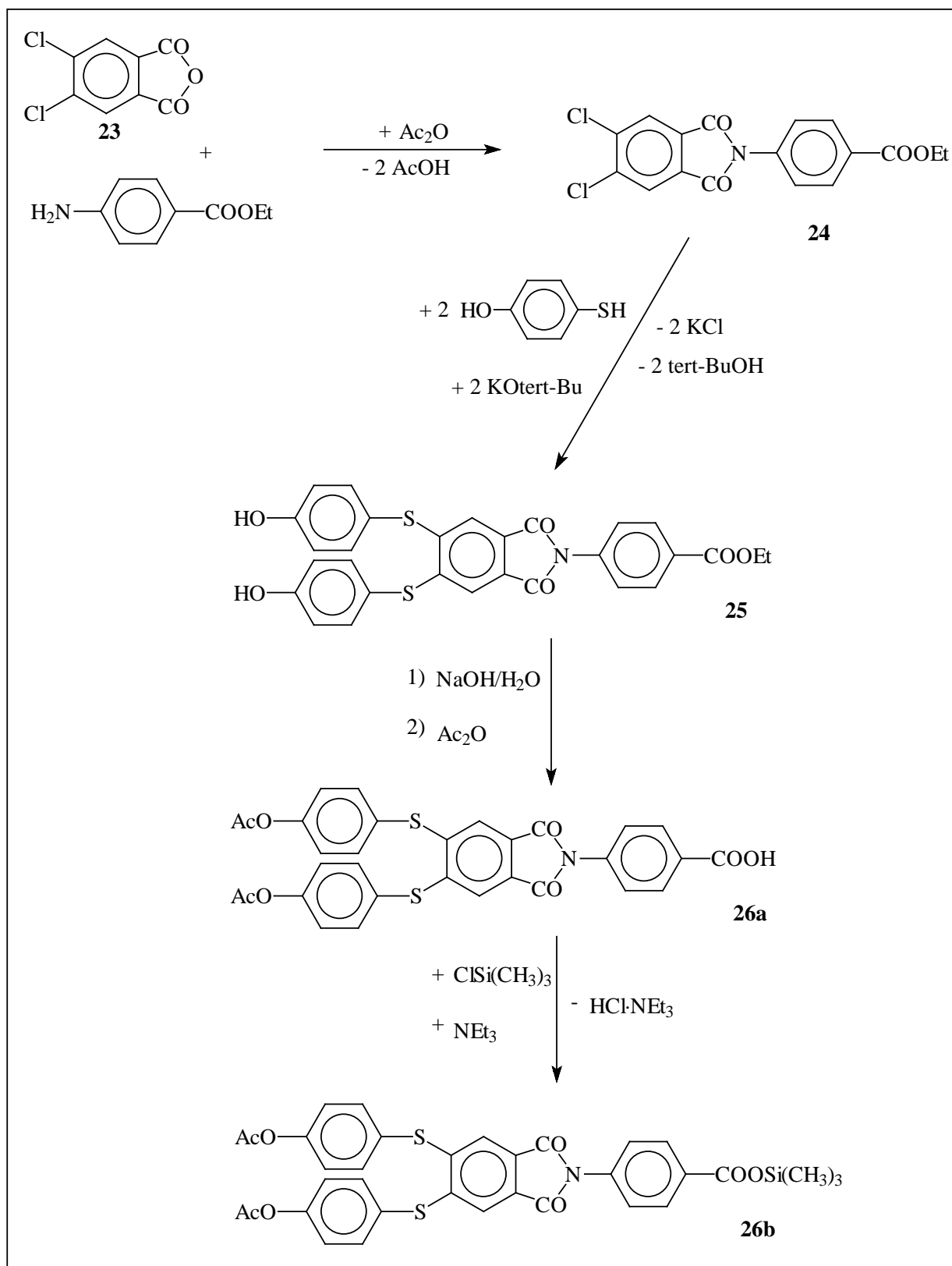


Abb. 3.25. Syntheschema zur Darstellung neuer trifunktioneller Esterimid-Monomere

Die Synthese von N-(4-(Carbonylphenyl)-4,5-bis-(4-acetoxyphenylthio)phthalimid **26a** erfolgte in zwei Schritten: Zunächst wurde die Ester-Gruppe unter milden Bedingungen mit Natronlauge verseift, danach wurde das Zwischenprodukt mit Acetanhydrid in Toluol gekocht. Dies hatte zum einen die Acetylierung der Hydroxy-Gruppen zur Folge, zum anderen wurden dadurch die gegebenenfalls im ersten Schritt infolge der Hydrolyse eines Teils der Imid-Gruppen entstandene Amidsäure wieder zum Imid zyklisiert (siehe auch unten). In der letzten Stufe wurde die Säure-Funktion von **26a** mit HMDS in siedendem p-Xylol silyliert. Das erhaltene N-(4-(Trimethylsilyloxy-carbonylphenyl)-4,5-bis-(4-acetoxyphenylthio)phthalimid **26b** fiel nach dem Abkühlen aus der Reaktionslösung aus und konnte nach dem Abfiltrieren, Waschen und Trocknen ohne Vakuumdestillation in reiner Form isoliert werden.

Die in diesem Teil der Arbeit verwendeten Comonomere sind in der folgenden Abbildung dargestellt:

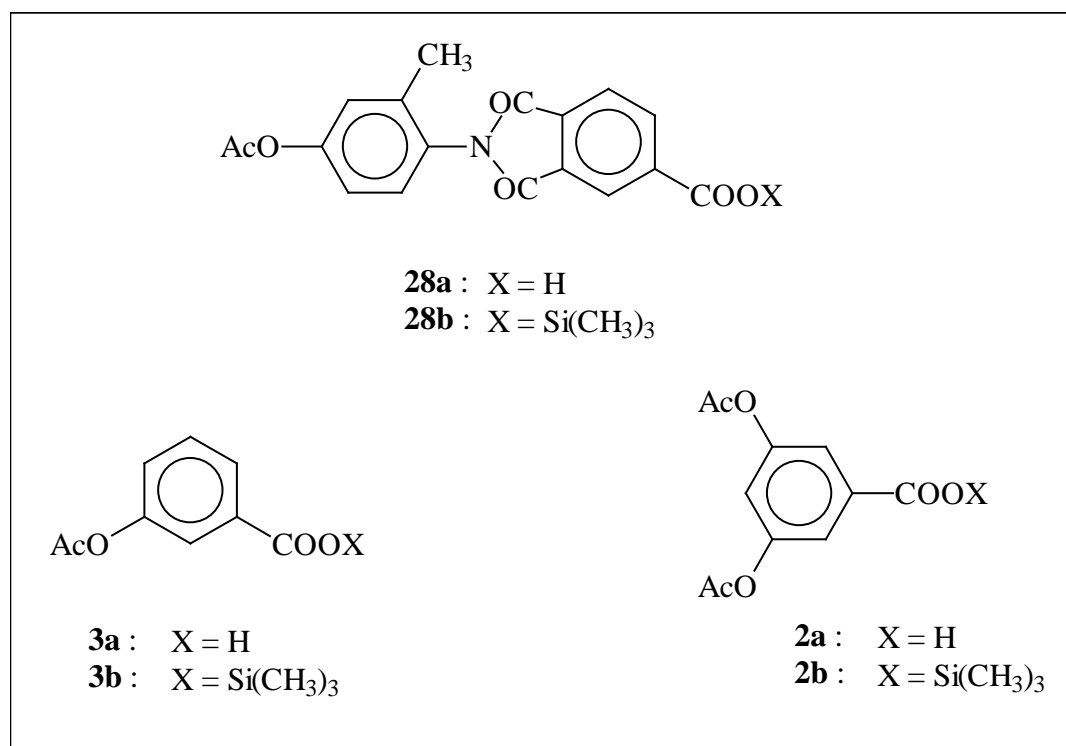


Abb. 3.26. Übersicht über die verwendeten Comonomere

Die Herstellung von 3-Acetoxybenzoesäure **3a** und deren Silylester **3b** wurde in Kap. 3.1. und Kap. 3.2. beschrieben. 3,5-Dihydroxybenzoesäure wurde analog acetyliert und silyliert.

N-(4-Acetoxy-2-methylphenyl)trimellitimid **28a** wurde ausgehend von 4-Amino-m-Kresol und Trimellitsäureanhydrid in zwei Schritten synthetisiert (Abb. 3.27.): Im ersten Schritt bilden das Amin und das Anhydrid in DMF bei 80-120°C die Amidsäure **27**. Diese vollzog nach Zusatz von Acetanhydrid als wasserentziehendes Reagenz und Pyridin als Katalysator einen Ringschluß zum Imid. Parallel wurde dabei die Hydroxy-Funktion acetyliert.

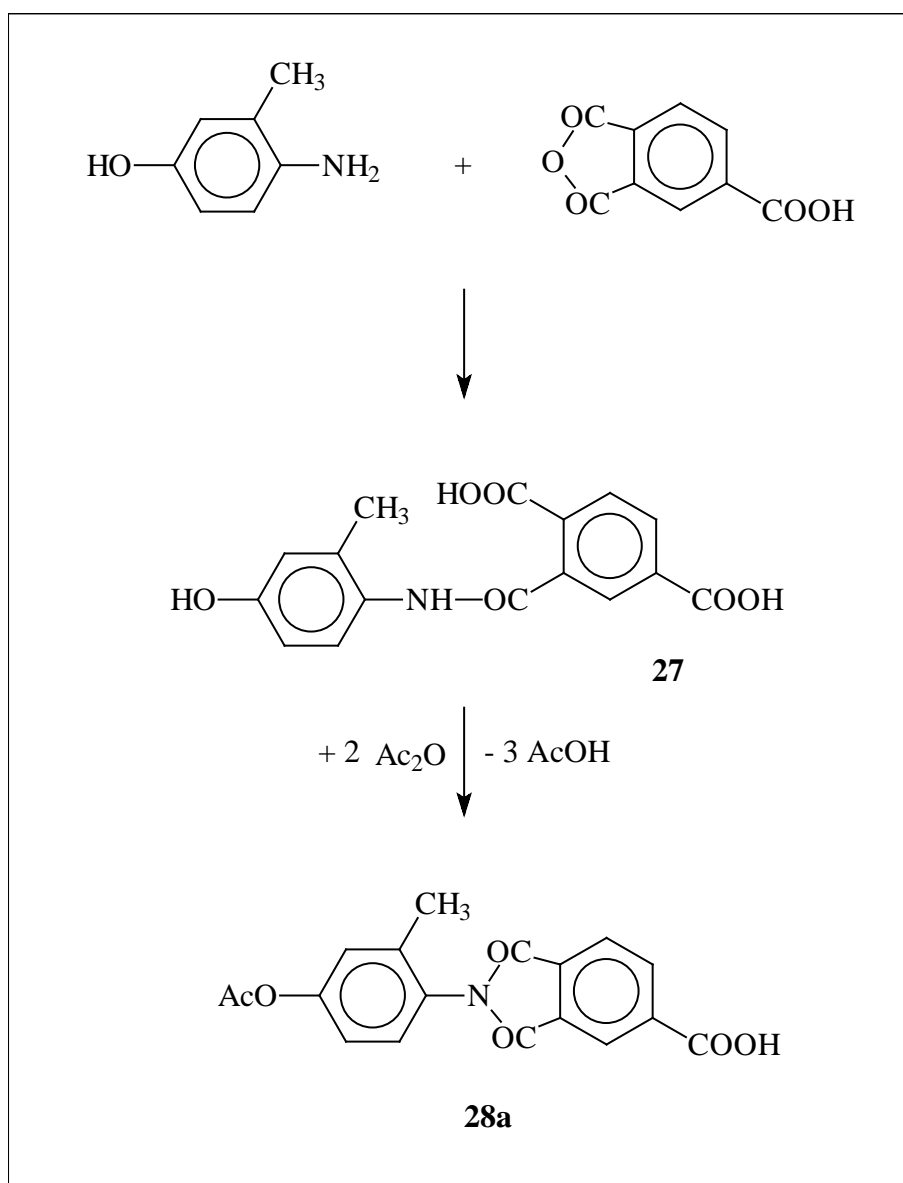


Abb. 3.27. Darstellung von N-(4-Acetoxy-2-methylphenyl)trimellitimid **28a**

3.4.3. Synthese und Charakterisierung der Polyesterimide

3.4.3.1. Homopolykondensationen

In vorangegangenen Untersuchungen konnte festgestellt werden, daß alle Versuche zur Homopolykondensation des potentiellen Monomeren **25** durch Umesterungs-Reaktionen der freien Hydroxy-Gruppen und der Ethylester-Gruppen fehlschlugen, da sie entweder nur zu oligomeren oder zu komplett vernetzten Produkten führten¹⁰⁶). Auch die Schmelzpolykondensation des Esterimid-Monomers **26a** ergab nur vernetzte Polymere, da aufgrund des hohen Schmelzpunkts von **26a** (289°C) die Reaktionstemperaturen zu hoch lagen. Erwartungsgemäß liegt der Schmelzpunkt des Monomers **26b** mit silylierter Carboxy-Gruppe mit 216°C deutlich niedriger, so daß einige erfolgreiche Homopolykondensationen durchgeführt werden konnten. Dazu wurde das

Monomer in eine Glasreaktor eingewogen und im Stickstoffstrom polykondensiert. Gegebenenfalls wurde ein Umesterungs-Katalysator zugesetzt. Die Kondensationen wurden bei verschiedenen Reaktionstemperaturen und -zeiten durchgeführt. Die Produkte wurden anschließend in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TFA}$ 4:1 gelöst, aus Methanol gefällt und abfiltriert. Die Trocknung erfolgte bei 120°C im Vakuum. Die Reaktionsbedingungen und die Eigenschaften der resultierenden hyperbranched Polyesterimide sind in der nachstehenden Tabelle aufgelistet:

Tab. 3.14.

Polymer Nr.	Reaktionszeit	Katalysator	Reaktionstemperatur	Ausbeute [%]	$\eta_{\text{inh}}^{\text{a)}}$ [dl/g]	$T_g^{\text{b)}}$ [$^\circ\text{C}$]
29.1	5h + 30 Min. Vakuum	--	270	vernetzt		
29.2	6h	--	250	89	0,18	210
29.3	6h	$\text{Ti}(\text{OiPr})_4$	250	83 ^{c)}	0,25 ^{c)}	223 ^{c)}
29.4	6h + 5 Min. Vakuum	MgO/ZnO	250	45 ^{c)}	0,15 ^{c)}	237 ^{c)}
29.5	6h + 5 Min. Vakuum	Bu_2SnO	250	60 ^{c)}	0,34 ^{c)}	237 ^{c)}
29.6	5 h	Bu_2SnO	250	85	0,19	221

a) gemessen bei 20°C , mit $c = 2\text{g/l}$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TFA}$ 4:1

b) DSC-Messungen mit einer Heizrate von $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

c) löslicher Anteil

Zunächst wurden Homopolykondensationen ohne Umesterungs-Katalysator durchgeführt. Trotz der Silylierung der Carboxy-Gruppe und der Vermeidung von säurekatalysierten Nebenreaktionen konnten bei einer Kondensationstemperatur von 270°C starke (thermische) Vernetzungs-Reaktionen festgestellt werden. Bei einer Temperatur von 250°C konnte zwar ein lösliches Produkt (Polymer **29.2** in Tab. 3.14) synthetisiert werden, allerdings war dessen inhärente Viskosität von 0,18 dl/g relativ niedrig.

Auf Grund dessen wurden weitere Polykondensationen bei 250°C unter Zusatz dreier unterschiedlicher Umesterungs-Katalysatoren unternommen. Nur im Fall von Bu_2SnO konnte ein vollständig lösliches Polymer erhalten werden (Polymer **29.6** in Tab. 3.14), aber dessen Viskosität war gegenüber dem ohne Katalysator hergestellten Polymer **29.2** nicht wesentlich höher. Eine deutlich höhere Viskosität war bei dem teilvernetzten Polymer **29.5** zu finden, gleichwohl konnte dieses wegen der Vernetzung nur in 60%er Ausbeute gewonnen werden.

Schließlich wurde mit dem Esterimid-Monomer **26a** noch eine Polykondensation nach der Silylacetat-Eintopf-Methode durchgeführt. Dazu wurde die freie Säure mit HMDS in siedendem Toluol silyliert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand bei 250°C für sechs Stunden polykondensiert. Das resultierende Produkt (nicht in Tab. 3.14.) war zwar vollständig löslich, wies aber erneut eine geringe Viskosität von 0,18 dl/g auf.

Die Struktur der Homopolyesterimide ist für die NMR-spektroskopische Charakterisierung ungünstig, da weder die ^1H - noch die ^{13}C -NMR-Spektren eine Aufspaltung der Acetoxy-Signale zeigen. Auch die Signale im aromatischen Bereich der ^1H -NMR-Spektren geben keinen Aufschluß, da sie mit Ausnahme der Phthalimid-Signale (y in Abb. 3.28.) durch starke Überlappung gekennzeichnet sind. In den ^{13}C -NMR-Spektren (ohne Abbildung) sind nur drei Carbonyl-Signale registrierbar: ein Acetat-Signal bei 173,6 ppm, ein Imid-Signal bei 168,0 ppm sowie ein Ester-Signal bei 166,2 ppm. Darüberhinaus läßt sich feststellen, daß die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der ohne Umesterungs-Katalysator synthetisierten hyperbranched Polyesterimide nicht exakt mit denen der mit Katalysator synthetisierten übereinstimmen. Bisher wurde jedoch keine Erklärung für diese Unterschiede gefunden.

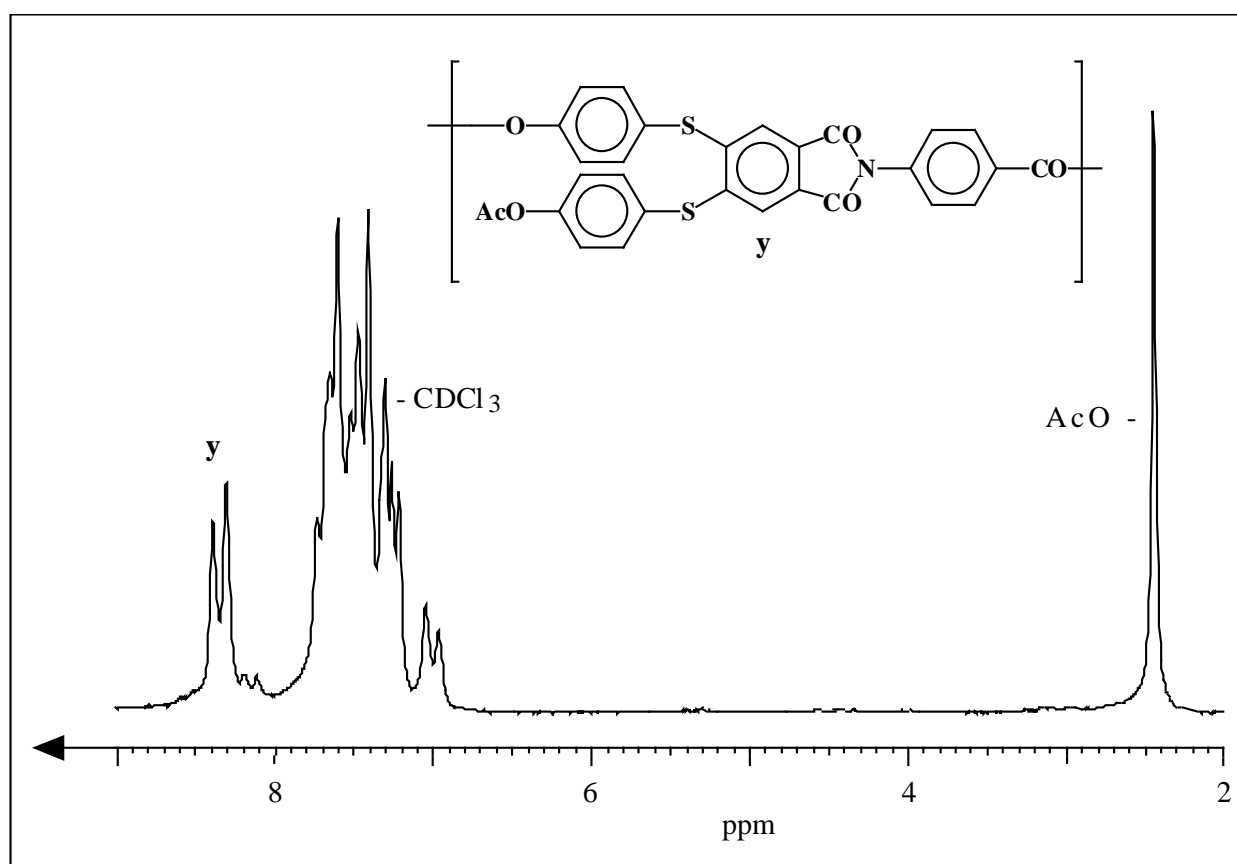


Abb. 3.28. 100 MHz ^1H -NMR-Spektrum des Homopolyesterimids **29.6** in CDCl_3/TFA

Alle aufgenommenen DSC-Diagramme der Polyesterimide zeigen, wie im allgemeinen aufgrund der unregelmäßigen, hochverzweigten Struktur bei hyperbranched Homopolymeren zu erwarten, lediglich Glasübergangstemperaturen. Der T_g des Polyesterimids **29.2** von 210 °C liegt beispielsweise etwa 50°C höher als der eines Polyesters der 3,5-Dihydroxybenzoesäure mit Acetat-Endgruppen und vergleichbarer inhärenter Viskosität²⁴⁾ und 10-20°C höher als der eines Polyesteramids der 3,5-Dihydroxybenzoesäure und 3-Aminobenzoesäure ebenfalls mit Acetat-Endgruppen und vergleichbarer Viskosität⁴⁹⁾.

3.4.3.2. Copolykondensationen

3.4.3.2.1. Copolyesterimide von 26a/b mit 28a/b

Um hyperbranched Copolyesterimide zu synthetisieren, die ausschließlich aus Esterimid-Monomeren aufgebaut sind, wurden zunächst die trifunktionellen Monomere **26a** und **26b** mit N-(4-Acetoxy-2-methylphenyl)trimellitimid **28a** und dessen Silylester **28b** kokondensiert:

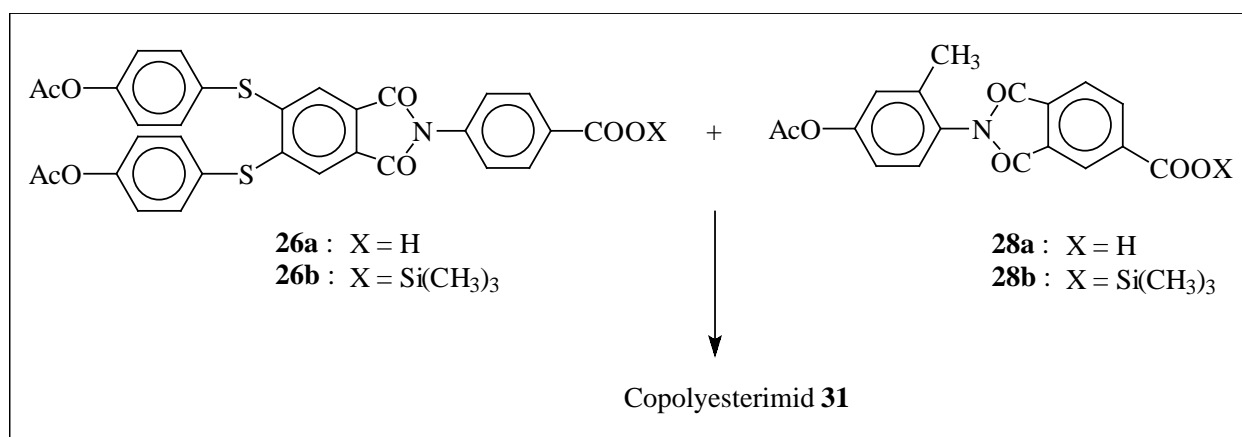


Abb. 3.29. Herstellung von hyperbranched Copolyesterimiden durch Copolykondensation von **26a/b** mit **28a/b**

Der Methyl-Substituent des linearen Comonomeren hat die Konsequenz, daß die N-Phenyl-Gruppe sterisch annähernd senkrecht zum Imid-Ring steht. Aufgrund dieser Struktur und Konformation sollten sich Löslichkeit und Schmelzbarkeit der Copolyesterimide **30** verbessern lassen, obwohl das reine Homopolyesterimid von **28a** ein kristallines, unschmelzbares Material ist¹⁰⁸). Kricheldorf et al. konnten den positiven Einfluß von Methyl-Substituenten auf Löslichkeit und Schmelzbarkeit im Fall der Synthese von linearen Copolyestern bereits nachweisen¹⁰⁹).

Die Copolykondensationen und die Aufarbeitung der in CH₂Cl₂/TFA löslichen Produkte wurden wie für die Synthese der Homopolykondensate beschrieben durchgeführt, wobei die Reaktionsdauer sechs Stunden betrug. Die Ergebnisse sind in Tab. 3.15. und Tab. 3.16. zusammengefaßt:

Tab. 3.15.

Polym. Nr.	26a/28a	26b/28a	26b/28b	Reaktions-temperatur	Ausbeute [%]	η_{inh}^a [dl/g]	T _g ^b [°C]
30.1	1:2	--	--	260	vernetzt		--
30.2	1:2	--	--	240	--	--	--
30.3	1:4	--	--	260	vernetzt		--
30.4	1:4	--	--	240	vernetzt		--
30.5	--	1:2	--	240	77	0.27	249
30.6	--	1:4	--	230	vernetzt		--
30.7	--	--	1:2	240	--	--	--
30.8	--	--	1:4	240	86	0.18	258

a) gemessen bei 20°C, mit c = 2g/l in CH₂Cl₂/TFA 4:1 b) DSC-Messungen mit einer Heizrate von 20°C/min.

Tab. 3.16.

Polym. Nr.	26a/28a	26b/28a	26b/28b	Löslichkeiten				
				CH ₂ Cl ₂ /TFA	o-CIPhe	C ₆ F ₆ OH	HFIP	NMP
30.1	1:2	--	--	-	-	-	-	-
30.2	1:2	--	--	-	-	+	+	-
30.3	1:4	--	--	-	-	-	-	-
30.4	1:4	--	--	-	-	-	-	-
30.5	--	1:2	--	+	-	+	+	-
30.6	--	1:4	--	-	-	-	-	-
30.7	--	--	1:2	-	-	+	-	-
30.8	--	--	1:4	+	-	+	-	-

Vier Copolykondensationen der Monomere **26a** und **28b** wurden nach der Acetat-Methode ausgeführt (Polymere **30.1-30.4**). Trotz des hohen Schmelzpunkts des Monomers **26a** (289°C) ist die Durchführung der Polykondensationen bei Reaktionstemperaturen ab 240°C möglich, da sich **26a** unter diesen Bedingungen in der Polymerschmelze von **28a** löst. Auf der anderen Seite verursachen Temperaturen über 240°C Vernetzungen, so daß bei diesen Kondensationen nur ein lösliches Polymer synthetisiert werden konnte (Polymer **30.2**). Allerdings beschränkte sich dessen Löslichkeit auf die teuren Lösungsmittel Hexafluorisopropanol und Pentafluorphenol und infolgedessen wurde auf die Umfällung der Rohprodukte und weitere Charakterisierungen verzichtet. Wurde das silylierte trifunktionelle Monomer **26b** eingesetzt, konnte bei einer Copolykondensation im Verhältnis 1:2 die Reaktionstemperatur auf 230°C gesenkt und ein auch in CH₂Cl₂/TFA lösliches Produkt (Polymer **30.5**) hergestellt werden. Die Kondensation im Verhältnis 1:4 bedingte für ein vollständiges Aufschmelzen von **28a** wiederum eine Temperatur von 240°C und führte erneut zu einem vernetzten Polymer. Wurden beide Comonomere silyliert eingesetzt, was durch eine Polykondensation von **26a** und **28a** nach der Silylacetat-Eintopf-Methode realisiert wurde, konnten bei einer Temperatur von 240°C sowohl ein lösliches 1:2-Copolymer als auch ein lösliches 1:4-Copolymer isoliert werden (Polymere **30.7** und **30.8**). Dieser Befund zeigt abermals, daß die Abwesenheit von freien Carboxy-Gruppen das Risiko säurekatalysierter Nebenreaktionen, die zu Vernetzungen führen können, mindert.

3.4.3.2.2. Copolyesterimide von 26a/b mit 3a/b

Zur Darstellung von hyperbranched Polyesterimiden mit variabler Verzweigungsdichte wurden zwei Reihen von Copolykondensationen durchgeführt. Zum einen wurde das silylierte trifunktionelle Monomer **26b** in verschiedenen Verhältnissen mit silylierter 3-Acetoxybenzoesäure **3b** nach der Silylacetat-Methode copolykondensiert, zum anderen wurde eine analoge Serie mit den entsprechenden Monomeren mit freier Carboxy-Gruppe **26a** und **3a** nach der Acetat-Methode vorgenommen:

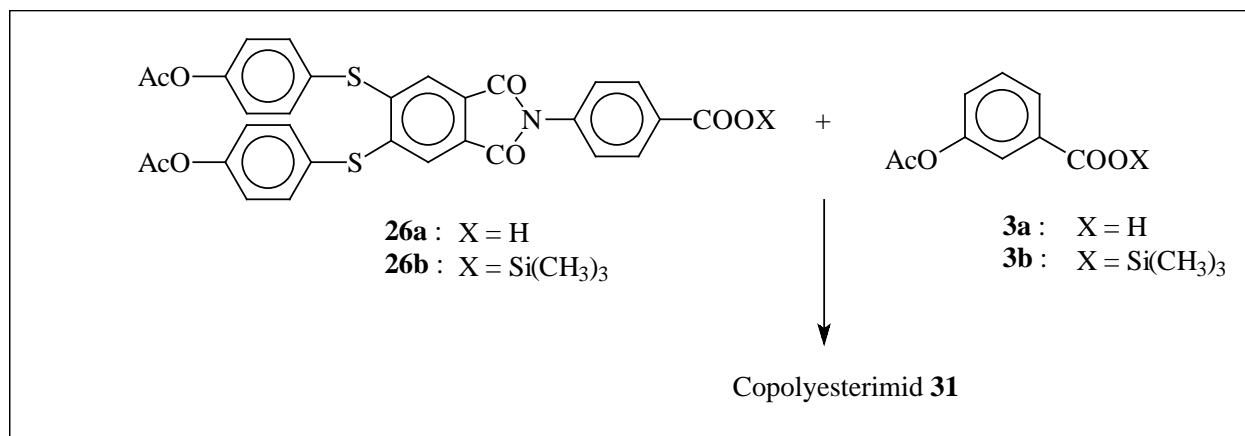


Abb. 3.30. Herstellung von hyperbranched Copolyesterimiden durch Copolykondensation von **26a/b** mit **3a/b**

Die Kondensationen und die Aufarbeitung der Produkte wurden prinzipiell wie in Kap. 3.4.3.1. beschrieben durchgeführt. Die genauen Reaktionsbedingungen und die Eigenschaften der Produkte sind in beiden folgenden Tabellen gegenübergestellt:

Tab. 3.17.

Polymer Nr.	26a/3a	Reaktionszeit	Reaktions-temperatur	Ausbeute [%]	η_{inh}^a [dl/g]	T _g ^{b)} [°C]
31.1	1:1	5h + 5 Min. Vakuum	240	91	0,55	194
31.2	1:2	5h + 15 Min. Vakuum	255	21 ^{c)}	--	180 ^{c)}
31.3	1:2	5h + 5 Min. Vakuum	240	88	0,42	175
31.4	1:5	5h + 15 Min. Vakuum	240	92	0,47	159
31.5	1:10	5h + 5 Min. Vakuum	240	86	0,34	149

a) gemessen bei 20°C, mit c = 2g/l in CH₂Cl₂/TFA 4:1

b) DSC-Messungen mit einer Heizrate von 20°C/min.

c) löslicher Anteil

Tab. 3.18. Reaktionstemperatur = 270°C; Reaktionszeit = 5 h + 5 Min. Vakuum

Polymer Nr.	26b/3b	Katalysator	Ausbeute [%]	η_{inh}^a [dl/g]	T_g^b [°C]
31.6	1:1	--	85	0,27	178
31.7	1:2	Bu ₂ SnO	68	0,29	174
31.8	1:2	Ti(OiPr) ₄	vernetzt		
31.9	1:5	--	75	0,29	139
31.10	1:10	Bu ₂ SnO	69	0,20	135

a) gemessen bei 20°C, mit $c = 2\text{g/l}$ in CH₂Cl₂/TFA 4:1

b) DSC-Messungen mit einer Heizrate von 20°C/min.

Aus Tab. 3.17. wird ersichtlich, daß im Gegensatz zu den im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Copolykondensationen bei 240°C alle ausgehend von **3a** und **26a** nach der Acetat-Methode synthetisierten Polymere vollständig löslich sind und über relativ hohe inhärente Viskositäten verfügen. Bedauerlicherweise kann keine Molekulargewichts-Bestimmung per GPC vorgenommen werden, da die Copolyesterimide nur in aciden, für die GPC ungeeigneten Lösungsmitteln löslich sind, aber Erfahrungswerte aus der Synthese von hyperbranched Polyester und Copolyestern^{24,25} legen bei den hier erzielten Viskositäten mittlere Molekulargewichte im Bereich von $M_w = 10^5$ nahe. Der Versuch einer weiteren Steigerung des Molekulargewichts durch Kondensationen bei höheren Temperaturen schlug fehl, da dadurch wiederum Vernetzungs-Reaktionen initiiert wurden. Sind beide Comonomere silyliert, kann die Reaktionstemperatur hingegen auf 270°C erhöht werden, ohne daß sich vernetzte Polymere ergeben (siehe Tab. 3.18.). Allerdings weisen diese hyperbranched Copolyesterimide gegenüber der Acetat-Methode wesentlich niedrigere inhärente Viskositäten auf. In diesem Fall reduziert das Fehlen von sauren Protonen also die Wahrscheinlichkeit der Vernetzung durch Nebenreaktionen, wirkt sich aber auf der anderen Seite negativ auf das Molekulargewicht aus, da es eine wirksame Katalyse der Umesterungen, auf die ja Acetat- und Silylacetat-Methode beruhen, verhindert. Die Addition von „externen“ Umesterungs-Katalysatoren zieht in diesem Zusammenhang auch keine Verbesserung der Ergebnisse nach sich (Polymere **31.7**, **31.8** und **31.10** in Tab. 3.18.).

Die ¹H-NMR-Spektren der Copolyesterimide gleichen Verhältnisses unterscheiden sich je nach Kondensations-Methode nur geringfügig und erlauben aufgrund der genauen Zuordnung der Signale im aromatischen Bereich (x, y, u und v in Abb. 3.31.) die Bestimmung der molaren Zusammensetzung der Copolymere. Dabei stellt sich heraus, daß die Zusammensetzung in allen Fällen der durch das molare Verhältnis der Comonomere vorgegebenen Zusammensetzung entspricht.

Hauptteil

Theoretisch ist es auch möglich, den Verzweigungsgrad der hergestellten Polymere mittels NMR-Spektroskopie nach der in Kap. 1.2.2. beschriebenen Formel zu ermitteln. Allerdings sind die ^1H -NMR-Spektren im aromatischen Bereich zu komplex, als daß die Signale den linearen, verzweigten und terminalen Monomereinheiten präzise zuzuordnen wären.

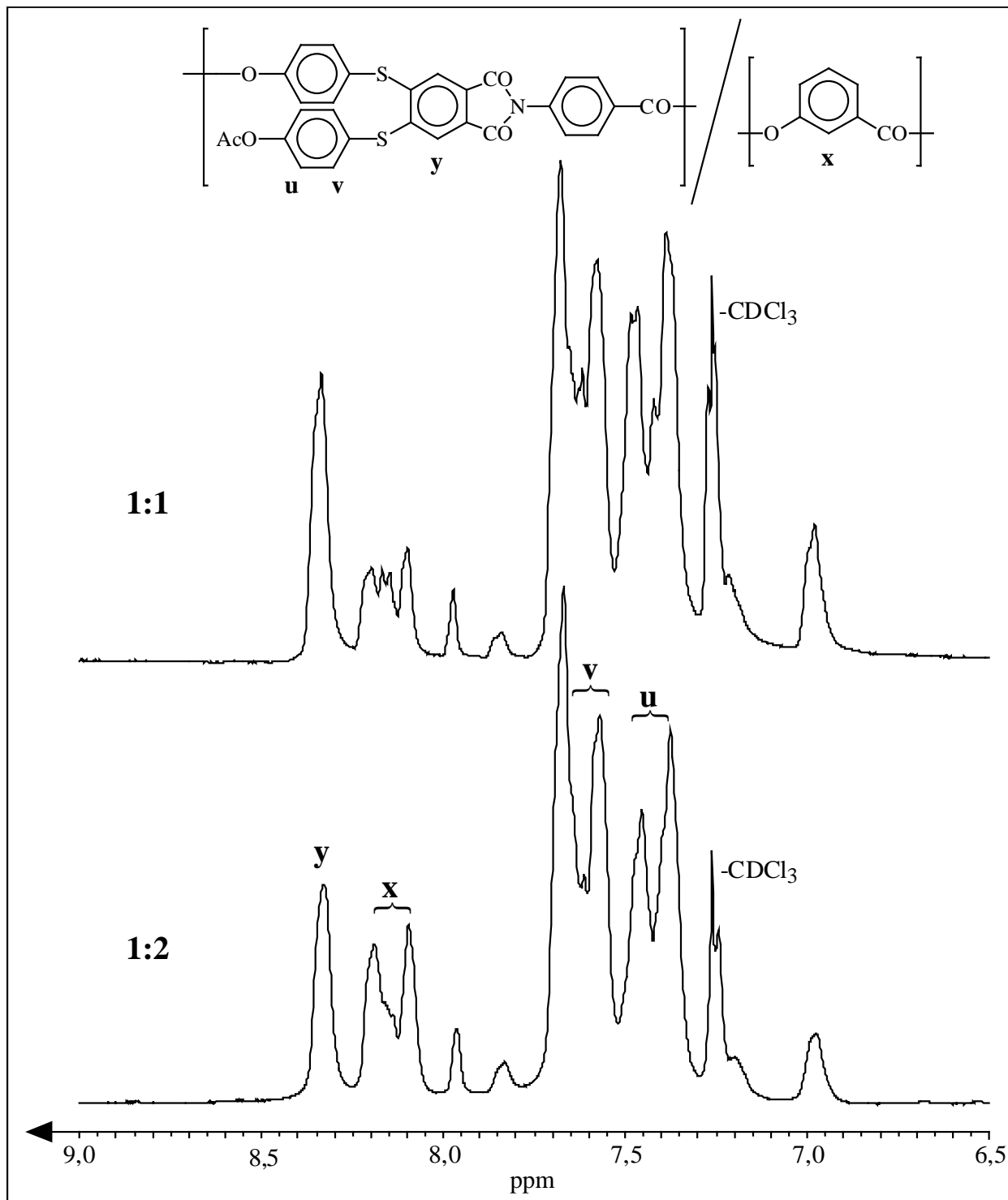


Abb. 3.31. 360 MHz ^1H -NMR-Spektren (aromatischer Bereich) der Copolyesterimide **31.1** und **31.3** in CDCl_3/TFA

Die ^{13}C -NMR-Spektren zeigen zwei Signale für Acetyl-Gruppen (a und b in Abb. 3.32.) und drei Signale für aromatische Ester-Gruppen (u, v und w in Abb. 3.32.), vermitteln aber ebenso keine Informationen bezüglich des Verzweigungsgrades.

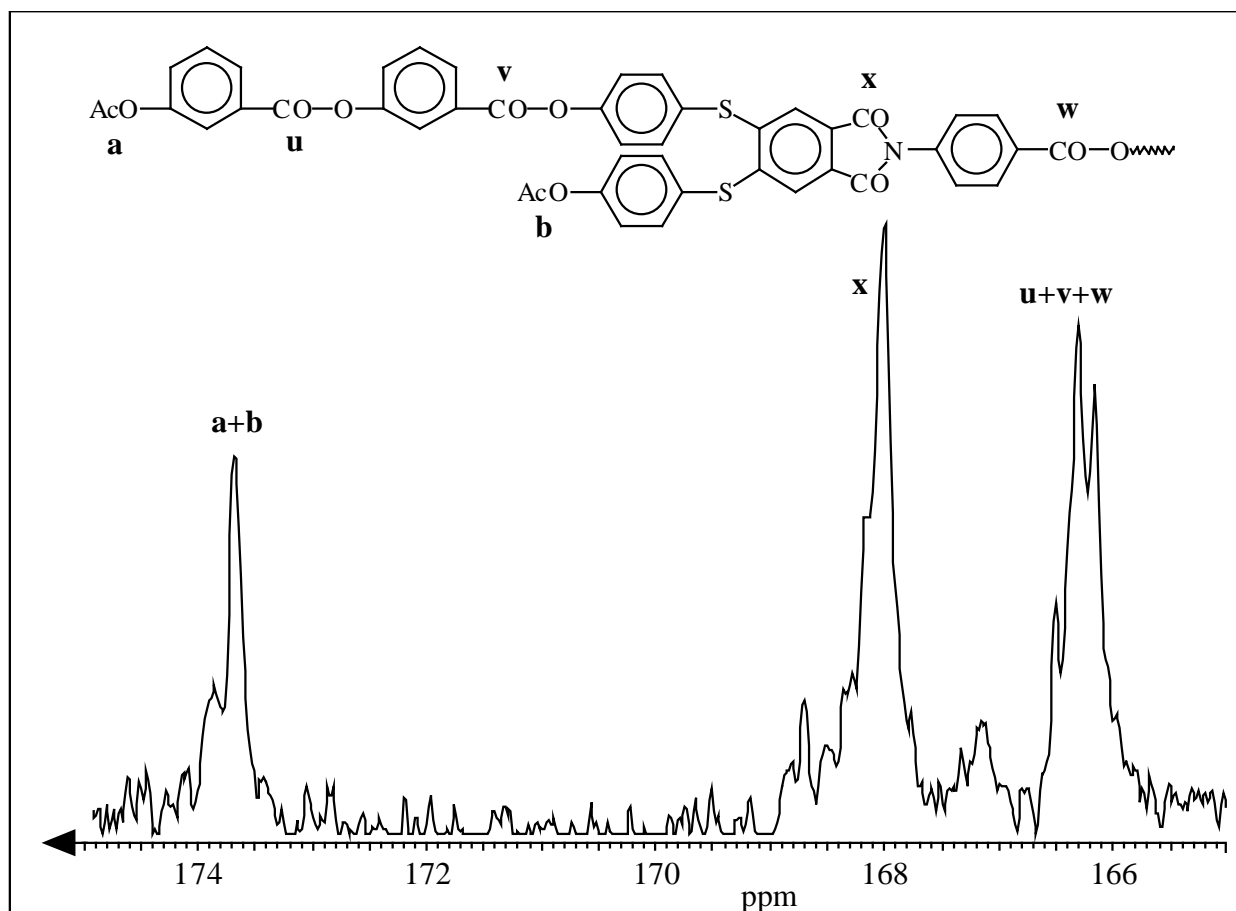


Abb. 3.32. 25 MHz ^{13}C -NMR-Spektrum (Carbonyl-Bereich) des Copolyesterimids **31.1** in CDCl_3/TFA

Die Glasübergangstemperaturen der hyperbranched Copolyesterimide liegen zwischen den Werten für die Homopolyesterimide von **26a/b** (210-237°C, siehe 3.4.3.1.) und für die Homopolyester von **3a/b** (104-138°C, siehe Kap. 3.1.3.2.2.). Abb. 3.33. läßt erkennen, daß sie dabei mit der molaren Zusammensetzung in Richtung der linearen Polymere kontinuierlich abnehmen, ohne wie bei den Copolyestern der 3-Hydroxybenzoesäure mit 3,5-Dihydroxybenzoesäure²⁵⁾ oder mit Gallussäure¹¹⁰⁾ ein (ungewöhnliches) Minimum zu durchlaufen.

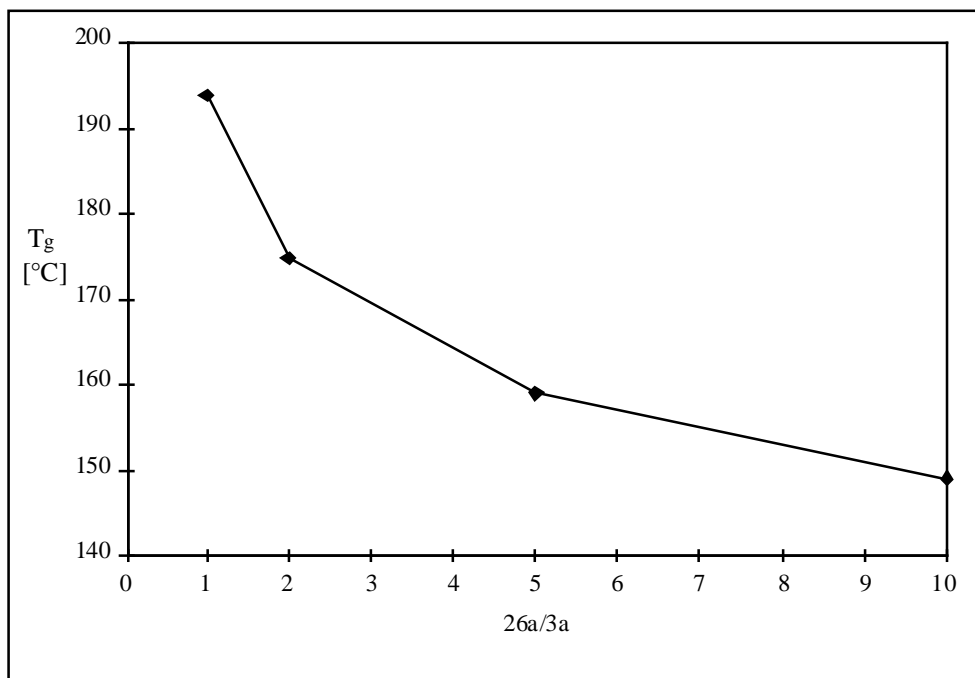


Abb. 3.33. Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Verhältnis **26a/3a**

3.4.3.2.3. Copolyesterimide von **26a/b** mit **2a/b**

Die letzte Serie von Polykondensationen der neuen AB₂-Monomere **26a** und **26b** umfaßt die Cokondensation mit 3,5-Dihydroxybenzoesäure und hat den Zweck, hyperbranched Copolyesterimide zu synthetisieren, die ausschließlich aus trifunktionellen Bausteinen aufgebaut sind. Im Unterschied zu den im vorigen Abschnitt behandelten Polyesterimiden kann hierdurch der Anteil an Ester-Funktionen im Copolymeren variiert werden, ohne daß sich dieses auf die Verzweigungsdichte auswirkt. Dazu wurde **26a** mit **2a** nach der Acetat-Methode und **26b** mit **2b** nach der Silylacetat-Methode copolykondensiert:

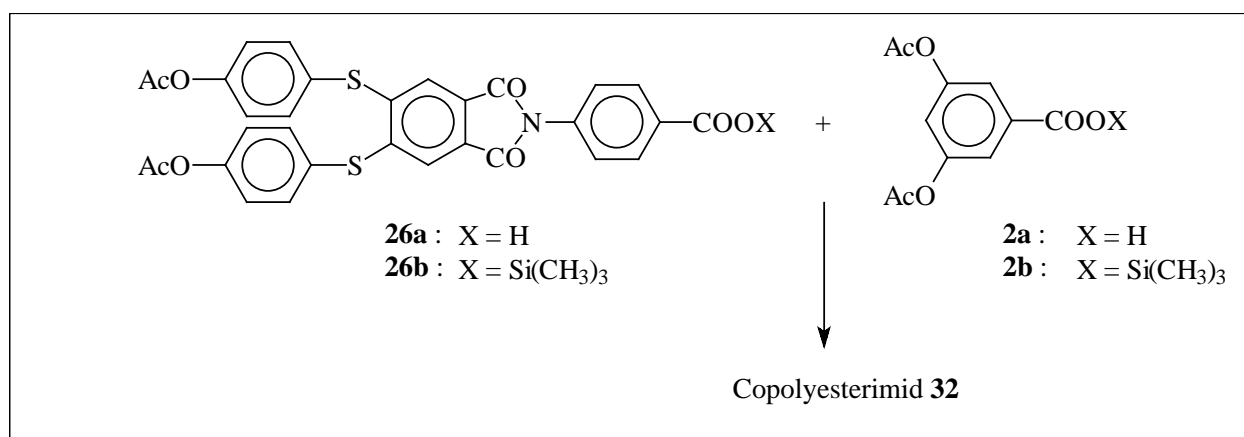


Abb. 3.34. Herstellung von hyperbranched Copolyesterimiden durch Copolykondensation von **26a/b** mit **2a/b**

Bei beiden Methoden konnte unter Vermeidung von Vernetzungen eine Reaktionstemperatur von 250°C angelegt werden, wobei die Reaktionsdauer bei der Acetat-Methode fünf Stunden und bei der Silyacetat-Methode sechs Stunden betrug. Am Ende wurde jeweils noch für fünf Minuten unter Vakuum kondensiert. Umfällung und Trocknung der Produkte erfolgte wie in Kap. 3.4.3.1.. Der nachstehenden Tabelle sind die Charakterisitika der hergestellten hyperbranched Copolyesterimide zu entnehmen.

Tab. 3.19.

Polymer Nr.	26a/2a	26b/2b	Reaktionszeit	Ausbeute [%]	η_{inh}^a [dl/g]	T_g^b [°C]
32.1	1:1	--	5h + 5 Min. Vakuum	91	0,45	194
32.2	1:2	--	5h + 5 Min. Vakuum	83	0,32	185
32.3	1:5	--	5h + 5 Min. Vakuum	93	0,36	176
32.4	1:10	--	5h + 5 Min. Vakuum	91	0,30	170
32.5	--	1:1	6h + 5 Min. Vakuum	80	0,24	193
32.6	--	1:10	6h + 5 Min. Vakuum	92	0,25	177

a) gemessen bei 20°C, mit $c = 2\text{g/l}$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TFA}$ 4:1

b) DSC-Messungen mit einer Heizrate von 20°C/min.

Wie bei den 3-HBA-Copolykondensaten sind auch hier die nach der Acetat-Methode dargestellten Polyesterimide durch höhere Viskositäts-Werte gekennzeichnet. Die Werte liegen zwischen 0,30 dl/g für das 1:10-Copolymer und 0,45 dl/g für das 1:1-Copolymer und damit etwas niedriger als bei den 3-HBA-Copolykondensaten. Da es sich aber hierbei um ausschließlich aus Verzweigungs-Monomeren zusammengesetzte Polymere handelt, die per se geringere Viskositäten als lineare Polymere besitzen, lassen sich bei diesen hyperbranched Copolyesterimiden Molekulargewichte (M_w) bis zu Werten um 10^5 vermuten.

Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Charakterisierung gibt wiederum keinen Aufschluß über das Ausmaß der Verzweigungen in den Copolymeren. da das dafür dienliche, exponierte Engruppensignal, welches beim Homopolyester der 3,5-Dihydroxysäure auftritt^{24,25,111}) (x in Abb. 3.35.), in den für die hyperbranched Polyesterimide aufgenommenen Spektren nicht eindeutig detektierbar ist.

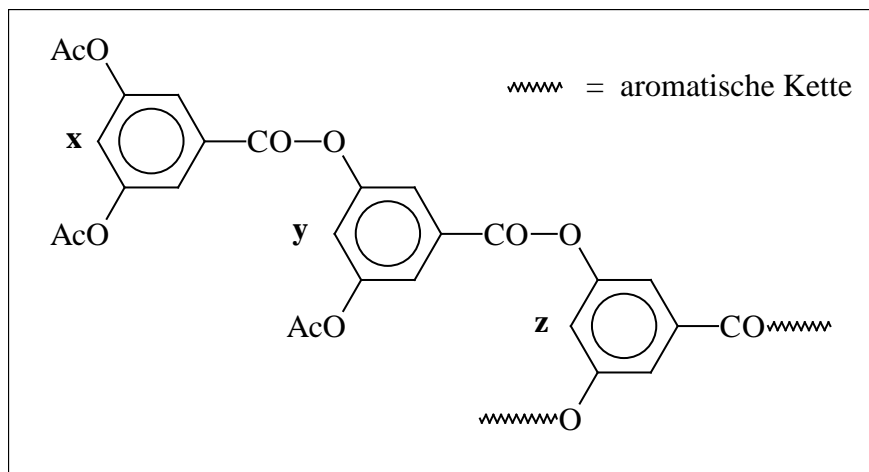


Abb. 3.35. Verschiedene para-Protonen in Poly(3,5-dihydroxybenzoat)

Die Integration der aromatischen Signale im Bereich von 7,0-8,5 ppm erlaubte, wie in Abb. 3.36. illustriert, die Bestimmung der tatsächlichen molaren Zusammensetzung in den Copolymeren, und offenbart einen dem molaren Ausgangsverhältnis entsprechenden Einbau der Comonomere.

Die DSC-Messungen zeigen ein kontinuierliches Absinken der Glasübergangstemperatur der Copolyesterimide mit steigendem DHBA-Anteil und untermauern damit die erfolgreiche Copolykondensation beider trifunktionellen Monomere.

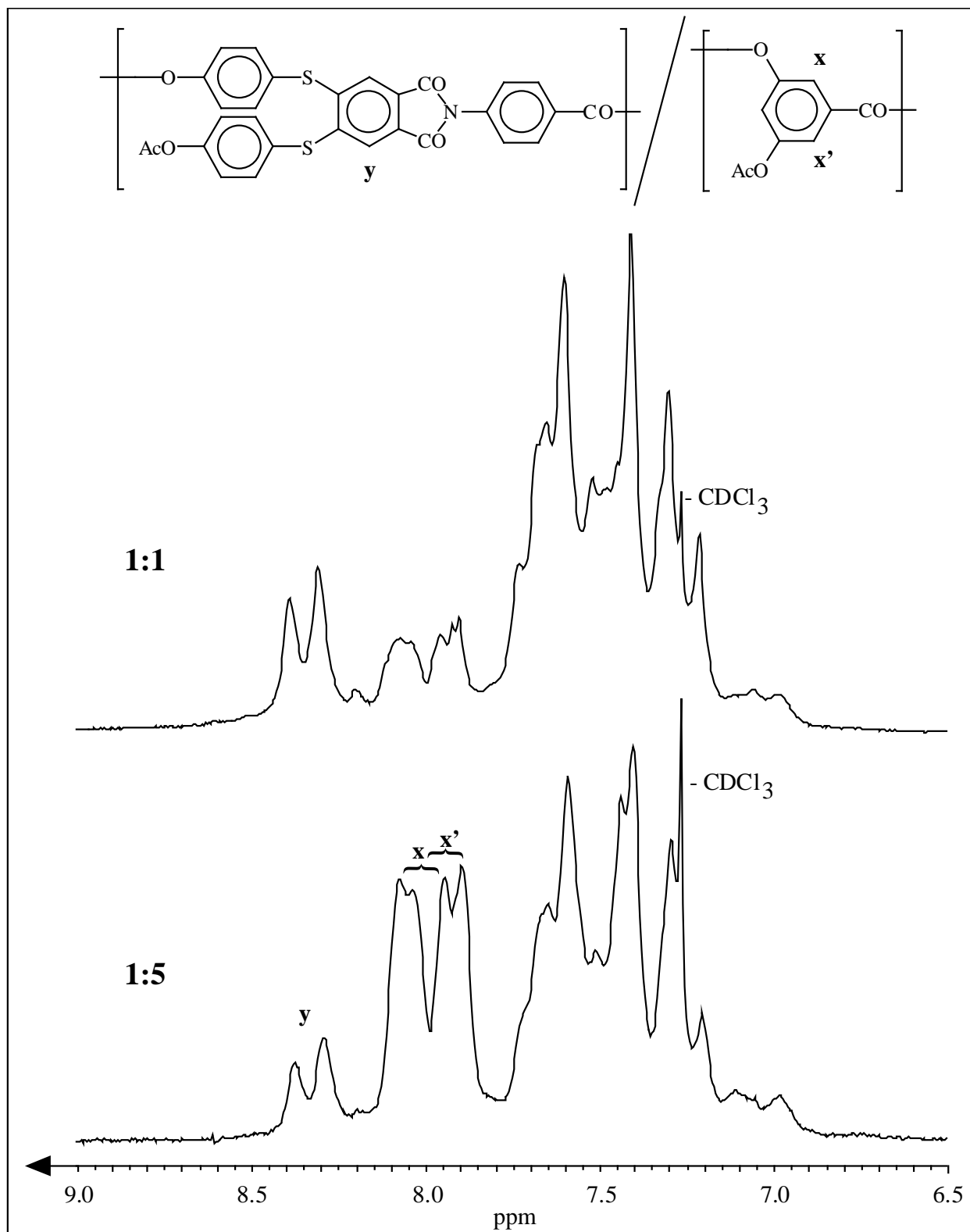


Abb. 3.36. 100 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (aromatischer Bereich) der Copolyesterimide **32.1** und **32.3** in CDCl_3/TFA

3.5. Neue lineare und hyperbranched Polyamidimide

3.5.1. Allgemeines

Polyamidamide verkörpern eine Polymerklasse, deren Eigenschaften gemeinhin zwischen denen reiner aromatischer Polyamide und Polyimide liegen. Sie zeichnen sich u.a. durch große mechanische Stärke, hohe thermische Stabilität und gute Hitzebeständigkeit aus. Aromatische Polyamidimide sind im Vergleich zu reinen aromatischen Polyamiden oder Polyimiden leichter herstell- und verarbeitbar, da die Copolymere gewöhnlich in polaren Lösungsmitteln gut löslich sind. Aus diesen Gründen haben Polyamidimide eine Reihe praktischer Anwendungen erlangt, beispielsweise als Hochleistungskunststoff Torlon[®] der Firma Amoco Chemicals Co., und sind Gegenstand intensiver wissenschaftlicher Untersuchungen.

Reine hyperbranched Polyamide sind durch die Veröffentlichungen von Kim et al.¹²⁻¹⁴⁾ zwar bekannt, von der Synthese hochverzweigter Polyamidimide wurde hingegen bislang noch nicht berichtet. Im Rahmen dieser Arbeit sollten daher erstmals hyperbranched Polyamidimide synthetisiert und charakterisiert werden. Zu diesem Zweck sollten die drei neuen Amid-Monomere **33**, **34** und **35** hergestellt und deren Homopolykondensation zu linearen Polyamidimiden untersucht werden. Aufbauend auf diese Studien sollten dann durch Copolykondensation mit dem Verzweigungs-Monomer 3,5-Diaminbenzoesäure hyperbranched Polyamidimide hergestellt werden. Die Monomere enthalten von vornherein die Imid-Gruppe, die Bildung der Amid-Gruppen erfolgt durch die Polykondensation, die nach der sogenannten Higashi-Methode¹²³⁻¹²⁶⁾ durchgeführt werden sollte (siehe Abb. 3.37.). Dabei handelt es sich um eine direkte Polykondensation in Lösung mit Triphenylphosphit (TPP) als Kondensations-Hilfsmittel. Das Lösungsmittelsystem bei der klassischen Higashi-Methode besteht aus NMP bzw. DMAc und Pyridin unter Zusatz von Lithium- oder Calciumchlorid. Die Higashi-Methode ist eine gängige Labormethode zur Synthese von Polyamiden und wurde auch auf dem Gebiet der Polyamidimide von diversen Arbeitsgruppen angewendet¹²⁸⁻¹⁵³⁾. Der Bedarf an großen Mengen von TPP und Pyridin sowie das Problem der Beseitigung von TPP und den Metallsalzen verhindert allerdings den Einsatz dieser Methode im kommerziellen, großtechnischen Maßstab.

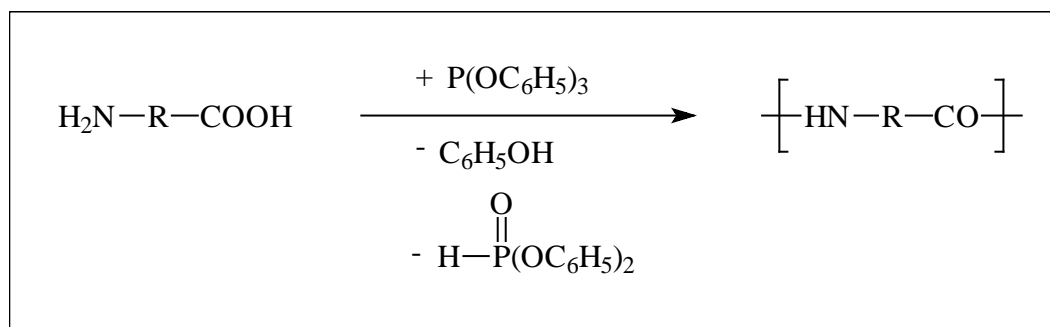
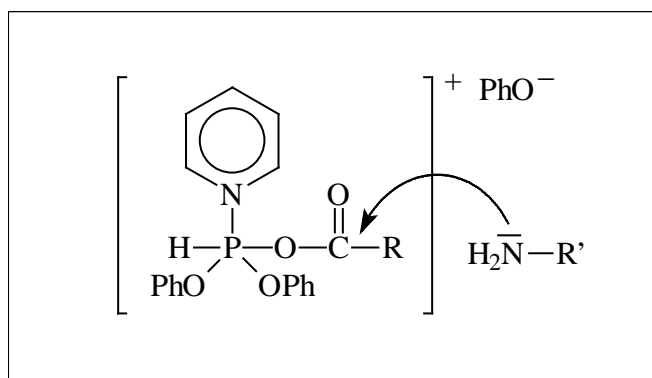


Abb. 3.37. Knüpfung von Amid-Bindungen nach Higashi

Im allgemeinen wird angenommen, daß die Reaktion über ein N-Phosphonium-Salz des Pyridins verläuft¹²³⁾. In einem zweiten Schritt folgt die Amidierung durch den Angriff einer freien Amino-Funktion an die aktivierte Carboxyl-Gruppe:



Die Anwesenheit von LiCl oder CaCl₂ in der Reaktionsmischung verbessert nicht nur die Löslichkeit der Mono- und Polymere durch Aufbrechen der Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den Amid-Funktionen, sondern trägt vermutlich auch infolge der Ausbildung von Komplexen zur Unterdrückung von Nebenreaktionen bei. Weiterhin wird eine direkte Einflußnahme an der Aktivierung von Carbonsäuren durch TPP angenommen¹²⁴⁾:

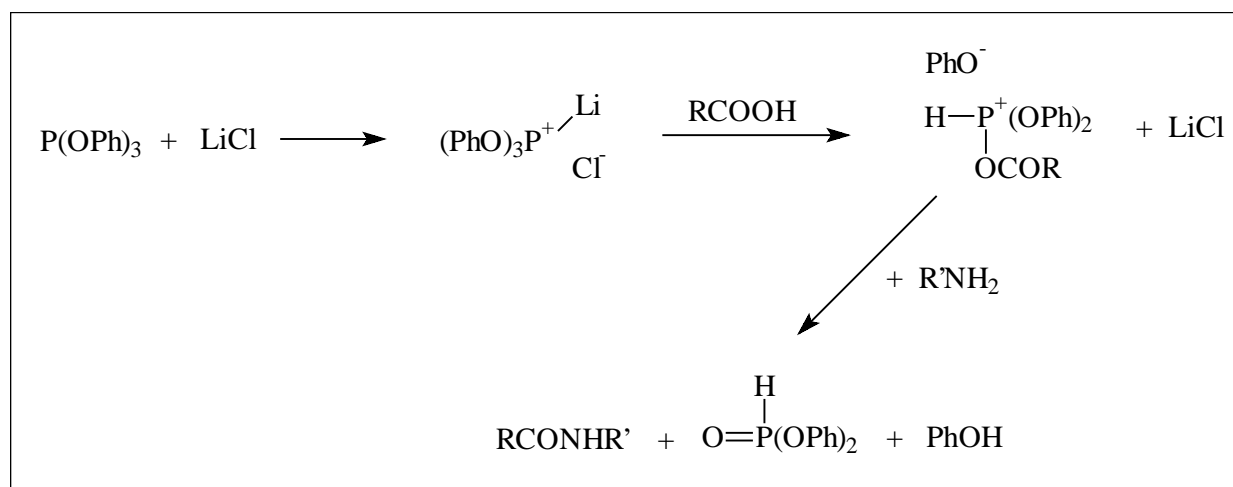


Abb. 3.38. Die angenommene Funktion von LiCl in der Higashi-Synthese

Da Pyridin für das Gelingen der Reaktion nicht immer zwingend erforderlich ist^{126,127)}, wird auch, gestützt durch ³¹P-NMR-Untersuchungen, von Aharony et al. ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, bei dem die Amino-Gruppe zunächst mit TPP reagiert und als Zwischenprodukte Aminodiphenoxyphosphate auftreten¹²⁷⁾. Diese reagieren mit der Carboxyl-Gruppe unter Bildung eines pentakoordinierten Intermediats, welches sich schließlich durch einen nukleophilen Angriff des freien Elektronenpaares der Amino-Gruppe auf den Carbonyl-Kohlenstoff zum Amid und Diphenylphosphit umsetzt:

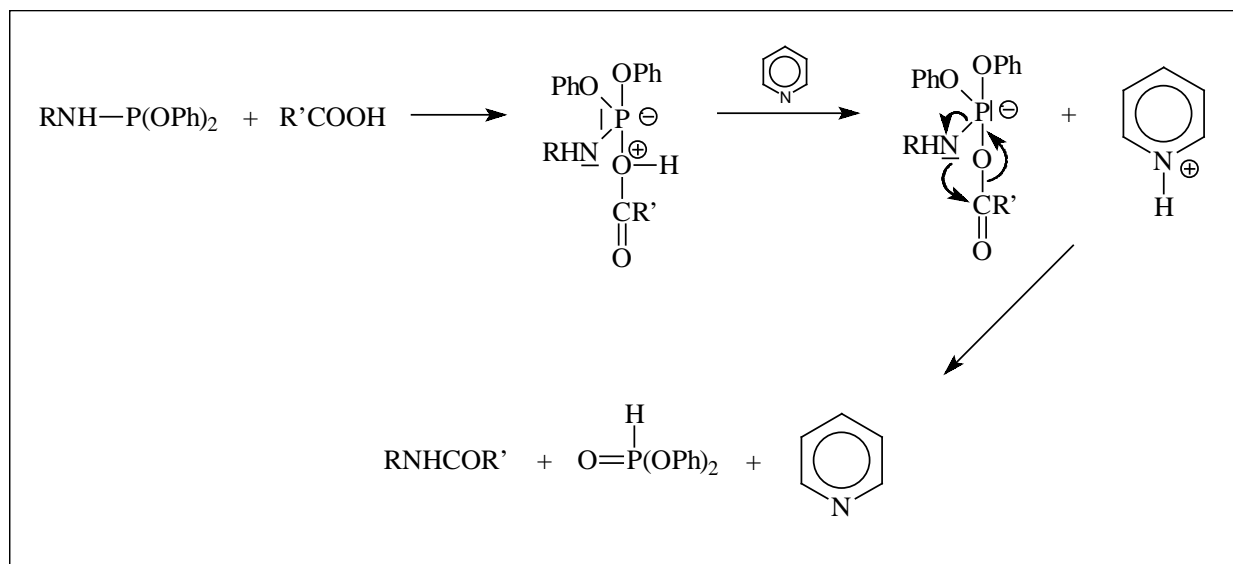


Abb. 3.39. Mechanismus der Higashi-Methode nach Aharony et al.

Pyridin fungiert bei diesem Mechanismus lediglich als Protonenfänger. Ist es nicht in der Reaktionsmischung enthalten, bleibt das Proton am Sauerstoff-Atom der Carboxyl-Gruppe gebunden und die Diphenylphosphit-Umlagerung und Amid-Bildung kann intramolekular stattfinden.

3.5.2. Synthese der Monomere

Abb. 3.40. zeigt die für die Darstellung der hyperbranched Polyamidimide zu synthetisierenden Monomere:

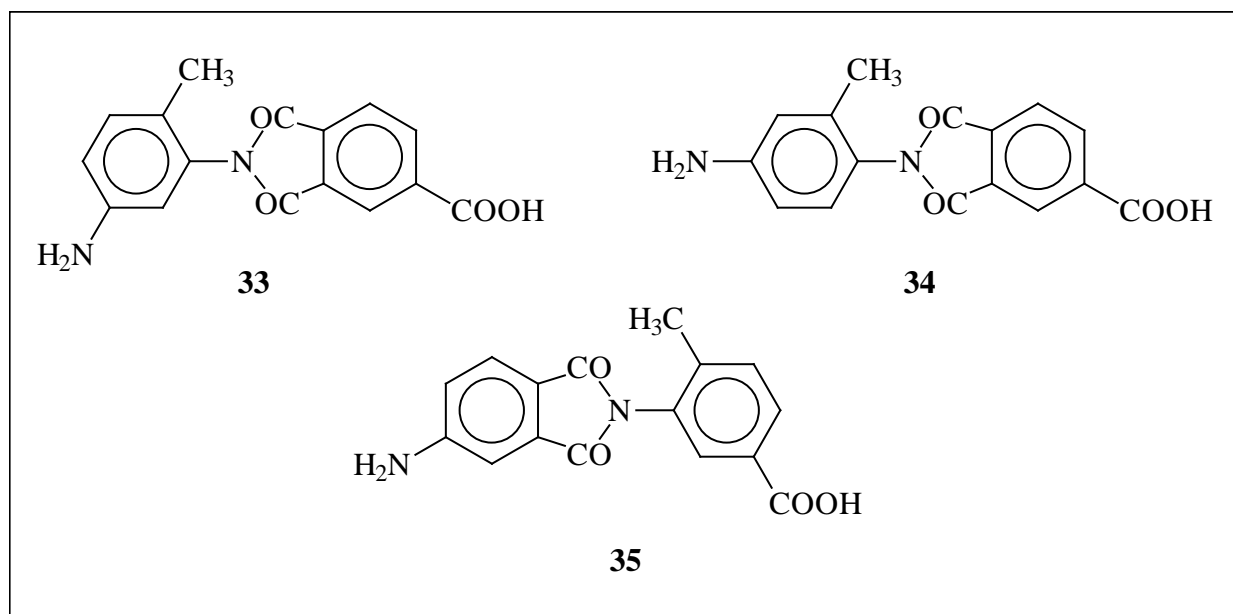


Abb. 3.40. Übersicht über die zu synthetisierenden Amidimid-Monomere

Diese Methyl-substituierten Monomere wurden gewählt, da sich durch die Seitengruppe eine annähernd senkrechte Konformation der N-Phenyl-Gruppe bezüglich des Imid-Rings und infolgedessen eine Verbesserung von Löslichkeit und Schmelzbarkeit der Polymere erzielen lässt. Alle drei Amidimid-Monomere wurden analog ausgehend von der entsprechenden Amino-Verbindung und dem entsprechenden Carbonsäureanhydrid in zwei Schritten hergestellt, die in Abb. 3.41. exemplarisch für die Synthese des N-(5-Amino-2-methylphenyl)trimellitimid **33** illustriert sind.

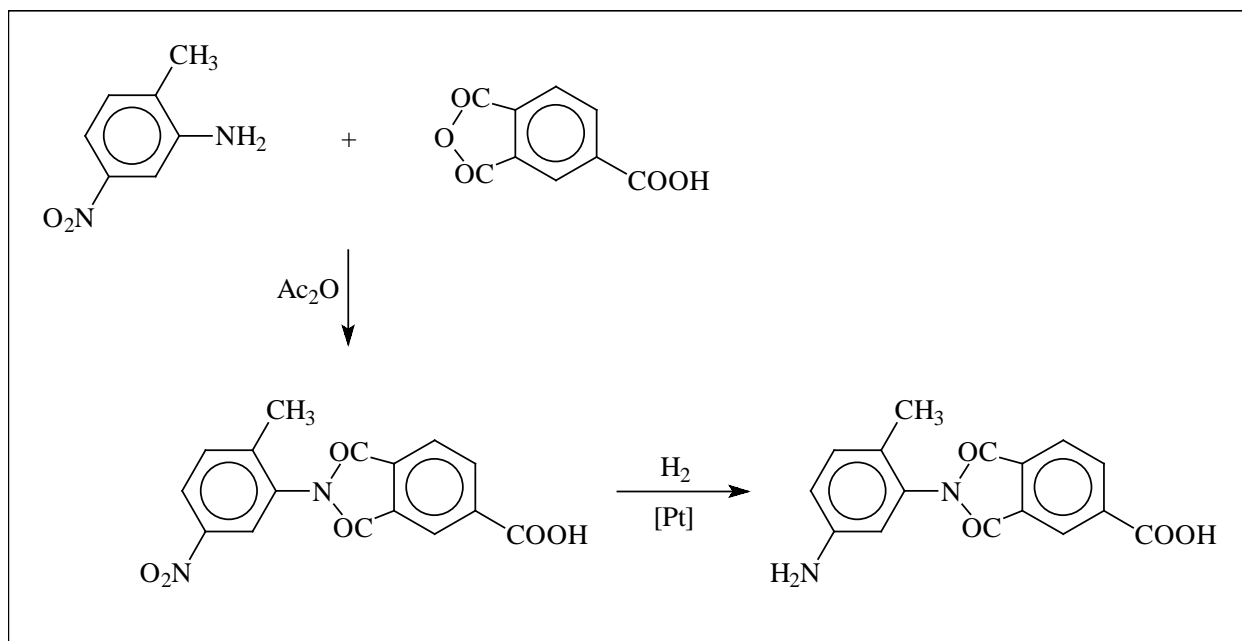


Abb. 3.41. Syntheschema für die Darstellung von N-(5-Amino-2-methylphenyl)trimellitimid

Die Bildung der Imid-Funktion erfolgte nach dem in Kap. 3.4.2. erläuterten Standard-Verfahren zur Synthese von Carbonsäureimiden mit Acetanhydrid in DMF. Nach Umkristallisation der Nitroimid-Verbindung aus Dioxan wurde diese in der zweiten Stufe mit Platin/Aktivkohle-Katalysator hydriert. In diesem Zusammenhang ist in den IR-Spektren (siehe Abb. 3.42.) ein Verschwinden der Absorptionsbanden der N=O-Valenzschwingungen (1536 und 1344 cm^{-1}) und ein Auftreten der Absorptionsbande der N-H-Deformationsschwingungen (1615 cm^{-1}) festzustellen.

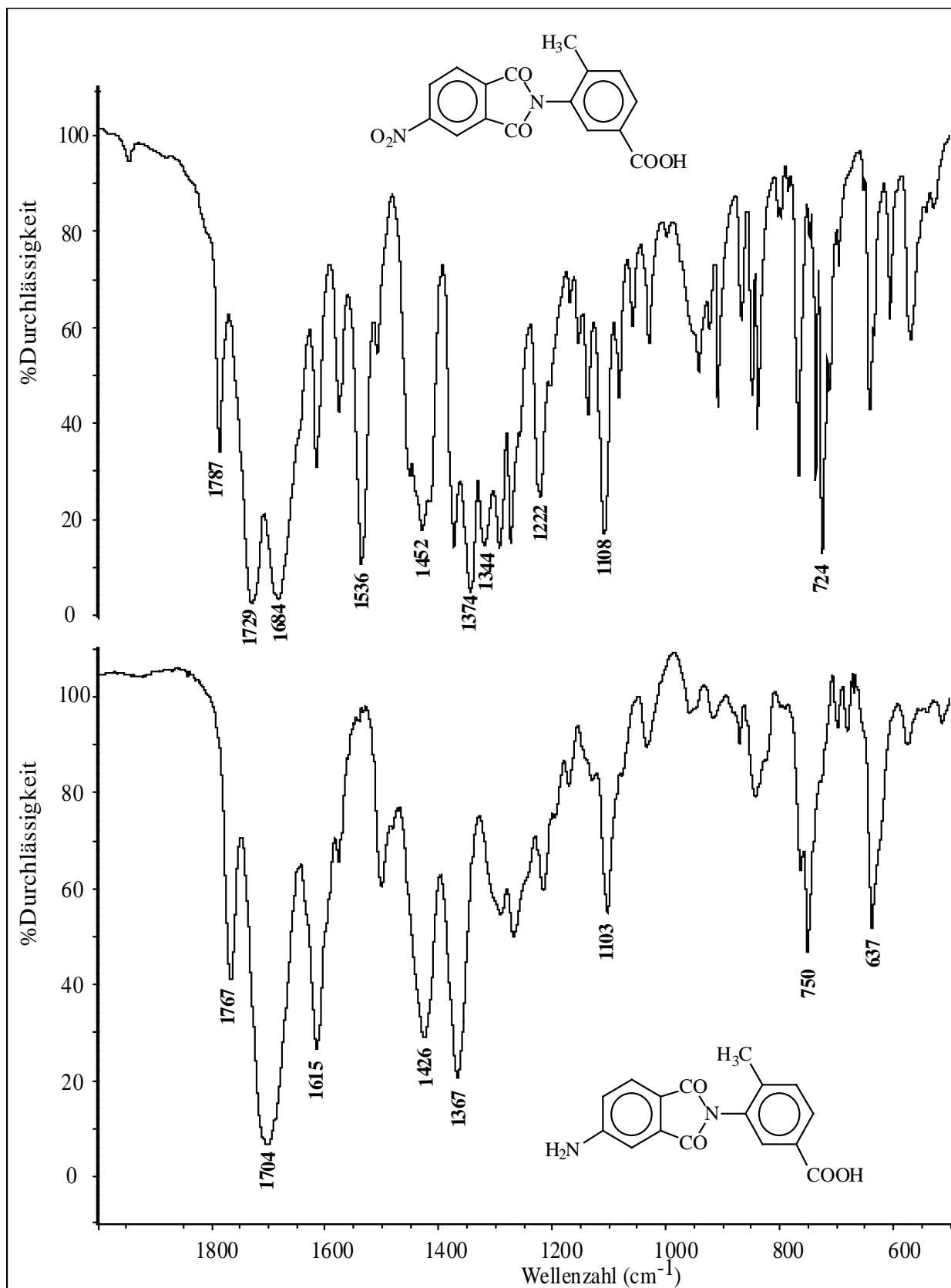


Abb. 3.42. IR-Spektrum (KBr) von N-(5-Carboxy-2-methylphenyl)-4-nitrophthalimid und N-(5-Carboxy-2-methylphenyl)-4-aminophthalimid

3.5.3. Synthese und Charakterisierung der Polyamidimide

3.5.3.1. Homopolykondensationen

Zunächst wurden mit den Monomeren **33**, **34** und **35** jeweils Homopolykondensationen durchgeführt. Dazu wurde das Monomer und LiCl in einen Glasreaktor eingewogen und das Lösungsmittelsystem gemäß einer Monomerkonzentration von 0,8 mol/l zugegeben. Es wurde bis zum Eintreten einer Lösung gerührt und daraufhin TPP äquimolar bzw. in einem 10%igen Überschuß zugegeben. Anschließend wurde auf die Reaktionstemperatur erhitzt und für vier Stunden polykondensiert. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung in Methanol eingerührt. Das Produkt wurde abfiltriert, gewaschen, in Methanol gekocht, erneut abfiltriert und bei 100°C im Vakuum getrocknet. Die Ergebnisse sind in Tab. 3.20. zusammengefaßt. Alle synthetisierten Polymere sind neben NMP auch in den polaren Lösungsmitteln CH₂Cl₂/TFA, DMSO, DMAc und Schwefelsäure löslich.

Tab. 3.20.

Polym. Nr.	Monomer	Lösungsmittel	vol:vol	Gew.- % LiCl	Temperatur [°C]	Ausbeute [%]	η^b [dl/g]
33.1	33	NMP/Py	4:1	5	80	100	0.19
33.2	33	NMP/Py	4:1	5	120	100	0.27
33.3	33	NMP/Py	4:1	5	160	85	0.26
33.4	33	NMP/Py	4:1 ^{a)}	5	120	89	0.15
33.5	33	NMP/-	-	5	120	73	0.16
34.1	34	NMP/Py	4:1	5	80	98	0.33
34.2	34	NMP/Py	4:1	5	120	98	0.54
34.3	34	NMP/Py	4:1	5	160	96	0.37
34.4	34	NMP/Py	4:1 ^{a)}	5	120	82	0.53
34.5	34	NMP/Py	4:1	10	120	82	0.37
34.6	34	NMP/Py	3:2	5	80	79	0.21
34.7	34	NMP/Py	3:2	5	120	93	0.50
34.8	34	NMP/Py	3:2 ^{a)}	5	120	91	0.52
34.9	34	NMP	-	5	160	98	0.47
34.10	34	NMP	-	5	180	90	0.28
34.11	34	NMP	-	5	120	91	0.84
34.12	34	NMP	- ^{a)}	5	120	91	0.73
34.13	34	NMP	-	5	80	91	0.65
34.14	34	NMP	-	-	120	98	0.38
34.15	34	DMAc/Py	4:1	5	80	92	0.38
34.15	34	DMAc/Py	4:1	5	120	92	0.37
34.17	34	DMAc/Py	4:1	5	160	92	0.37
34.18	34	DMAc/Py	3:2	5	120	73	0.36
34.19	34	DMF/Py	4:1	5	120	91	0.30
35.1	35	NMP/Py	4:1	5	100	98	0,24 ^{c)}
35.2	35	NMP/Py	4:1 ^{a)}	5	120	91	0,06 ^{c)}
35.3	35	NMP/Py	4:1	5	140	95	0,17 ^{c)}

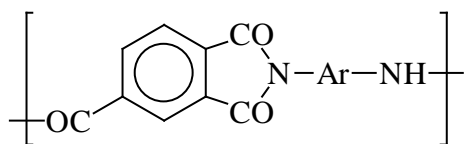
a) 10% Überschuß TPP

b) gemessen bei 20°C, mit $c = 2\text{g/l}$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TFA}$ 4:1

c) gemessen bei 25°C, mit $c = 2\text{g/l}$ in H_2SO_4

Da sich die optimalen Reaktionsbedingungen für die Higashi-Methode je nach Monomer unterscheiden, wurden bei den durchgeführten Polykondensationen mehrere Reaktionsparameter variiert. Höhere Reaktionstemperaturen bewirken zwar einerseits prinzipiell höheren Umsatz und eine bessere Löslichkeit der Polymere (Vermeidung des vorzeitigen Ausfallens des Polymeren aus der Reaktionslösung), können aber auf der anderen Seite negativ auf die Aktivierung durch TPP Einfluß nehmen oder eine Zerstörung der Li-Komplexe verursachen. Neben der Temperatur wurden auch die Lösungsmittel, die Volumenverhältnisse der Lösungsmittel, der Gewichtsanteil des LiCl und die molare Menge des TPP variiert.

In diesem Kontext wurde die Polykondensation des Amidimid-Monomeren **34** am intensivsten untersucht. Hierbei konnten Polymere mit Viskositäten im Bereich von 0,21-0,84 dl/g synthetisiert werden, was bei linearen aromatischen Polyamidimidem einem mittelgroßen Molekulargewicht entspricht. Maglio et al.¹²⁹⁻¹³¹⁾ stellten mit Hilfe der Higashi-Methode vollaromatische Polyamidimide mit der allgemeinen Struktur



her, deren Viskositäts-Werte in einem vergleichbaren Bereich liegen (0,4-0,9 dl/g). Wie Tab. 3.20. veranschaulicht, wurden die Polyamidimide mit dem höchsten Molekulargewicht (Polymere **34.11-34.13**) in reinem NMP synthetisiert, was für den von Ahorny et al. vorgeschlagenen Mechanismus (siehe Kap. 3.5.1.) spricht. Ferner wird deutlich, daß eine Reaktionstemperatur von 120°C im allgemeinen zu den höchsten Molekulargewichten führt (Polymere **34.2, 34.4, 34.11, 34.12**).

Vergleicht man die Ergebnisse der Polykondensationen der verschiedenen Monomere, läßt sich tendenziell eine Viskositäts-erhöhung in der Reihe **35** < **33** < **34** registrieren. Dies kann durch die unterschiedliche Nukleophilie der Amino-Gruppe der einzelnen Monomere erklärt werden: Während beim Monomer **35** formal am Anilin-Ring zwei elektronenziehende Carbonyl-Gruppen substituiert sind, weisen die Monomere **33** und **34** die elektronenliefernden Methyl- und N-Imido-Gruppen auf, welche die Elektronendichte an der Amino-Funktion und damit deren Nukleophilie bei der Amidierung erhöhen. Der Mesomerieeffekt der N-Imido-Gruppe dominiert dabei offenbar über den Induktionseffekt der Methyl-Gruppe, da **34** mit einer zur Amino-Gruppe para-ständigen N-Imido-Gruppe bei der Polykondensation höhere Viskositäten liefert als **33**, wo die Methyl-Gruppe para zur Amino-Gruppe steht.

Alle durchgeführten Elementaranalysen spiegeln den gleichen Trend wider: Die C-Werte liegen um etwa 3% und die N-Werte um etwa 1% zu niedrig, während die H-Werte geringfügig höher ausfallen. Tab. 3.21. zeigt exemplarisch für jede Polymerreihe eine Elementaranalyse:

Tab. 3.21.

Polymer Nr.	Elementaranalyse [%]			
	C	H	N	
33.2	ber.	69,06	3,62	10,07
	gef.	65,56	3,75	8,83
34.15	ber.	69,06	3,62	10,07
	gef.	66,43	3,72	9,16
35.1	ber.	69,06	3,62	10,07
	gef.	66,59	3,66	9,17

Yang et al. stellten bei ihren Polyamidimid-Synthesen nach der Higashi-Methode einen, auch in der Größenordnung, ähnlichen Trend fest¹³²⁻¹⁴⁷). Sie vermuteten als Ursache eine Feuchtigkeitsaufnahme der Polymere, ausgelöst durch den hygroskopischen Charakter der Amid-Gruppen. Nach Gewichtsvergleich der Polyamidimide direkt nach einer intensiven Trocknung und nach mehrstündigem Stehenlassen an der Luft bestimmten sie die Menge des aufgenommenen Wassers und korrigierten anhand der Ergebnisse die Elementaranalysen, welche daraufhin in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten standen. Eine besonders intensive Trocknung (200°C, 0,1 Torr) der in diesem Teil der Arbeit synthetisierten Polymere ergab allerdings keine wesentlichen Veränderungen der Werte. Möglicherweise machen sich aber auch Verunreinigungen in den Ausgangsverbindungen und Lösungsmitteln, die Nebenreaktionen bewirken oder die Aktivierung durch TPP blockieren, in den Elementaranalysen der Produkte bemerkbar. Dies könnte auch die nicht allzu hohen Molekulargewichte erklären. Russo et al. konnten in diesem Zusammenhang eine erhebliche Steigerung der Viskositäten unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen feststellen, wenn Monomere, Lösungsmittel, LiCl und TPP vor der Polykondensation extrem gründlich gereinigt wurden¹⁵⁴).

Die strukturelle Charakterisierung der hergestellten Polyamidimide wurde mittels IR- und ¹H-NMR-Spektroskopie durchgeführt. Die IR-Spektren bestätigen die erwartete Struktur. Am Beispiel des Polymeren **35.1** (siehe Abb. 3.43.) lassen sich die Absorptionsbanden bei 1778 und 1714 cm⁻¹ (symmetrische und asymmetrische C=O-Valenzschwingungen) sowie bei 1101 und 750 cm⁻¹ (Imid-Ring-Deformationsschwingungen) der Imid-Gruppe zuordnen. Die Absorptionsbanden im Bereich von 3400 cm⁻¹ (N-H-Valenzschwingungen, nicht in Abb.), 1650-1690 cm⁻¹ (C=O-Valenzschwingungen, überlappt mit Imid-C=O-Valenzschwingungen) und bei 1612 cm⁻¹ (N-H-Deformationsschwingungen) gehen auf die Amid-Funktion zurück.

Abb. 3.45.A (folgendes Kap. 3.5.3.2.) zeigt exemplarisch das ¹H-NMR-Spektrum des Polyamidimids **33.2**. Das Multiplett im aromatischen Bereich läßt sich nur soweit interpretieren, als daß die Signale der N-Phenyl-Protonen (y in Abb. 3.45.) gegenüber den Signalen der Trimellitimid-Protonen (x in Abb. 3.45.) hochfeldverschoben auftreten.

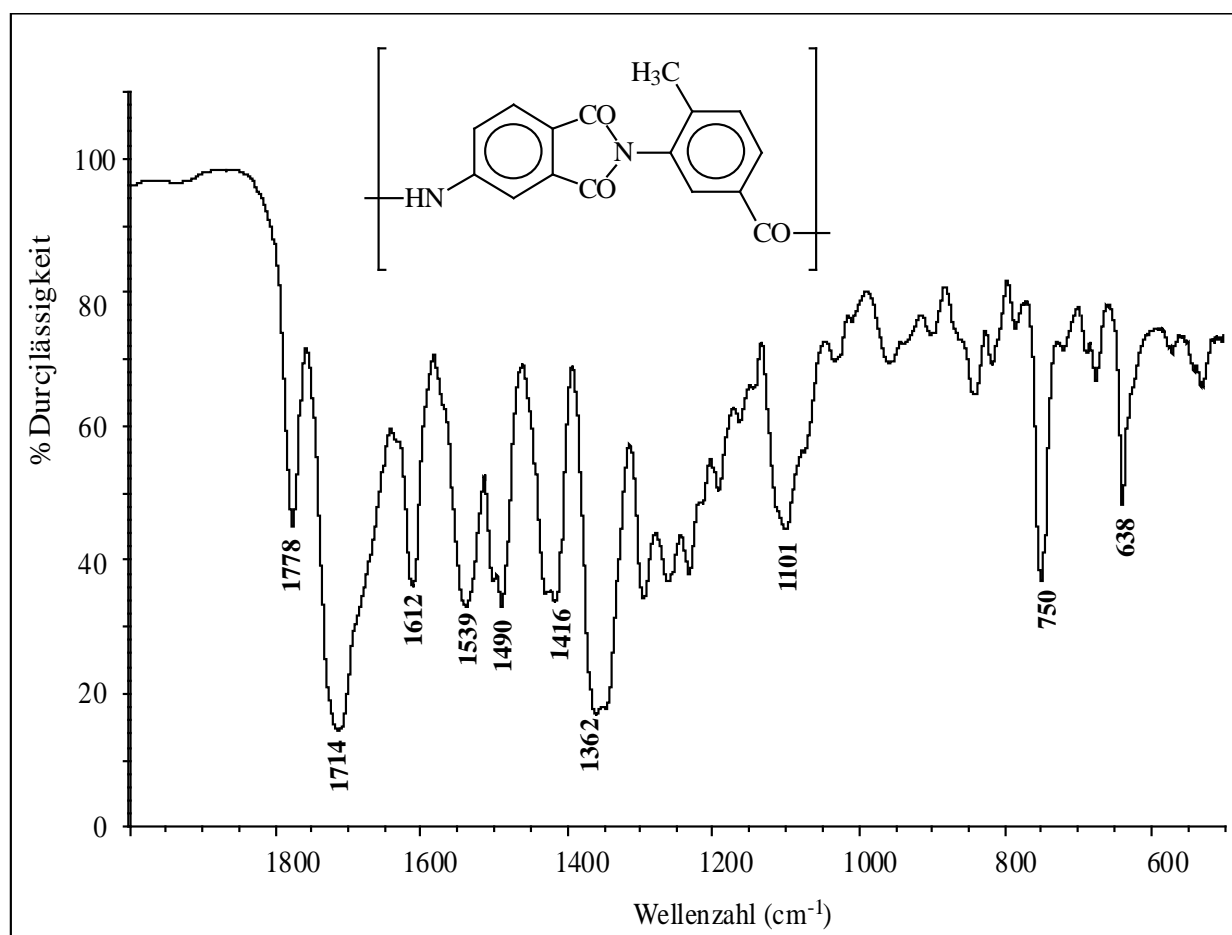


Abb. 3.43. IR-Spektrum (KBr) des Polyamidimids **35.1**.

3.5.3.2. Copolykondensationen

Die Synthese der hyperbranched Polyamidimide (siehe Abb. 3.44.) erfolgte durch Copolykondensation der Amidimid-Monomere **33**, **34** oder **35** mit 3,5-Diaminobenzoesäure **36** nach der Higashi-Methode. Dazu wurden die Monomere gemäß einer Gesamt-Monomer-Konzentration von 0,8 mol/l sowie LiCl (5 Gew.-%) in einem NMP/Pyridin-4:1-Gemisch zur Lösung gebracht und mit einem Äquivalent TPP versetzt. Anschließend wurde für vier Stunden polykondensiert und die Produkte wie in Kap. 3.5.3.1. für die Homopolykondensationen beschrieben aufgearbeitet. Die Reaktionstemperatur betrug bei allen Kondensationen 80°C, da bei höheren Temperaturen in Vorversuchen nur unlösliche Polymere hergestellt werden konnten. Die Eigenschaften der hyperbranched Copolyamidimide sind in Tab. 3.22. zusammengestellt.

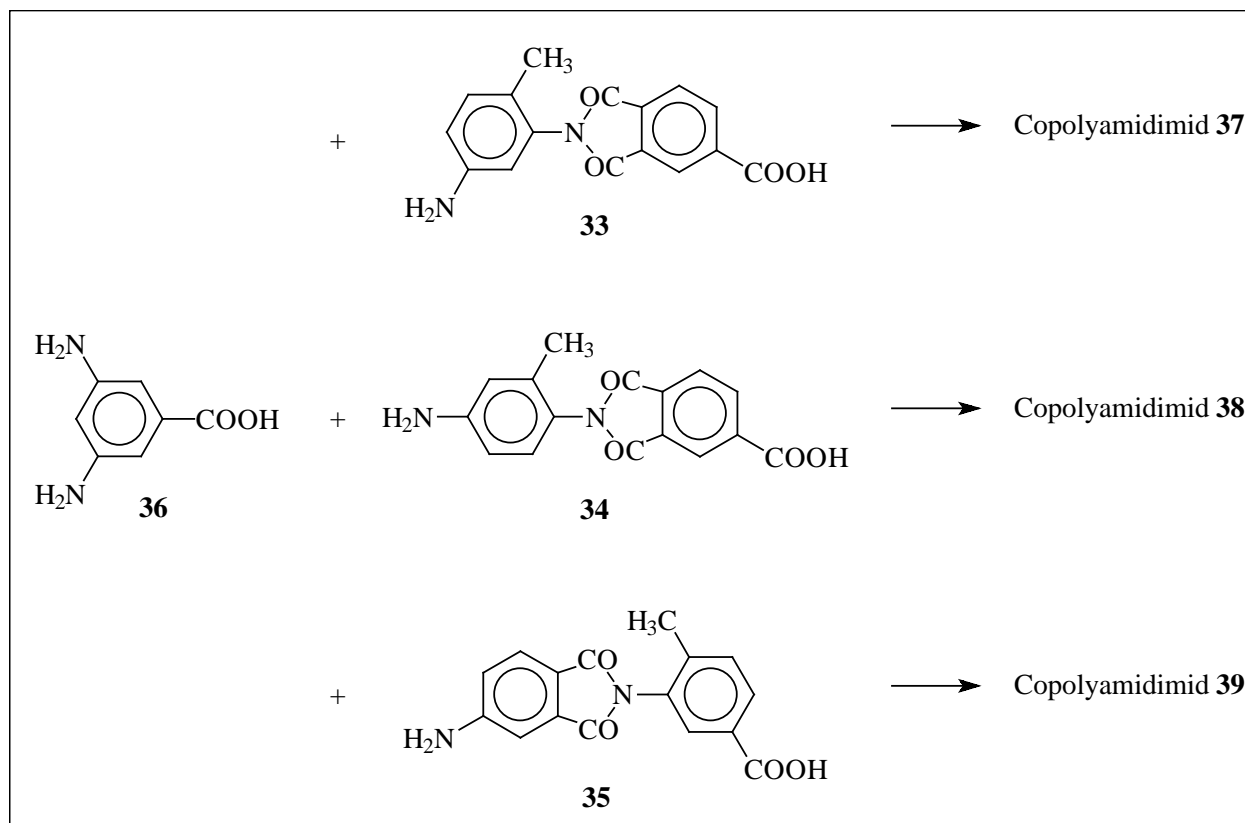


Abb. 3.44. Schematische Darstellung der Synthese der hyperbranched Copolyamide

Tab. 3.22.

Polym. Nr.	36 / 33	Ausbeute [%]	Löslichkeiten			η^a [dl/g]	Elementaranalyse [%]		
			CH ₂ Cl ₂ /TFA	DMSO	H ₂ SO ₄		C	H	N
37.1	1:1	82	-	-	+	0,24	ber. 66,99 gef. 62,14	3,91 4,11	13,59 12,09
37.2	1:2	75	+	+	+	0,26	ber. 67,82 gef. 62,66	3,79 4,12	12,17 11,04
37.3	1:4	73	+	+	+	0,31	ber. 67,51 gef. 64,33	3,67 3,76	11,09 10,46
	36 / 34								
38.1	1:1	85	+	+	+	0,15	ber. 66,99 gef. 62,34	3,91 4,08	13,59 12,48
38.2	1:2	93	+	+	+	0,18	ber. 67,82 gef. 63,50	3,79 3,98	12,17 11,34
38.3	1:4	65	-	-	+	0,37	ber. 67,51 gef. 65,45	3,67 3,86	11,09 10,67
	36 / 35								
39.1	1:1	87	-	+	+	0,09	ber. 66,99 gef. 59,16	3,91 4,01	13,59 11,92
39.2	1:2	95	+	+	+	0,11	ber. 67,82 gef. 62,86	3,79 3,83	12,17 9,50
39.3	1:4	65	+	+	+	0,13	ber. 67,51 gef. 61,39	3,67 3,95	11,09 9,92

a) gemessen bei 25°C, mit c = 2g/l in H₂SO₄

Obwohl hyperbranched Polymere im allgemeinen eine bessere Löslichkeit als lineare Polymere aufweisen, sind die hier synthetisierten hyperbranched Polyamidimide gegenüber den linearen Homopolyamidimiden (Kap. 3.5.3.1.), vermutlich infolge des höheren Anteils an Amid-Bindungen, schlechter löslich. In konz. H_2SO_4 sind jedoch sämtliche hyperbranched Copolyamidimide löslich, woraufhin die Viskositäts-Bestimmungen in diesem Lösungsmittel vorgenommen wurden. Die Viskositäten liegen, auch für hyperbranched Copolymere, in einem nicht allzu hohen Bereich, so daß wie bei der Synthese der Homopolyamidimide von Polymeren eines mittelgroßen Molekulargewichts ausgegangen werden kann. Die Molekulargewichte der **35**-Copolymere liegen dabei aufgrund der in Kap. 3.5.3.1. formulierten Erwägungen unter denen der **33**- und **34**-Copolymere. Innerhalb einer Reihe steigen die Viskositäten erwartungsgemäß in Richtung eines höheren Anteils linearer Wiederholungseinheiten an.

Die Elementaranalysen zeigen die gleiche Tendenz wie bei den Homopolyamidimiden, das Ausmaß der Abweichungen ist hier noch größer. Eine definitive Erklärung dieses Sachverhaltes kann zu diesem Zeitpunkt noch nicht geliefert werden.

Die ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen der hyperbranched Copolyamidimide lassen im Vergleich zu den Homopolyamiden ein anderes Linienmuster und breitere Signale im aromatischen Bereich sowie aufgespaltene Signale der Amid- und Methyl-Protonen erkennen (siehe Abb. 3.45.), was sich aus dem Auftreten einer Vielzahl unterschiedlicher Sequenzen der Bausteine und der Präsenz von terminalen, linearen und verzweigten DABA-Einheiten ableitet. Die Ermittlung des Integralverhältnisses der Signale der Methyl- und aromatischen Protonen liefert die Klärung der Frage, ob das eingestellte Verhältnis der Monomereinheiten dem tatsächlich realisierten entspricht. Im Rahmen der Meßgenauigkeit kann bei den in diesem Teil der Arbeit hergestellten Copolyamidimiden annäherungsweise eine Übereinstimmung festgestellt werden.

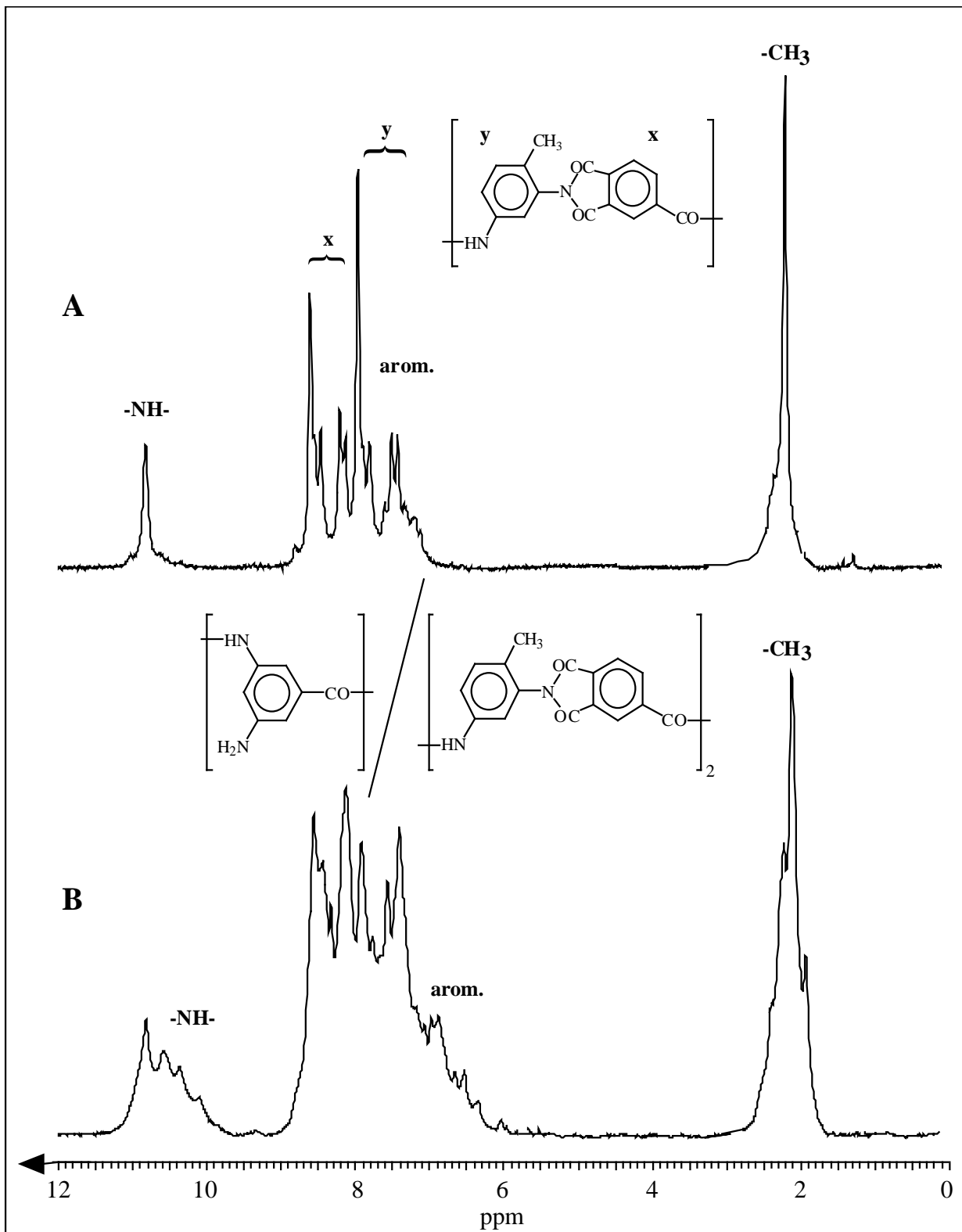


Abb. 3.45. 100 MHz ¹H-NMR-Spektrum des linearen Homopolyamidimids **33.2** und des hyperbranched Copolyamidimids **37.2** in DMSO

3.6. In Situ-Endgruppen-Modifizierung von hyperbranched Polyestern der 3,5-Dihydroxybenzoesäure

3.6.1. Allgemeines

Lineare Polymere weisen unabhängig vom Polymerisationsgrad nur zwei Endgruppen auf, so daß diese ab einem gewissen mittleren Molekulargewicht ($M_n > 10^4$) keinen Einfluß auf die Eigenschaften des Polymeren ausüben. Im Fall von hyperbranched Polymeren hingegen steigt die Zahl der Endgruppen parallel mit der Anzahl der Wiederholungseinheiten an und beläuft sich allgemein für AB_x -Monomere auf $(x-1)n+1$, wobei n der Polymerisationsgrad ist. Demzufolge werden bei diesen Polymeren die Eigenschaften in einem starken Maße auch durch die Art der Endgruppen geprägt. Über die Modifizierung der terminalen Gruppen durch polymeranaloge Umsetzungen und deren Auswirkungen auf die Polymereigenschaften wurde in der Literatur von verschiedenen Autoren berichtet^{37,40,66,35,74,69,70,112}.

In diesem Zusammenhang wurde auch die Synthese und Charakterisierung von hyperbranched Polyestern der 3,5-Dihydroxybenzoesäure (Poly(3,5-dihydroxybenzoat), Poly(DHBA) mit Hydroxy-, Acetoxy- und Trimethylsiloxy- Endgruppen beschrieben^{10,24,37}. Dabei variierten je nach Endgruppe beispielsweise die Glasübergangstemperaturen zwischen 147°C und 226°C (Abb. 3.46.).

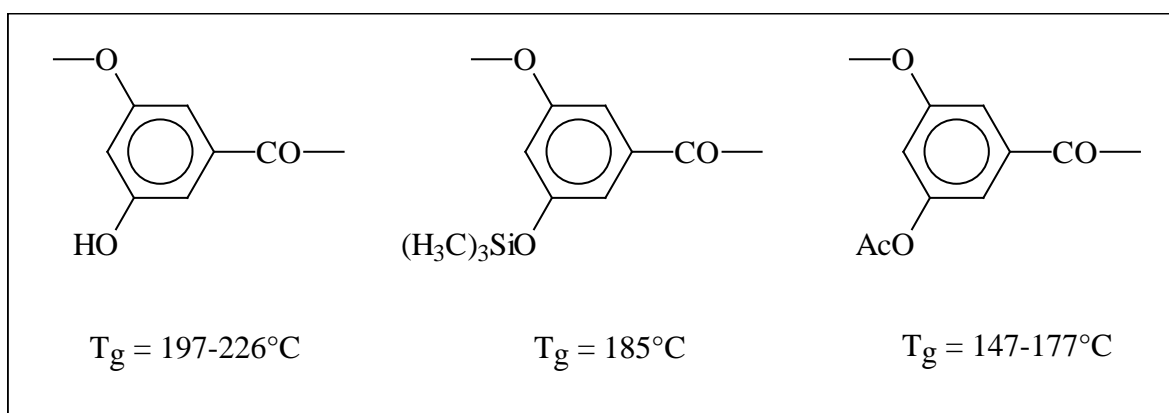


Abb. 3.46. Glasübergangstemperaturen von Poly(DHBA) mit unterschiedlichen Endgruppen

In diesem Teil der Arbeit sollte die Funktionalisierung von Poly(DHBA) durch die Ausarbeitung eines einfachen, praktikablen Eintopf-Verfahrens zur Synthese und anschließender Endgruppen-Modifizierung von Poly(DHBA) ausgeweitet werden. Das angestrebte Konzept fundierte dabei formell auf einer Acylierung der Hydroxy-Gruppen mit diversen „Endgruppen-Säurechloriden“, die synthetische Umsetzung dieses Ansatzes erfolgte durch die Polykondensation von silylierter 3,5-Dihydroxybenzoesäure und nachfolgender in situ-Endgruppen-Modifizierung durch direkte Acylierung der Trimethylsiloxy-Funktionen.

3.6.2. Synthese des Monomeren, des Sternzentrums und der Säurechloride

Die für die Polykondensationen und Endgruppen-Modifizierung relevanten Ausgangsverbindungen sind in folgender Abbildung dargestellt:

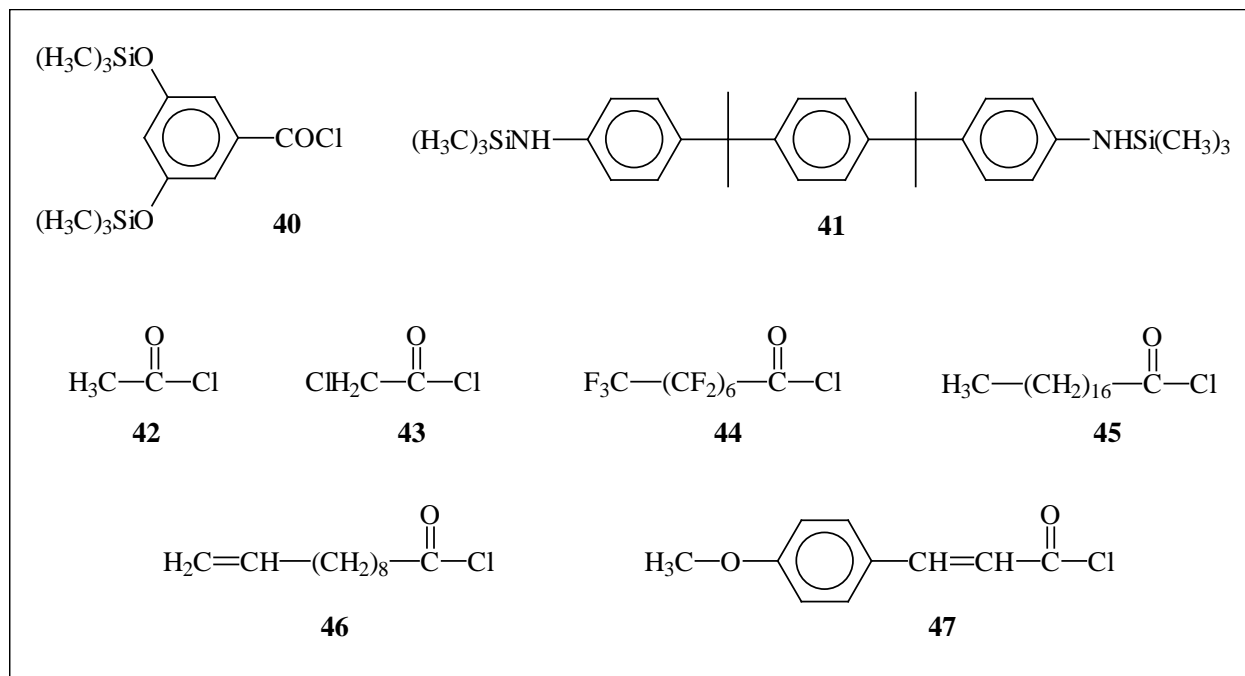


Abb. 3.47. Übersicht über die verwendeten Verbindungen

Das für die Herstellung von Poly(DHBA) benötigte Monomer 3,5-Bis(trimethylsilyloxy)-benzoylchlorid **40** wurde in zwei Schritten erhalten. Zunächst wurde 3,5-Dihydroxybenzoesäure mit Trimethylchlorsilan und Triethylamin in Toluol an den beiden Hydroxy-Funktionen und an der Carboxy-Funktion silyliert. Der resultierende 3,5-Bis(trimethylsilyloxy)benzoesäuretrimethylsilylester wurde nach der destillativen Reinigung in der zweiten Stufe mit Thionylchlorid und einer katalytischen Menge Triethylammoniumchlorid in siedendem Chloroform zum entsprechenden Säurechlorid **40** umgesetzt. Die Chlorid-Ionen des Triethylammoniumchlorids katalysieren neben der Bildung des Säurechlorids auch dessen Polykondensation. Aus diesem Grund wurde vor der Isolation von **40** per Vakuumdestillation das Rohprodukt kurz in Toluol aufgeköcht, um die Menge an Triethylammoniumchlorid durch Sublimation zu minimieren. Auf diese Weise konnten Kondensations-Reaktionen von **40** während der destillativen Reinigung bei 180°C reduziert und das Produkt mit einer Ausbeute von 75% gewonnen werden.

Das Sternzentrum N,N'-Bis(trimethylsilyl)bisanilin **41** wurde durch Silylierung von Bisanilin **P** mit Trimethylchlorsilan und Triethylamin in Toluol dargestellt.

Die Endgruppen-Säurechloride **42-45** waren kommerziell erhältlich, so daß lediglich 10-Undecenoylchlorid **46** und 4-Methoxycinnamoylchlorid **47** aus den entsprechenden Carbonsäuren mit Thionylchlorid hergestellt werden mußten.

3.6.3. Synthese und Charakterisierung der Polyester

3.6.3.1. Polykondensationen

Um zuverlässige Aussagen über den Einfluß von Endgruppen bei Poly(DHBA) treffen zu können, müssen die unterschiedlichen Polymere alle einen ähnlichen Polymerisationsgrad aufweisen. Zu diesem Zweck wurde das AB₂-Monomer **40** mit einem C₂-Kernmolekül copolykondensiert. Die Wahl fiel dabei auf silyliertes Bisanilin P **41**, da dieses aufgrund seiner vier chemisch äquivalenten Methyl-Gruppen im ¹H NMR-Spektrum durch deren Singulett gut detektierbar und quantifizierbar ist. Die silylierte Form wurde eingesetzt, weil dadurch zum einen die Reinigung des Kernmoleküls via Vakuumdestillation erleichtert und zum anderen die Nucleophilie der Amino-Gruppen erhöht wird. Unter der Annahme, daß die Reaktion von **40** mit **41** schneller verläuft als die Homopolykondensation von **40**, sollte das Kernmolekül die Funktion eines Kettenstoppers und Sternzentrums übernehmen, so daß über die Einstellung des **40/41**-Verhältnisses sternförmige, hyperbranched Polyester eines definierten Molekulargewichts hergestellt werden können. Einige Beispiele für diese Synthesestrategie sind in der Literatur erwähnt^{24,32,49,113}.

Zur Prüfung der Reaktivität des N,N'-Bis(trimethylsilyl)bisanilin P **41** wurde dieses mit zwei Äquivalenten 3,5-Bis(trimethylsiloxy)benzoylchlorid **40** in siedendem Dioxan umgesetzt. Nach saurer Hydrolyse der Trimethylsilyl-Gruppen konnte anschließend N,N'-Bis(3,5-dihydroxybenzoyl)bisanilin P **49** isoliert werden (Abb. 3.48.).

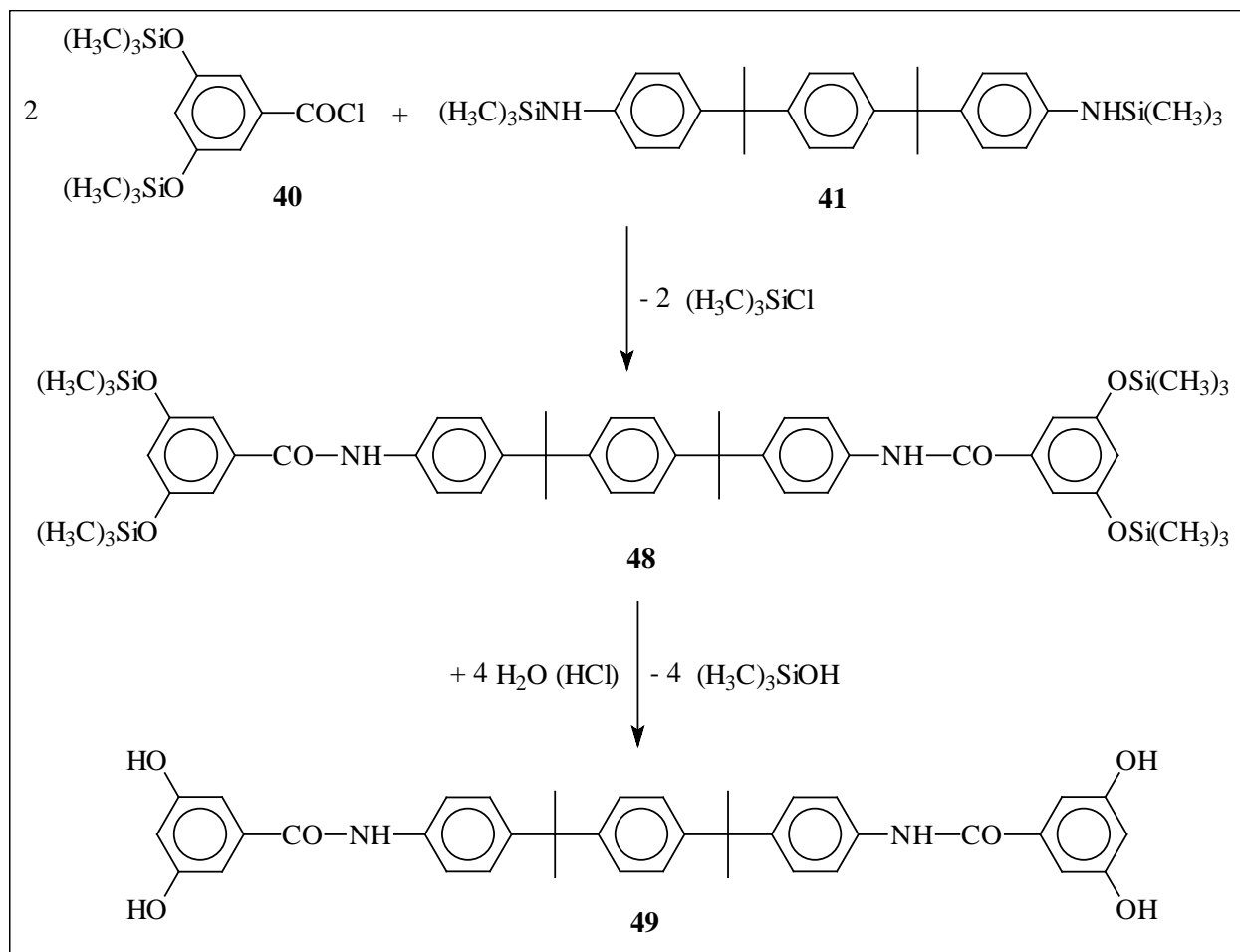


Abb. 3.48. Synthese von N,N'-Bis(3,5-dihydroxybenzoyl)bisanilin P **49**

Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung (siehe Abb. 3.49.) bestätigt die Bildung der Modellverbindung **49** und zeigt damit weiterhin, daß die silylierte Vorstufe **48** das Anfangsprodukt ist, wenn das Monomer **40** mit dem Comonomer **41** polykondensiert wird.

Ferner kann das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Modellverbindung **49** zur Erleichterung der spektroskopischen Analyse der herzustellenden hyperbranched Polyester herangezogen werden, da alle Signale eindeutig zuzuordnen waren.

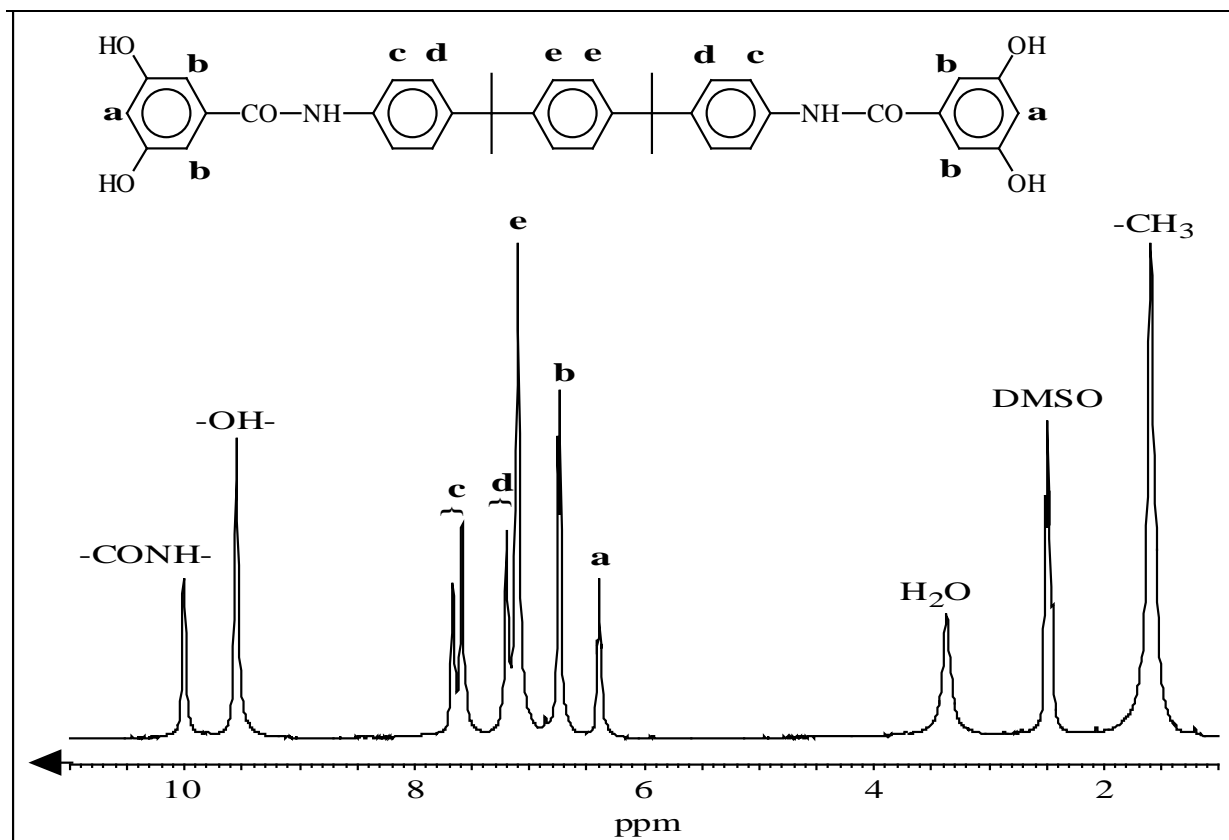


Abb. 3.49. 100 MHz ^1H -NMR-Spektrum von
N,N'-Bis(3,5-dihydroxybenzoyl)bis(4-aminophenyl)acetone **P 49** in DMSO

Die Polykondensationen (Schritt A in Abb. 3.50) wurden so durchgeführt, daß das Monomer **40** und das Sternzentrum **41** im exakten stöchiometrischen Verhältnis zusammen mit einer katalytischen Menge an TEBA-Cl in einen Glasreaktor eingewogen wurden und für drei Stunden im Stickstoff-Gegenstrom und anschließend noch für fünfzehn Minuten unter Vakuum polykondensiert wurden. Die Reaktionstemperatur betrug 250°C, höhere Temperaturen führten zu vernetzten, unlöslichen Produkten. Die Polymere wurden nach dem Abkühlen in THF gelöst, aus Methanol gefällt, abfiltriert und getrocknet. Die Eigenschaften der hergestellten hyperbranched Polyester **50** sind Tab. 3.23. zu entnehmen.

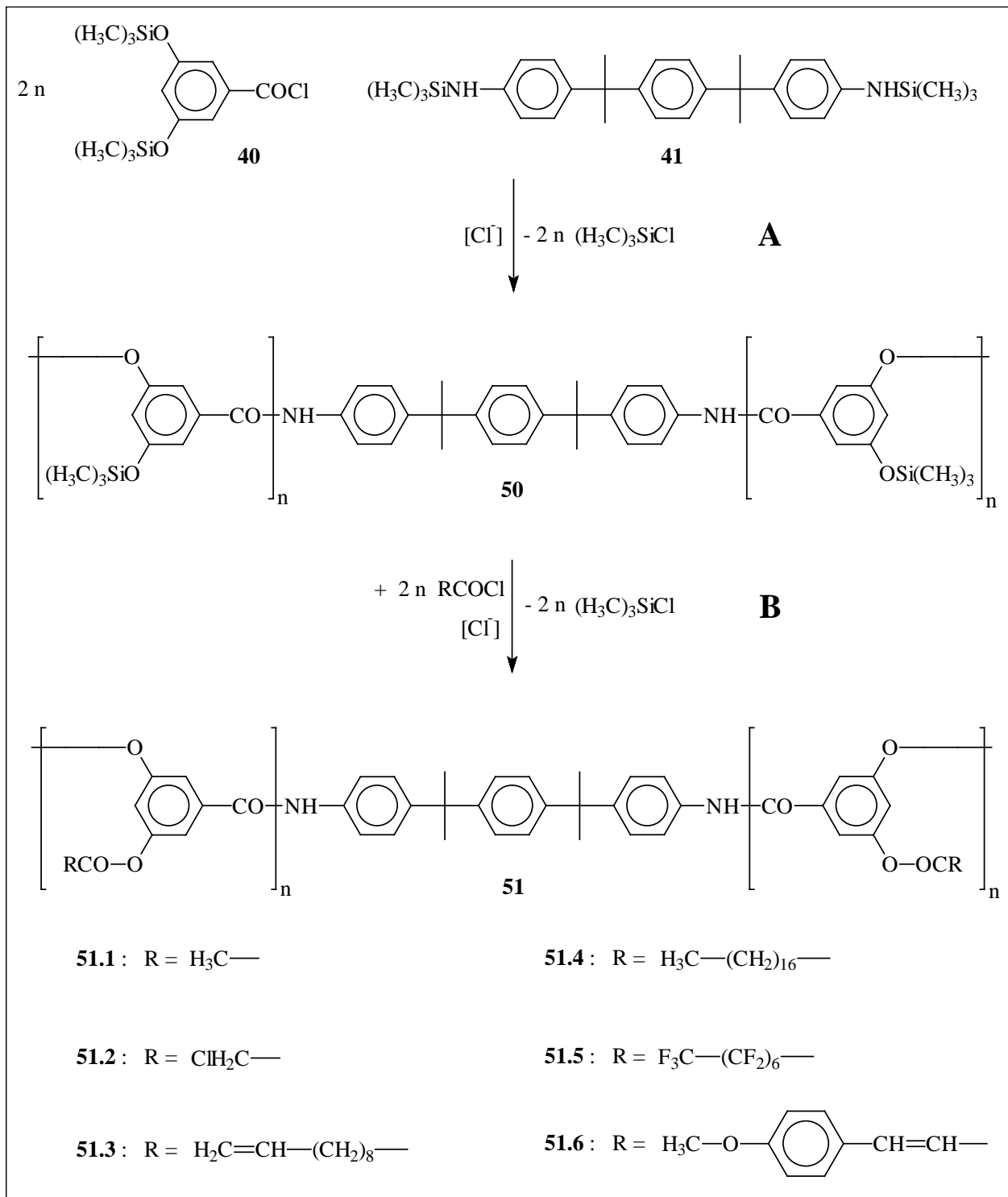


Abb. 3.50. Syntheschema für die in Situ-Endgruppen-Modifizierung von hyperbranched Polyestern der 3,5-Dihydroxybenzoesäure

Tab. 3.23.

40/41		Ausbeute [%]	$\eta_{inh}^{b)}$ [dl/g]	$M_n^{c)}$	$M_w / M_n^{c)}$	$T_g^{d)}$ [°C]
ber.	gef. ^{a)}					
50:1	55:1	67	0,12	16000	1,7	132
100:1	170:1	65	016	21000	1,9	143
150:1	230:1	63	0,18	24000	2,0	152
200:1	400:1	63	0,21	27000	2,0	165

a) laut 1H NMRb) gemessen bei 25°C, mit $c = 2g/l$ in THF

c) GPC-Messungen in THF, Kalibrierung mit Polystyrol

d) DSC-Messungen mit einer Heizrate von 20°C/min.

Die Polykondensationen wurden bei der höchstmöglichen Temperatur durchgeführt, um eine möglichst vollständige Umsetzung zu gewährleisten, die allgemein bei Polykondensationen nur 100%ig sein kann, wenn Zyklisierungen stattfinden. Ungeachtet dessen, ob nun unvollständige Umsetzung oder aber Zyklisierung eintritt, kann bei dem hier untersuchten System eine unvollständige Kupplung der oligomeren und polymeren Ketten an das Sternzentrum die Folge sein. Gleichwohl zeigen die Viskositäts- und GPC-Messungen unverkennbar ein Ansteigen des Molekulargewichts mit zunehmendem molarem Anteil des Monomers **40**. Auch die aus den DSC-Messungen ermittelten Glasübergangstemperaturen unterstreichen den Zusammenhang zwischen den Molekulargewichten und dem vorgegebenen **40/41**-Verhältnis.

Die 1H -NMR spektroskopische Untersuchungen der umgefällten Poly(DHBA)s beweist den Einbau des Bisanilin P (Abb. 3.51.). Ein Vergleich der Signalintensität der Methyl-Protonen des Bisanilin P-Bausteins mit den Signalintensitäten der aromatischen Protonen ermöglicht im Rahmen der Meßgenauigkeit die Überprüfung des realen **40/41**-Verhältnisses und läßt erkennen, daß die gefundenen Polymerisationsgrade infolge von Fraktionierung höher liegen. Die geringen Ausbeuten der umgefällten Polymere bestätigen, daß ein erheblicher Teil des Produkts beim Umfällen gelöst im Filtrat verbleibt. Arbeitet man das Filtrat auf und analysiert die lösliche Fraktion, findet man Produkte mit einem höheren Anteil an Bisanilin P. Doch selbst wenn beide Fraktionen berücksichtigt werden, beweisen die NMR-Spektren nicht eindeutig, daß alle Oligo- und Poly-ester-Ketten an das Bisanilin P-Kernmolekül gebunden sind. Abgesehen von diesem möglichen Manko demonstrieren die Untersuchungen auf der anderen Seite anschaulich, daß **41** die anvisierte Funktion als Sternzentrum und Kettenstopper einnimmt und die Kontrolle des Molekulargewichts von Poly(DHBA) gewährleistet.

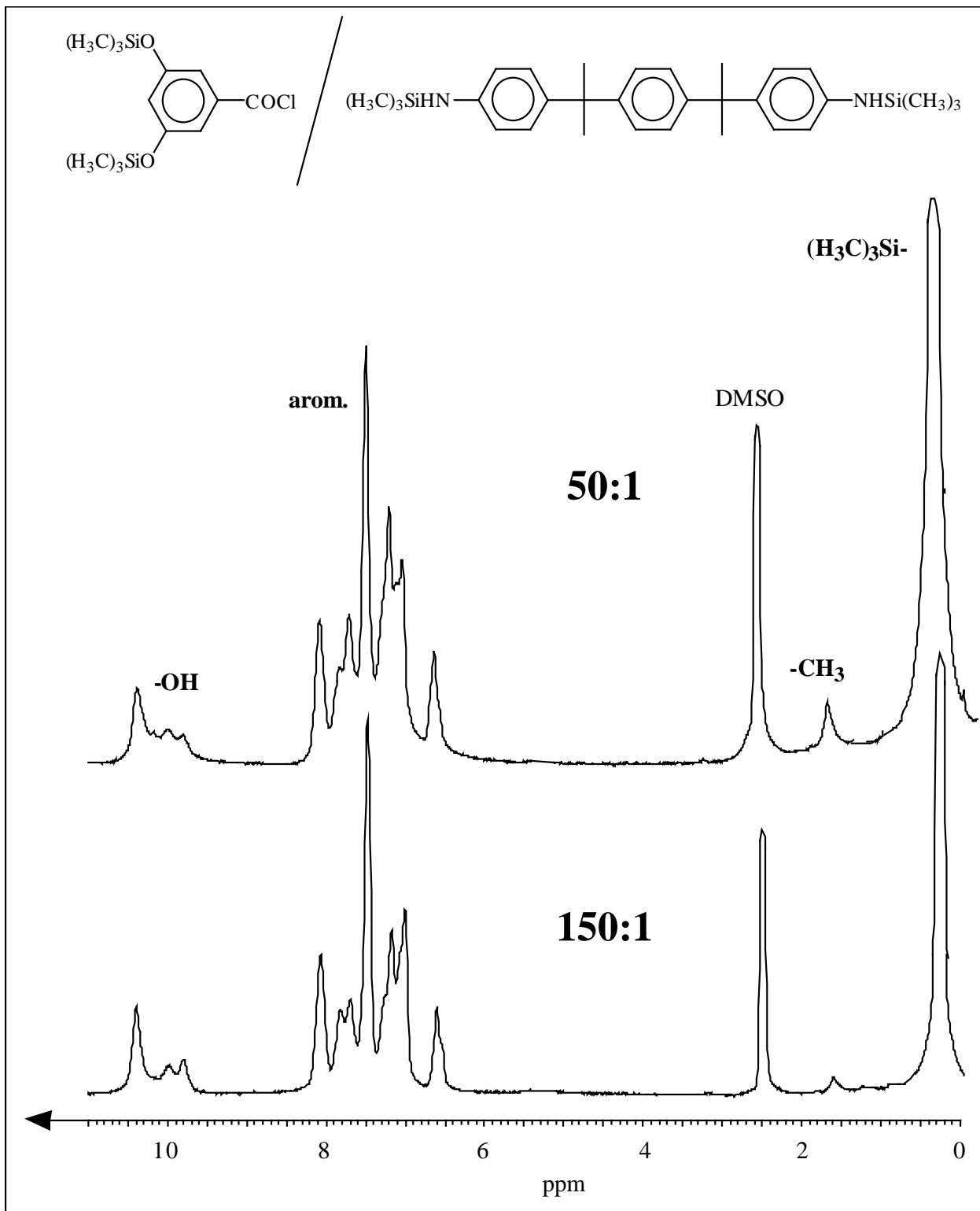


Abb. 3.51. 100 MHz ^1H -NMR-Spektren der hyperbranched Polyester **50** in DMSO

3.6.3.2. Endgruppen-Modifizierung

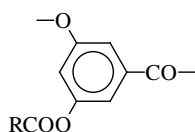
Die Modifizierung der Endgruppen wurde an Poly(DHBA) mit einem **40/41**-Verhältnis von 50:1 vorgenommen (Schritt B in Abb. 3.50.). Die Polykondensationen wurden wie oben beschrieben durchgeführt, anschließend wurde die heiße Schmelze auf 170°C abgekühlt und mit 1-Chlor-naphthalin versetzt, so daß eine leicht rührbare, konzentrierte Lösung entstand. Daraufhin wurde im Stickstoff-Gegenstrom das Endgruppen-Säurechlorid und eine katalytische Menge an TEBA-Cl zugegeben. Die Reaktionsbedingungen für die Acylierungen waren auf die jeweiligen Säurechloride abgestimmt und werden im folgenden näher beschrieben. Nach Beendigung der Acylierung wurde die Reaktionsmischung in Methanol (bzw. Diethylether zur Vermeidung von Hydrolyse im Fall von Perfluoroctanoylchlorid) eingerührt, das Produkt abfiltriert, gründlich gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Charakteristika der synthetisierten Polymere sind in Tab. 3.24. und Tab. 3.25. wiedergegeben:

Tab. 3.24.

Polym. Nr.	Endgruppen	Ausbeute [%]	Acylierungsgrad [%]	T _g ^{a)} [°C]	Elementaranalyse ^{b)} [%]	
					C	H
51.1	Acetyl	65	97-100	161	ber.	60,68 3,39
					gef.	60,15 3,29
51.2	Chloracetyl	63	97-100	171	ber.	50,95 2,37
					gef.	52,05 2,54
51.3	Undecenoyl	60	97-100	107	ber.	71,49 7,34
					gef.	71,78 7,11
51.4	Stearoyl	60	88-92	94	ber.	74,58 9,52
					gef.	74,75 9,46
51.5	Perfluorctanoyl	60	90-100	189	ber.	34,90 3,75
					gef.	32,95 3,90
51.6	4-Methoxy-cinnamoyl	60	97-100	154	ber.	68,90 4,08
					gef.	58,42 4,17

a) DSC-Messungen mit einer Heizrate von 20°C/min.

b) berechnet für die Wiederholungseinheit:



Tab. 3.25.

Polym. Nr.	Endgruppen	Löslichkeiten ^{a)}						
		THF	Dioxan	DMSO	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂ /TFA	Toluol
51.1	Acetyl	+	+	+	-	+	+	-
51.2	Chloracetyl	+	+	+	+	-	+	-
51.3	Undecenoyl	+	+	-	+	+	+	-
51.4	Stearoyl	+	+	-	+	+	+	+
51.5	Perfluorctanoyl	+	+	+	-	-	-	-
51.6	4-Methoxy-cinnamoyl	+	-	-	+	+	+	-

a) bestimmt mit 50 mg Polyester in 1 ml Lösungsmittel bei Raumtemperatur

Acetyl-Endgruppe

Angesichts des niedrigen Siedepunkts von Acetylchlorid (51°C) war bei diesen Acylierungen die Reaktionstemperatur auf 120°C limitiert. Beim ersten Acylierungs-Versuch wurde Acetylchlorid in einem 10%igen Überschuß zugesetzt und die Reaktionszeit betrug drei Stunden. Das isolierte Produkt wies allerdings einen Acylierungsgrad von nur 60% auf. Der unvollständige Umsatz war ¹H-NMR spektroskopisch durch Integration der Acetoxy-Signale bestimmbar und war zusätzlich durch das Signal-Muster der aromatischen Protonen (Abb. 3.52., Spektrum A) offenkundig. In einem zweiten Versuch wurde nach Beendigung der Acylierungs-Reaktion nicht umgesetztes Acetylchlorid und freigesetztes Trimethylchlorsilan abdestilliert, „frisches“ Acetylchlorid zugegeben und die Acetylierung unter gleichen Bedingungen erneut durchgeführt. Durch diese zweistufige Acylierung konnte ein Umsatz von nahezu 100% realisiert werden und das ¹H-NMR-Spektrum des isolierten Produktes (Abb. 3.52., Spektrum B) ist identisch mit dem eines hyperbranched Polyesters, der ausgehend von 3,5-Bisacetoxybenzoesäure synthetisiert wurde. Das dritte Acylierungs-Experiment wurde mit einem 50%igen Überschuß an Acetylchlorid für eine Dauer von zwanzig Stunden vorgenommen. Mit dieser einstufigen Variante konnte ein Acylierungsgrad von 90% erzielt werden.

Chloracetylchlorid-Endgruppe

Der höhere Siedepunkt von Chloracetylchlorid (106°C) erlaubte eine Durchführung der Acylierung bei einer Temperatur von 150°C. Chloracetylchlorid wurde in einem 50%igen Überschuß zugegeben und für zwanzig Stunden mit Poly(DHBA) reagiert. Auf diese Weise wurde ein Acylierungsgrad von beinahe 100% erreicht.

Undecenoyl-, Stearoyl- und 4-Methoxycinnamoyl-Endgruppe

In diesen Fällen wurden die Endgruppen-Säurechloride in 10%igen Überschuß zunächst für drei Stunden bei 170°C und anschließend noch für dreißig Minuten bei 190°C mit Poly(DHBA) umgesetzt. Die Acylierungsgrade der modifizierten Polymere wurden ¹H-NMR-spektroskopisch auf zwei Wegen ermittelt. Zum einen wurde das Rohprodukt (nach Destillation von Lösungsmittel und Trimethylchlorsilan) auf nicht abreagierte Trimethylsiloxy-Endgruppen untersucht, zum anderen wurden in den Spektren der umgefällten Produkte die Signal-Intensitäten von aromatischen und aliphatischen Protonen verglichen (Abb. 3.53.). Aus diesem Grund wurde auch 4-Methoxycinnamoylchlorid anstelle von unsubstituiertem Cinnamoylchlorid verwendet. Der Umsatz von Undecenoyl- und 4-Methoxybenzoylchlorid liegt wiederum bei annähernd 100%, im Fall von Stearoylchlorid ist er mit 88-92% etwas niedriger.

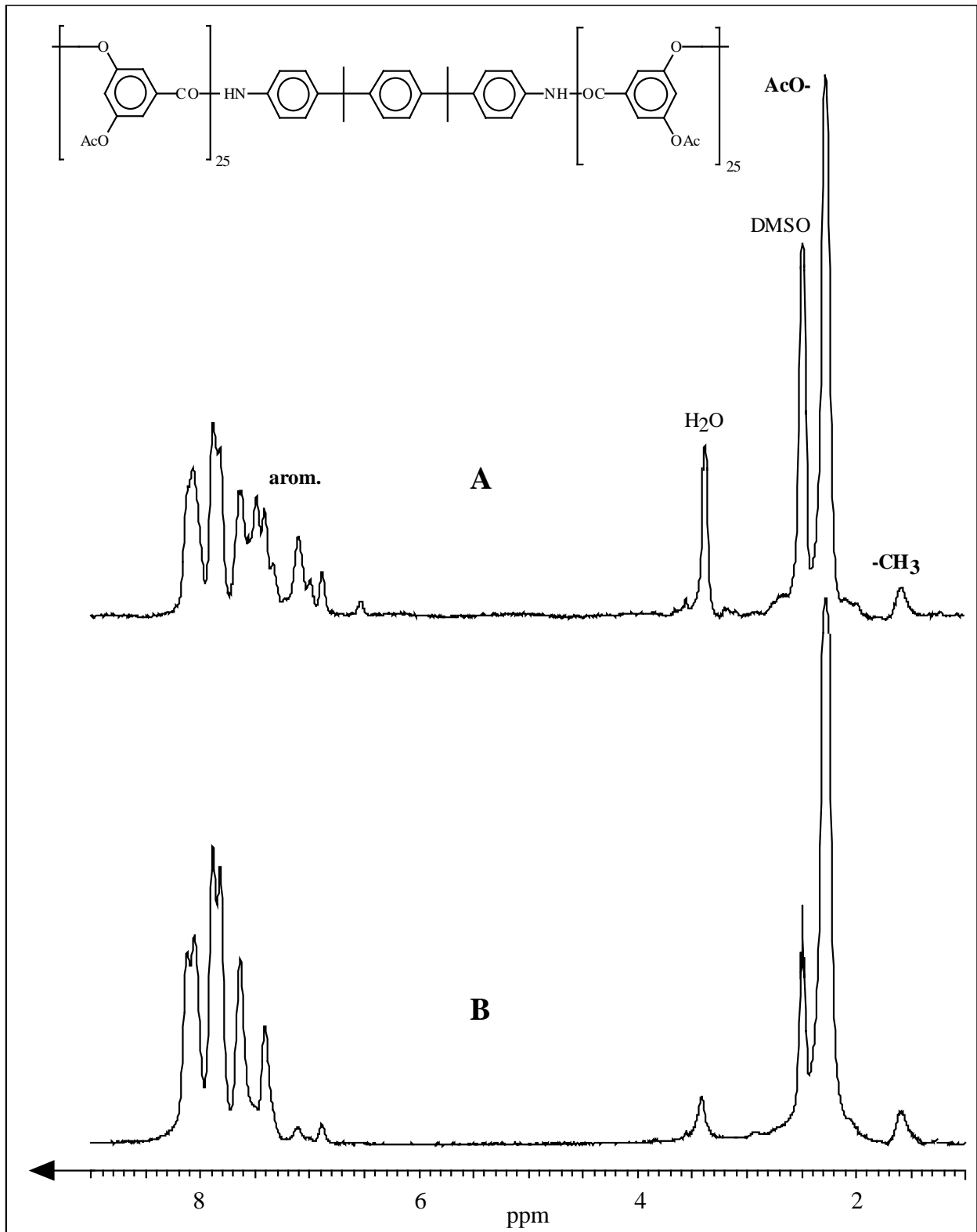


Abb. 3.52. 100 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von hyperbranched Poly(DHBA) in DMSO
A) Produkt der einstufigen Acetylierung
B) Produkt der zweistufigen Acetylierung

Perfluorooctanoyl-Endgruppe

Die Durchführung der Endgruppen-Modifizierung mit Perfluorooctanoylchlorid erfolgte wie für die im vorigen Punkt behandelten Säurechloride, allerdings war hier naturgemäß eine Auswertung per $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nicht möglich. Daher wurde für die Bestimmung des Acylierungsgrades die Elementaranalyse herangezogen, die mit einem Umsatz im Bereich von 90-100% kongruent ist.

Die DSC-Messungen ergeben, daß alle Endgruppen-modifizierten hyperbranched Polyester lediglich Glasübergangspunkte zeigen. Auch bei den Poly(DHBA)s mit Undecenoyl- und Stearoyl-Endgruppen sind keine Endothermen, die eine Kristallisation der langen aliphatischen Seitenketten indizieren, zu erkennen. Die aliphatischen Gruppen wirken hier als Weichmacher, so daß die Polymere **51.3** und **51.4** die niedrigsten T_g s aufweisen. Einen weiteren Effekt könnten die Undecenoyl- und Stearoyl-Endgruppen in Hinblick auf den allgemein geringen Grad an gegenseitiger Durchdringung und Ausbildung von Verschlaufungen von hyperbranched Polymeren auslösen. Diese Merkmale können sich auf einige potentielle Anwendungen, z. B. in Beschichtungen, negativ auswirken (Sprödigkeit), so daß eine Modifizierung der hyperbranched Polymere mit flexiblen aliphatischen Ketten eine Verbesserung der Eigenschaften zur Konsequenz haben könnte^{32,39,40,114}.

Die Löslichkeiten der hergestellten Polyester (Tab. 3.25.) demonstrieren den gravierenden Einfluß der Endgruppen auf die Eigenschaften von Poly(DHBA). Beispielsweise sind die Polyester mit den unpolarsten Endgruppen (Polymere **51.3**, **51.6** und **51.6**) nicht in DMSO, das Polymer **51.4** mit Stearoyl-Gruppe hingegen aber als einziges in Toluol löslich. Desweiteren ist z.B. Poly(DHBA) mit terminalen Perfluorooctanoyl-Gruppen auffälligerweise in keinem chlorierten Lösungsmittel löslich.

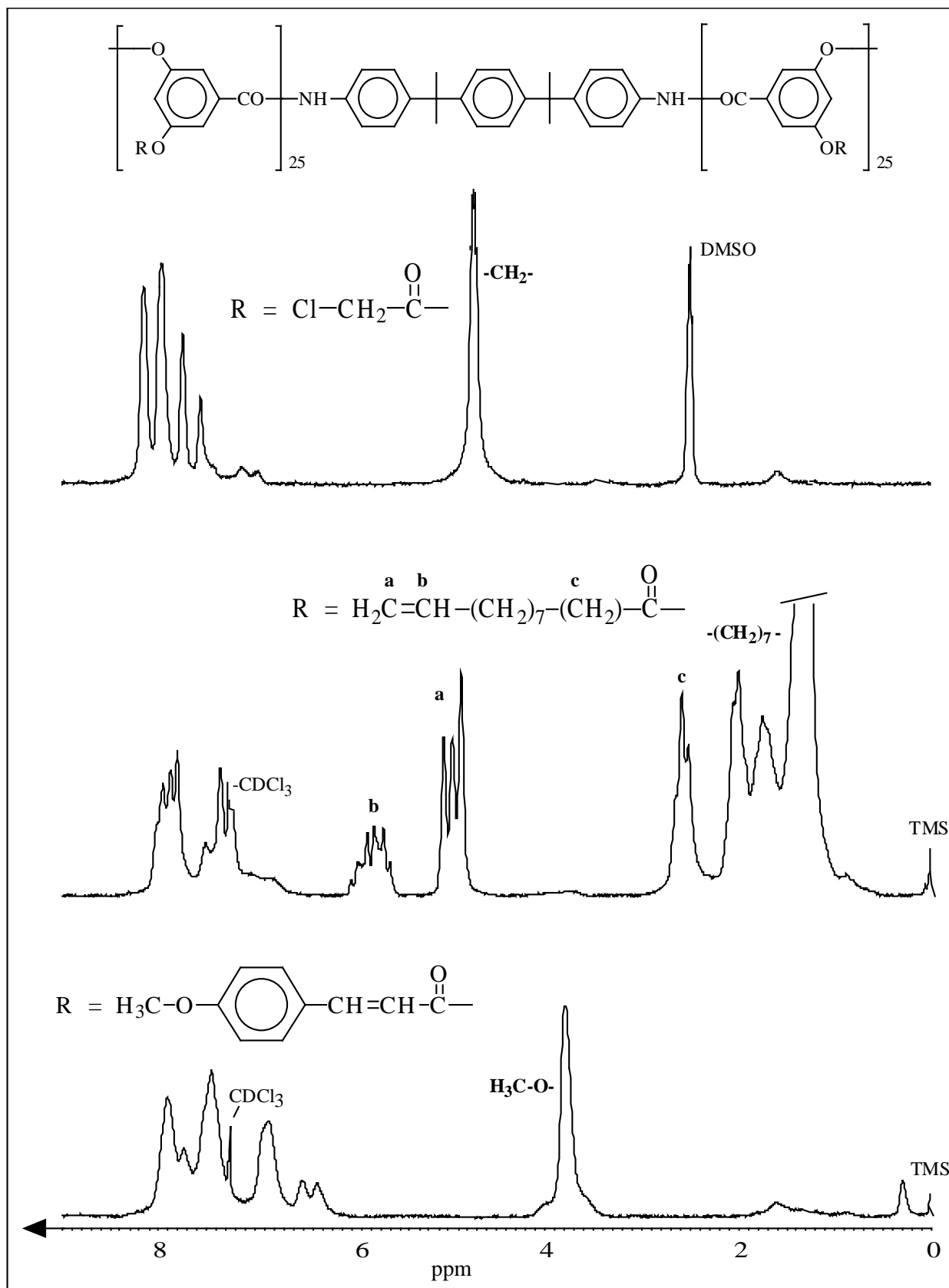


Abb. 3.53. 100 MHz ^1H -NMR-Spektren der Polymere **51.2** (in DMSO) sowie **51.3** und **51.6** (in CDCl_3/TFA)

Mit dem Polymer **51.6**, welches mit 4-Methoxycinnamoyl über eine photovernetzbare funktionelle Gruppe verfügt, wurden einige Vernetzungs-Versuche durchgeführt. Die Initiierung erfolgte mit einer UV-Lampe der Wellenlänge 254 nm, wobei die photochemische Vernetzung durch Bildung von [2+2]-Cycloaddukten aus jeweils zwei olefinischen Gruppen der 4-Methoxycinnamoyl-Einheiten erzeugt werden sollte:

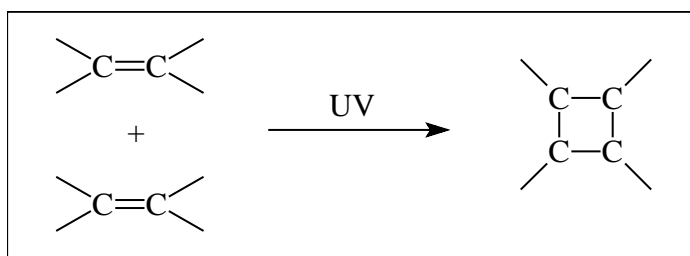


Abb. 3.54. [2+2]-Cycloaddition von Olefinen

Der Beginn von Vernetzungen war bereits nach drei Minuten festzustellen und eine nahezu vollständige Vernetzung war nach etwa fünf Minuten zu beobachten. Dies verdeutlicht, daß die 4-Methoxycinnamoyl-Endgruppen sich gegenseitig durchdringen können und eine ausreichende Beweglichkeit für eine effiziente Photovernetzung besitzen. Eine potentielle Anwendung bei der Herstellung von Beschichtungen mit hohen mechanischen Eigenschaften ist durch diesen Ansatz denkbar.

Die Variation der Verzweigungsdichte durch Copolykondensation mit linearen Comonomeren sowie die Modifizierung mit weiteren Endgruppen ermöglicht die Synthese einer großen Bandbreite an neuen interessanten Materialien und wird z.Zt. durch eine auf diese Dissertation aufbauende Arbeit weiter verfolgt.

3.7. Blockcopolyester aus Poly(ϵ -caprolacton) und hyperbranched Polyestern der 3,5-Dihydroxybenzoesäure

3.7.1. Allgemeines

Poly(ϵ -caprolacton) (PCL) ist ein aliphatischer Polyester, der sich durch ringöffnende Polymerisation (ROP) von ϵ -Caprolacton herstellen läßt, wobei durch die Reaktionsbedingungen das Molekulargewicht und die Polydispersität gesteuert werden kann¹¹⁵). PCL ist ein semikristallines Polymer mit einem T_g bei -60°C und einem T_m bei 60°C . Die biologische Abbaubarkeit, die gute Löslichkeit sowie allgemein gute Mischbarkeit und mechanische Kompatibilität mit anderen Polymeren¹¹⁶⁻¹¹⁸) machen PCL zu einem interessanten Material.

PCL findet im biomedizinischen Feld Anwendung als drug-delivery-System, wobei der Abbau relativ langsam erfolgt, so daß sich PCL besonders für die Langzeitanwendung in vivo eignet.

PCL-Blends mit Polyethylen, Polystyrol und Nylon-6 wurden hergestellt und deren biologische Abbaubarkeit untersucht^{119,120}). Sie zeigen im Vergleich zu reinem Poly(ϵ -caprolacton) eine veränderte Empfindlichkeit gegenüber dem enzymatischen Abbau.

Blends aus PCL und Polyestern aus Alkandiolen und Alkandicarbonsäuren werden in der Landwirtschaft als Saatgutbehälter eingesetzt.

ϵ -Caprolacton läßt sich mit einer Vielzahl von Monomeren (Lactid, Butyrolacton, Styrol) copolymerisieren, wobei durch Variation der Struktur (z.B. blockartig, statistisch), der Art des Comonomers und der Einbauverhältnisse das Eigenschaftsprofil der Copolymere den Anforderungen des Anwendungsbereiches angepaßt werden können.

Ein weiteres Konzept zur Herstellung von interessanten, PCL-enthaltenen Materialien ist die Kombination von ringöffnender Polymerisation von ϵ -Caprolacton und nachfolgender Polykondensation, z.B. mit Dicarbonsäuredichloriden und Dihydroxyverbindungen^{121,122}). Diese Strategie kann allgemein verwertbar sein für die Synthese von höhermolekularen Polylactonen, wenn deren Herstellung durch ROP allein zu langsam verläuft und keine hohen Molekulargewichte nach sich zieht. Desweiteren erlaubt dieses Konzept die Herstellung von zahlreichen, unterschiedlichen Di-, Tri-, und Multiblockcopolymeren mit bemerkenswerten Charakteristika, beispielsweise thermo-plastisch-elastischen oder flüssigkristallinen Eigenschaften¹²²).

Motivation dieses Teils der Arbeit war die erstmalige Synthese von Blockcopolymeren bestehend aus einem PCL-Block und einem hyperbranched Block. Die Wahl des kondensationsfähigen AB_2 -Monomeren zum Aufbau des hyperbranched Blocks fiel dabei auf 3,5-Bis(trimethylsiloxy)-benzoylchlorid, da es ein im Rahmen der Synthese von hyperbranched Polyestern ein umfassend untersuchtes Monomer ist^{8,10,24,25,37,39,40}).

Die Kombination von PCL mit hyperbranched Polykondensaten ermöglicht eine breite Variation der rheologischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften. In Hinblick auf die Verwendung von PCL als drug delivery-System könnte man durch die Anpolykondensation von

biologisch kompatiblen oder resorbierbaren Verzweigungs-Monomeren eine Oberfläche mit einer Vielzahl an definierten funktionellen Gruppen generieren, an die bestimmte Wirkstoffe angekoppelt werden können. Dadurch könnte unter Umständen das Abgabeverhalten modifiziert werden. Darüber-hinaus könnte durch die Integration von hochverzweigten Bausteinen in PCL dessen biologisches Abbaubarverhalten gesteuert werden. Für die medizinischen und biologischen Anwendungen ist allerdings neben der biologischen Abbaubarkeit auch die Toxizität der Abbauprodukte von Bedeutung, d.h. es sind nur solche Monomere geeignet, die für die Natur und den menschlichen Organismus unbedenklich sind. Der hier eingesetzte DHBA-Baustein erfüllt diese Vorgaben zwar nicht, die herzustellenden PCL-Poly(DHBA)-Blockcopolymeren können aber als Modell für potentielle Blockcopolymeren mit biologisch unbedenklichen, hyperbranched Einheiten (z.B. Gallussäure) fungieren. Ein weiterer Einsatz von PCL-Poly(DHBA)-Blockcopolymeren ist als Komponente in Polymer-Blends denkbar. Der DHBA-Block könnte zum einen durch seine hochverzweigte Struktur die Kompatibilität zu anderen Polymeren im Vergleich zu reinem PCL noch weiter erhöhen, zum anderen könnten die Verzweigungen eine Kristallisation des Polymeren verhindern, welche in Blends praktisch immer mit Entmischung einhergeht.

3.7.2. Synthese der Monomere

Abb. 3.55. zeigt die in diesem Teil der Arbeit verwendeten Monomere:

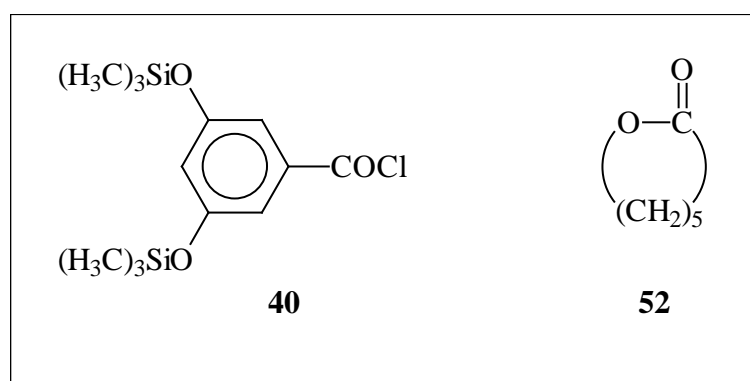


Abb. 3.55. Übersicht über die verwendeten Monomere

Die Synthese des AB₂-Monomeren 3,5-Bis(trimethylsilyloxy)benzoylchlorid **40** wurde in 3.6.2. beschrieben.

ε-Caprolacton ist kommerziell erhältlich und wurde lediglich zur Reinigung über Calciumhydrid destilliert.

3.7.3. Synthese und Charakterisierung der Polyester

Die Synthese von PCL-Poly(DHBA)-Diblockcopolymeren wurde nach einer Eintopf-Strategie durchgeführt, die in Abb. 3.56. schematisch dargestellt ist:

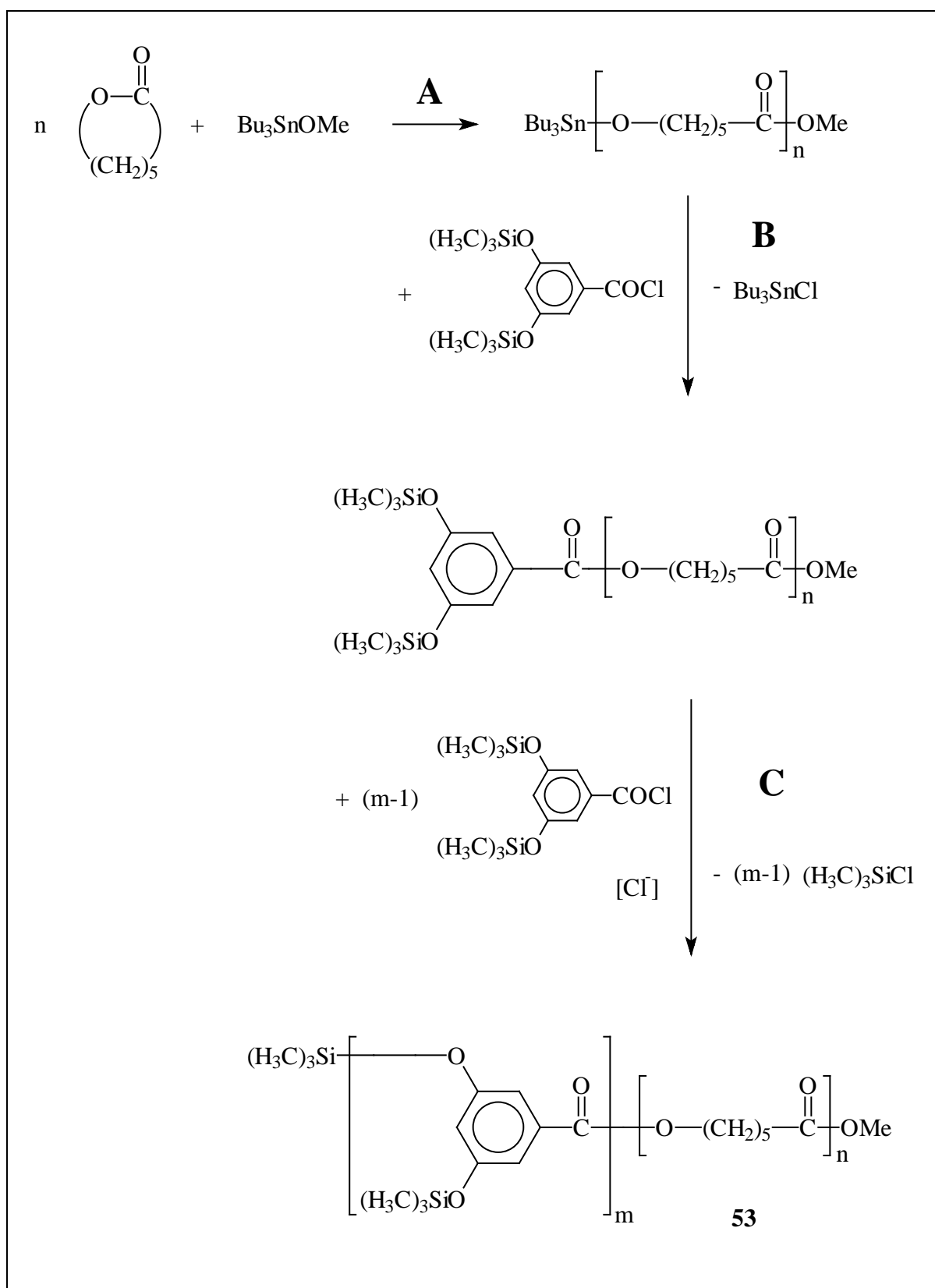


Abb. 3.56. Syntheschema zur Darstellung von PCL-Poly(DHBA)-Blockcopolyestern

Poly(ϵ -caprolacton) lässt sich durch ringöffnende Polymerisation von ϵ -Caprolacton unter milden Bedingungen und in relativ kurzer Zeit polymerisieren (Schritt A in Abb. 3.56). Dabei können anionische, kationische und Insertions-Initiatoren zum Einsatz kommen, über deren molaren Anteil sich auch das gewünschte Molekulargewicht des PCL einstellen lässt. Das hier eingesetzte Tributylzinnmethoxid (Bu_3SnOMe) initiiert die Polymerisation über einen „Koordinations-Insertions“-Mechanismus (Abb. 3.57.): Das ϵ -Caprolacton wird durch Koordination über das Carbonyl-Sauerstoffatom an das Metallzentrum aktiviert und unter Acyl-Sauerstoffspaltung in die kovalente Metallalkoxid-Bindung inseriert, wobei eine Methylester-Endgruppe entsteht. Die Insertionspolymerisation hat „lebenden“ Charakter, d.h. das Kettenende bleibt aktiv und wird erst durch Zugabe von Inhibitoren desaktiviert.

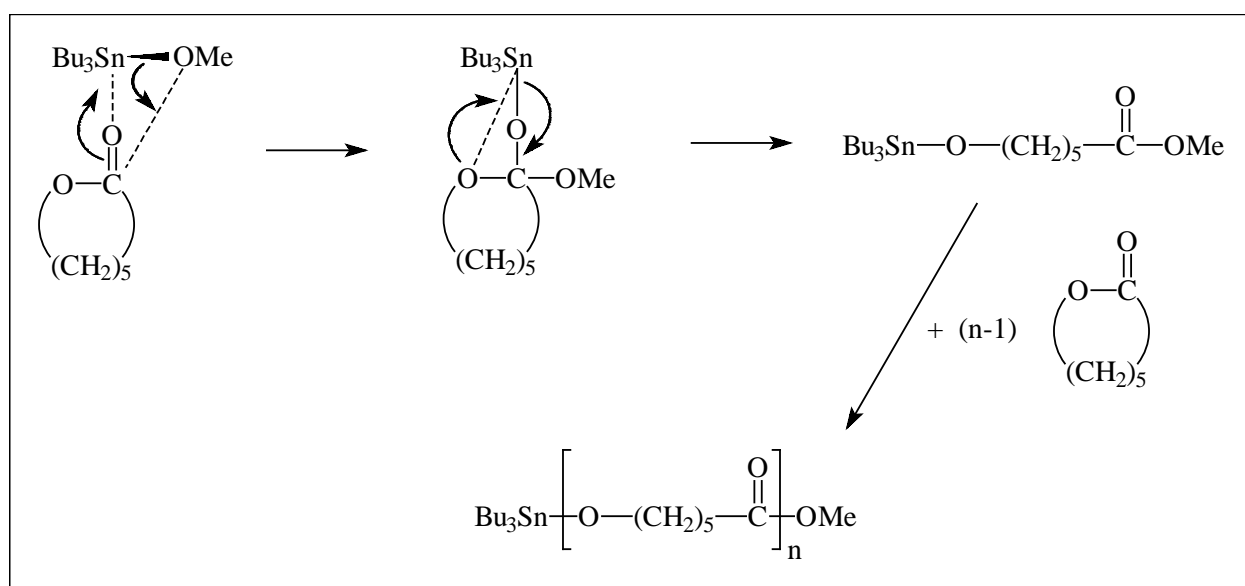


Abb. 3.57. Synthese von PCL über den Koordinations-Insertions-Mechanismus

Nach Beendigung der Polymerisation wird 3,5-Bis(trimethylsiloxy)benzoylchlorid zugesetzt, welches das PCL acyliert (Schritt B in Abb. 3.56.). An diese neu geschaffene 3,5-Bis(trimethylsiloxy)benzoyl-Endgruppe kann nun der Poly(DHBA)-Block nach der Silyl-Methode unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan „anpolykondensiert“ werden (Schritt C in Abb. 3.56.).

Die praktische Umsetzung der Synthese von PCL-Poly(DHBA)-Diblockcopolymeren nach einer Eintopf-Methode verläuft wie folgt:

ϵ -Caprolacton wurde mit Bu_3SnOMe im exakten stöchiometrischen Verhältnis in einen Glasreaktor eingewogen und für eine Stunde polymerisiert. Anschließend wurde 3,5-Bis(trimethylsiloxy)benzoylchlorid und eine katalytische Menge TEBA-Cl zugegeben. Die Polykondensation erfolgte bei 230°C für vier Stunden, wobei die letzten dreißig Minuten Vakuum angelegt war. Nach dem Abkühlen wurden die Polymere in CH_2Cl_2 gelöst und aus Methanol gefällt. Die so umgefällten Produkte wurden abfiltriert und bei 40°C im Vakuum getrocknet.

Es wurden zwei Reihen durchgeführt, in der ersten wird bei konstanter Poly(DHBA)-Blocklänge die PCL-Blocklänge über das Monomer-Initiator-Verhältnis (M/I-Verhältnis) geregelt, in der zweiten wird bei konstantem M/I-Verhältnis der Anteil des Poly(DHBA)-Blocks variiert. Die Ergebnisse dieser Synthesen sind in Tab. 3.26. und Tab. 3.27. zusammengefaßt.

Tab. 3.26.

M/I/DHBA	M/I gef ^{a)}	M/DHBA gef ^{a)}	Ausbeute [%]	$\eta_{inh}^{b)}$ [dl/g]	$M_n^{c)}$	$M_w/M_n^{c)}$
20:1:50	40:1	20:50	75	0,19	16248	2,83
40:1:50	50:1	40:50	75	0,22	16948	2,57
80:1:50	75:1	80:50	77	0,28	24081	2,56
150:1:50	165:1	150:50	81	0,28	24142	3,08
300:1:50	340:1	320:50	80	0,32	25884	1,63

a) laut ¹H NMR

b) gemessen bei 20°C, mit c = 2g/l in CH₂Cl₂

c) GPC-Messungen in THF, Kalibrierung mit Polystyrol

Tab. 3.27.

M/I/DHBA	M/I gef ^{a)}	M/DHBA gef ^{a)}	Ausbeute [%]	$\eta_{inh}^{b)}$ [dl/g]	$M_n^{c)}$	$M_w/M_n^{c)}$
40:1:25	40:1	40:25	77	0,22	16386	2,75
40:1:50	50:1	40:50	75	0,22	16948	2,57
40:1:100	60:1	40:100	79	0,23	43546	2,57
40:1:150	70:1	40:150	77	0,24	47036	2,72

a) laut ¹H NMR

b) gemessen bei 20°C, mit c = 2g/l in CH₂Cl₂

c) GPC-Messungen in THF, Kalibrierung mit Polystyrol

Abb. 3.58. zeigt exemplarisch das ¹H-NMR-Spektrum des PCL-Poly(DHBA)-Diblockcopolymeren mit einem M/I/DHBA-Verhältnis von 20:1:50. Anhand der ¹H-NMR-Spektren lassen sich die tatsächlich erhaltenen Polymerisationsgrade des PCL (M/I-Verhältnis) aus dem Verhältnis des Methoxy-Peaks und dem Peak x oder dem Peak z der Methylen-Gruppen bestimmen. Bei hinreichend großer Auflösung des NMR-Geräts und damit einhergehender Separierung der Signale für aliphatisch verknüpfte (x in Abb. 3.58.) und aromatisch verknüpfte Methylenoxy-Gruppen (y in Abb. 3.58.) ist weiterhin eine Berechnung der Polymerisationsgrade möglich, indem man die Signalintensitäten von x und y in Beziehung setzt (unter Voraussetzung einer kompletten Acylierung). Die Auswertung durch Vergleich des Methoxy-Signals mit dem Methylen-Signal x ergibt im allgemeinen Werte, die über dem eingesetzten M/I-Verhältnis liegen, wobei ein gewisser Teil dieser Erhöhung auf die Fraktionierung der Probe bei der Aufarbeitung zurückgeführt werden kann. Desweiteren könnte bei geringer Aktivität des Bu₃SnOMe die Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion unter den gegebenen Bedingungen größer als die der Initiierung sein, so daß bei bei komplettem Monomerumsatz noch unverbrauchter Initiator vorliegt und das M/I-Verhältnis erhöht wird. Eine genauere

Untersuchung dieses Effekts, aber auch der Frage, in wie weit die Kupplung von DHBA an den PCL-Block vollständig ist, steht zur Zeit noch aus.

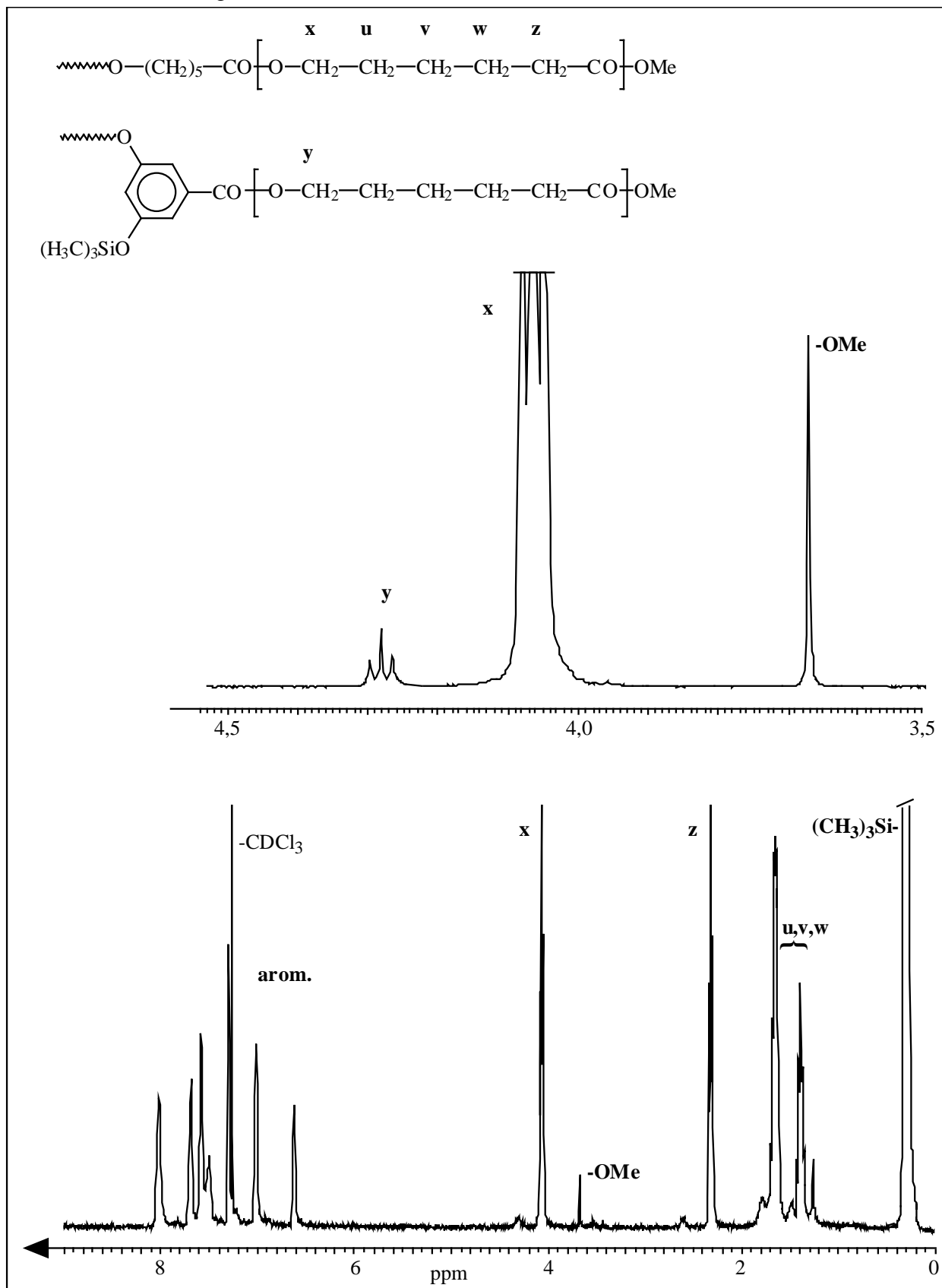


Abb. 3.58. 400 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines PCL-Poly(DHBA)-Diblockcopolymeren (M/I/DHBA = 20:1:50) in CDCl_3

Die Viskositäten steigen in beiden durchgeführten Serien gemäß zunehmender Blocklänge an und liegen im Bereich der DHBA-Homopolyester (siehe Kap. 3.6.3.1.). Dies läßt den Schluß zu, daß das hydrodynamische Volumen der Blockcopolymeren maßgeblich durch den hochverzweigten Block bestimmt wird, da für PCL-Homopolymere weitaus höhere Viskositäten erzielt werden können.

Die GPC-Messungen können allenfalls eine grobe Tendenz vermitteln. Die Polydispersitäten liegen mit Werten über 2 deutlich über denen klassischer lebender Polymerisationen in einem Bereich, der für hyperbranched Polykondensate typisch ist. Die breite Molekulargewichtsverteilung hat zudem die Konsequenz, daß die M_n -Werte durch keine analytische Methode exakt bestimmt werden können. Bei den hier durchgeführten GPC-Messungen kommt hinzu, daß zur Kalibrierung die Mark-Houwink-Gleichung für Polystyrol in THF angewendet wurde, die zum einen naturgemäß mit gemischt aliphatisch-aromatischen Polymeren ungenügend korrespondiert und zum anderen das gegenüber linearen Polymeren veränderte Solvations-Verhalten von hochverzweigten, globulären Polymeren (Konstante a) unberücksichtigt läßt.

Mark-Houwink-Gleichung:

$$[\eta] = K * M^a$$

[η] : Staudinger-Index
M : Molekulargewicht
K,a : Konstanten
(K= $1,25 \cdot 10^{-4}$, a= 0,717 für Polystyrol in THF)

Abb. 3.59. zeigt ein charakteristisches DSC-Diagramm für die synthetisierten PCL-Poly(DHBA)-Diblockcopolymeren. Die untersuchten Proben weisen infolge der Blockbildung und einhergehender Phasenseparation in der ersten Aufheizkurve zwei Glasübergangspunkte im Bereich von -60°C (PCL-Block, nicht in Abb.) und $130\text{-}160^\circ\text{C}$ (Poly(DHBA)-Block mit Trimethylsiloxy-Endgruppen, siehe auch Kap. 3.6.3.1.) sowie einen endothermen Peak bei 60°C (Schmelzpeak des PCL-Blocks) auf. Überdies ist bei den Blockcopolymeren mit relativ hohem PCL-Anteil eine zusätzliche Endotherme bei niedrigeren Temperaturen ($40\text{-}50^\circ\text{C}$) zu beobachten, die vermutlich auf Kristallite abweichender Größe und Perfektion zurückzuführen ist. Sowohl die Länge des PCL-Blocks als auch die Länge des hyperbranched Blocks sollten Einfluß auf die Kristallisationsfähigkeit ausüben. Die unterschiedliche Intensität der Schmelzpeaks in der ersten Aufheizkurve erlaubt prinzipiell eine Korrelation mit den unterschiedlichen Blocklängen über die Bestimmung der Schmelzenthalpie, detailliertere Untersuchungen zu diesem Thema stehen aber noch offen.

Unter den Bedingungen der DSC-Messungen (Heiz- und Kühlraten von $20^\circ\text{C}/\text{min.}$) tritt in der Abkühlkurve kein Kristallisationspeak und folglich in der zweiten Aufheizkurve kein Schmelzpeak mehr auf. Das Ausbleiben dieser Peaks legt den Schluß nahe, daß die hochverzweigten Blöcke einen Einfluß auf das Kristallisationsverhalten des PCL ausüben und dessen Rekristallisation hemmen.

Überraschenderweise ist in der zweiten Aufheizkurve aller durchgeführten DSC-Messungen keine Identifizierung des T_g s des Poly(DHBA)-Blocks möglich.

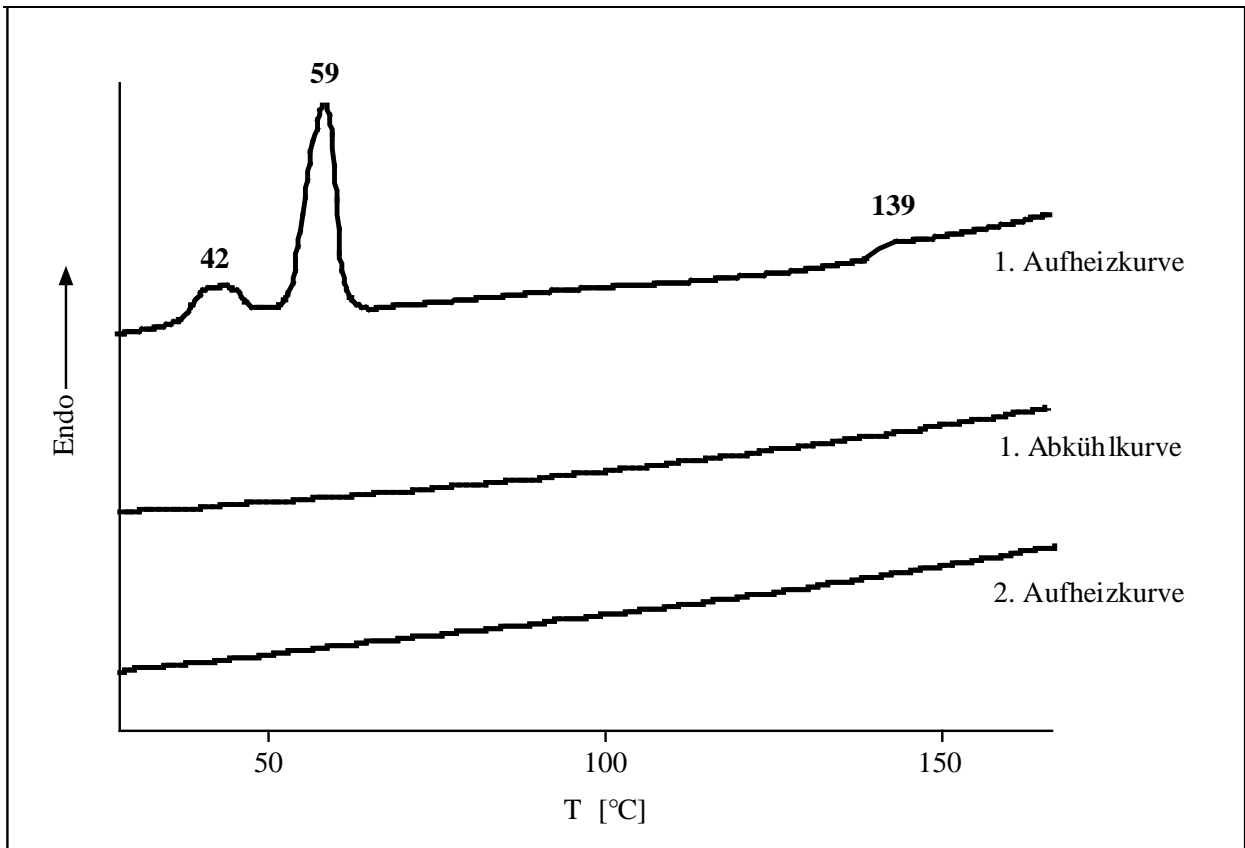


Abb. 3.59. DSC-Diagramm eines PCL-Poly(DHBA)-Diblockcopolymeren
(M/I/DHBA = 300:1:50)

4. Experimenteller Teil

4.1. Chemikalien

Es wurden folgende Chemikalien verwendet:

Chemikalien	Bezugsquelle	Reinheit
Acetanhydrid	Merck	98 %
4-Acetoxy-3-methoxybenzoesäuretrimethylsilylester	AK	--
3-(4-Acetoxyphenyl)propionsäuretrimethylsilylester	AK	--
3-Acetoxybenzoesäuretrimethylsilylester	AK	--
3-Acetoxybenzoylchlorid	AK	--
Acetylchlorid	Merck	99 %
3-Aminobenzoessäure	Merck	98 %
4-Aminobenzoessäure	Merck	99 %
4-Aminobenzoessäureethylester	Aldrich	98 %
4-Amino-m-kresol	Aldrich	97 %
3-Amino-4-methylbenzoessäure	Aldrich	98%
Ammoniumnitrat $\text{NH}_4^{15}\text{NO}_3$	VEB Berlin-Chemie	--
3,5-Bisacetoxybenzoesäuretrimethylsilylester	AK	--
Bis(O-acetyl)bisphenol P	AK	--
Bisanilin P	Kennedy & Klim	99 %
ϵ -Caprolacton	Aldrich	99 %
5-(4'-Carboxy-2'-nitrophenoxy)-isophthalsäure	Aldrich	98 %
Chloracetylchlorid	Aldrich	98 %
3,5-Diaminobenzoessäure	Aldrich	98 %
Di-n-butylzinnoxid	Aldrich	98 %
4,5-Dichlorphthalsäure	Aldrich	99 %
3,5-Dihydroxybenzoessäure	Aldrich	97 %

Experimenteller Teil

Gallussäure	Aldrich	97 %
Hexamethyldisilazan	Dynamit Nobel	99 %
3-Hydroxybenzoesäure	Bayer	99 %
Kalium- <i>tert</i> -butylat	Aldrich	95 %
Lithiumchlorid	Merck	98 %
Magnesiumoxid	Merck	97 %
4-Mercaptophenol	Aldrich	90 %
trans-p-Methoxyzimtsäure	Aldrich	99 %
2-Methyl-4-nitroanilin	Aldrich	97 %
2-Methyl-5-nitroanilin	Aldrich	99 %
4-Nitrophthalsäure	Aldrich	98%
Natriumhydroxid	Merck	99 %
Pentafluorooctanoylchlorid	AK	--
Platin/Aktivkohle (10 % Pt)	Merck	--
Pyridin	Merck	99 %
Salzsäure	Riedel de Haen	p.a.
Stearoylchlorid	AK	--
Thionylchlorid	Merck	98 %
Titan(IV)-isopropylat	Aldrich	97 %
Tributylzinnmethoxid	Aldrich	97 %
Triethylamin	Merck	99 %
Triethylammoniumchlorid	AK	--
Triethylbenzylammoniumchlorid	Aldrich	99 %
Trimellitsäureanhydrid	Bayer	--
Trimethylchlorsilan	Bayer	techn.
3-Trimethylsilylamino- benzoesäuretrimethylsilylester	AK	--
Triphenylphosphit	Fluka	97 %
10-Undecensäure	Aldrich	98 %
Zinkoxid	Merck	99 %

AK: Die Verbindung war im Arbeitskreis vorhanden

4.2. Lösungsmittel

Es wurden folgende Lösungsmittel verwendet:

Lösungsmittel	Bezugsquelle	Reinigung
Chloroform	Merck	1
d ₁ -Chloroform	Aldrich	-
1-Chlornaphthalin	Bayer	1
o-Chlorphenol	Merck	-
Dichloressigsäure	Riedel de Haen	-
Dichlormethan	Merck	1
Diethylether	Merck	-
N,N-Dimethylacetamid	Merck	-
N,N-Dimethylformamid	BASF	1
Dimethylsulfoxid	Merck	-
d ₆ -DMSO	Aldrich	-
1,4-Dioxan	Merck	2
Essigester	Riedel de Haen	-
Essigsäure	Merck	-
Ethanol	Merck	-
Hexafluorisopropanol	Aldrich	-
m-Kresol	Merck	-
Methanol	BASF	-
N-Methyl-2-pyrrolidon	BASF	3
Pentafluorphenol	Aldrich	-
Petrolether 60/70	Merck	-
Pyridin	Merck	4
Schwefelsäure	Merck	-
Tetrahydrofuran	Merck	2
Toluol	Merck	2
Trifluoressigsäure	Aldrich	-
p-Xylol	Merck	2

- 1: Destillation über P₄O₁₀
- 2: Destillation über Na
- 3: Destillation über K₂CO₃, anschließend Destillation über P₄O₁₀
- 4: Destillation über CaH₂

4.3. Geräte

Schmelzpunktbestimmungen:

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Büchi 530 Schmelzpunktgerät bestimmt und sind nicht korrigiert.

Die Bestimmung von Schmelzpunkten per DSC erfolgte mit einem rechnergesteuerten Differentialkalorimeter des Typs DSC 4 der Firma Perkin Elmer mit einer Aufheizrate von 20°C/min.

Viskosimeter:

Die Ermittlung der inhärenten Viskositäten erfolgte an einem Viskosimeter und einem Viskoboy der Firma Lauda unter Verwendung von Ubbelohde-Kapillaren des Typs 0c, I und II. Die Polymerlösungen hatten eine Konzentration von 2 g/l und wurden bei 20°C bzw. 25°C vermessen.

IR-Spektrometer:

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Nicolet Impact 410 FT-IR-Spektrometer. Die Proben wurden als KBr-Preßlinge vermessen.

Kernresonanzspektrometer:

Für die Aufnahme von ^1H -, ^{13}C - und ^{15}N -NMR-Spektren standen zwei Geräte zur Verfügung:

Bruker AC 100: (100,13 MHz für ^1H -NMR, 25,18 MHz für ^{13}C -NMR)

Bruker AM 360: (360,13 MHz für ^1H -NMR, 90,56 MHz für ^{13}C -NMR,
36.50 MHz für ^{15}N -NMR)

Die Messungen erfolgten in Probenröhrchen mit einem Durchmesser von 5 mm (^1H -NMR) oder 10 mm (^{13}C -NMR und ^{15}N -NMR). Als Lösungsmittel bei den ^1H - und ^{13}C -NMR-Messungen dienten CDCl_3 , d_6 -DMSO oder CDCl_3/TFA (4:1 Vol.-%) unter Verwendung von Tetramethylsilan als internem Standard. Die Aufnahme der ^{15}N -NMR-Spektren erfolgte in d_6 -DMSO als Lösungsmittel und internem Formamid als Shift-Referenz-Verbindung. Als externer Standard fungierte $\text{NH}_4^{15}\text{NO}_3$.

DSC

Die Aufnahme der DSC-Kurven erfolgte mit einem rechnergesteuerten Differentialkalorimeter des Typs DSC 4 der Firma Perkin Elmer. Die Messungen erfolgten mit Aufheiz- bzw. Abkühlraten von 20°C/min. Als Glasübergangstemperaturen wurden die vom Rechner aus der zweiten Aufheizkurve ermittelten Werte übernommen.

Gelpermeationschromatographie

Für die GPC-Messungen stand ein GPC/HPLC-Chromatograph der Fa. Kontron (Pump 420) in Verbindung mit einem Differential Refraktometer Modell 410 der Fa. Waters zur Verfügung. Die Trennung erfolgte über vier auf 25°C temperierte PSS-SDV-Gel-Säulen der Fa. Polymer Standards Service GmbH mit Porengrößen von 10⁵, 10⁴, 10³ und 10² Angström unter Verwendung von abs. THF als Eluent.

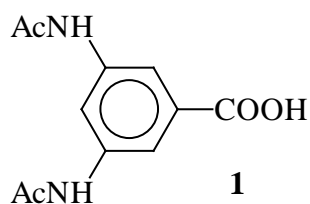
Photovernetzung

Die Photovernetzung wurde mittels einer 60W-Niederdruck-Quecksilberlampe der Fa. Heraeus mit einer Wellenlänge von $\lambda = 254$ nm vorgenommen. Dazu wurde 1 ml der Probenlösung (20 Gew.-% in THF) auf einen Objektträger der Größe 15 x 50 mm aufgebracht, das Lösungsmittel abgedampft und in einem Abstand von 5 cm bestrahlt.

4.4. Hyperbranched Polyesteramide ausgehend von 3,5-Dihydroxybenzoessäure und 3,5-Diaminobenzoessäure

Synthese der Monomere

3,5-Bisacetamidobenzoessäure



30,2 g (0,2 mol) 3,5-Diaminobenzoessäure werden in 1200 ml Eisessig bei einer Temperatur von 60°C gelöst und mit 46 ml (0,48 mol) Acetanhydrid versetzt. Anschließend wird vier Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Reaktionsansatz fünfzehn Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 40,0 g (85%)

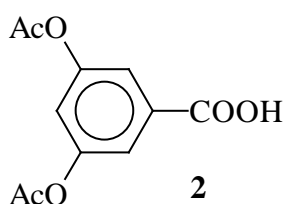
Schmelzpunkt: 332°C (DSC, 20°C/min.)

Experimenteller Teil

IR (KBr): 3422 cm⁻¹ (ν_{OH}), 3267 cm⁻¹ (ν_{NH, Amid}), 1703 cm⁻¹ (ν_{CO}),
1668 cm⁻¹ (ν_{co, Amid})
(Lit¹⁵⁵): 3449 cm⁻¹, 3272 cm⁻¹, 1705 cm⁻¹, 1655 cm⁻¹)

¹H-NMR (DMSO): δ (ppm):
2,04 (s, 6H, CH₃-CO-)
7,89 (d, 2H, arom.)
8,12 (t, 1H, arom.)
10,12 (s, 2H, -NH-)

3,5-Bisacetoxybenzoesäure



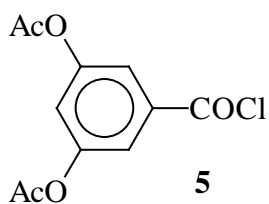
154,0 g (1,0 mol) 3,5-Dihydroxybenzoesäure werden in 900 ml abs. Toluol suspendiert. Nach Zugabe von 1 ml Pyridin wird auf 70°C erwärmt und 200 ml (2,1 mol) Acetanhydrid zugetropft. Danach wird fünf Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Reaktionsansatz noch über Nacht stehen gelassen. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit Petrolether gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 177,9 g (75%)

Schmelzpunkt: 159°C (Lit¹⁵⁶): 161-162°C)

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm):
2,32 (s, 6H, CH₃-CO-)
7,21 (t, 1H, arom.)
7,72 (d, 2H, arom.)
10,28 (s, 1H, -COOH)

3,5-Bisacetoxybenzoylchlorid



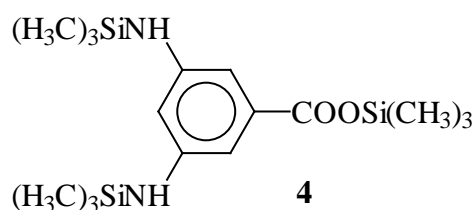
200,0 g (0,84 mol) 3,5-Bisacetoxybenzoesäure werden in einem Gemisch aus 850 ml abs. Toluol und 71 ml (0,95 mol) Thionylchlorid sieben Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Einengen der Lösung wird der Rückstand im Diffusionspumpenvakuum (0,01 Torr) bei 180°C destilliert.

Ausbeute: 126,4 g (59%)

Schmelzpunkt: 89°C (Lit¹⁵⁶): 89,5-90°C)

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm):
 2,34 (s, 6H, CH₃-CO-)
 6,65 (t, 1H, arom.)
 7,74 (d, 2H, arom.)

3,5-Bis(trimethylsilylamino)benzoesäuretrimethylsilylester



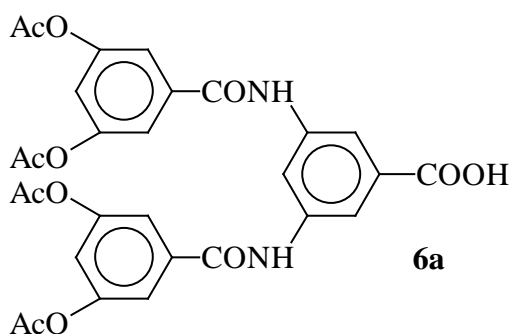
50,0 g (0,33 mol) 3,5-Diaminobenzoesäure werden in 1000 ml abs. Toluol suspendiert. Nach Zugabe von 152 ml (1,2 mol) Trimethylchlorsilan wird auf 80°C erwärmt und 166 ml (1,2 mol) Triethylamin zugetropft. Anschließend wird fünf Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen und Verdünnen mit 500 ml Petrolether wird vom Niederschlag unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert und die Lösung eingengt. Der Rückstand wird im Diffusionspumpenvakuum (200°C/0,01 Torr) destilliert.

Ausbeute: 104,0 g (98%)

Schmelzpunkt: 74°C (Lit¹⁵⁷): 73-74°C)

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm):
 0,20 (s, 18H, (CH₃)₃Si-N)
 0,29 (s, 9H, (CH₃)₃Si-O-)
 3,37 (s, 2H, -NH-)
 6,07 (t, 1H, arom.)
 6,66 (d, 2H, arom.)

3,5-Bis(3',5'-bisacetoxybenzoyl)aminobenzoesäure



25,4 g (0,069 mol) 3,5-Bis(trimethylsilylamino)benzoesäuretrimethylsilylester und 35,4 g (0,138 mol) 3,5-Bisacetoxybenzoylchlorid werden in 250 ml abs. Dioxan 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluß wird bis zur Trockene eingengt, der Rückstand in 200 ml abs. Dioxan bei 60°C gelöst und 1,25 ml Wasser zugegeben. Die Lösung wird 20 Stunden im Kühlschrank belassen. Danach wird der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, aus THF umkristallisiert und getrocknet.

Ausbeute: 37,4 g (92%)

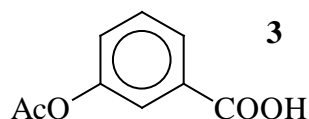
Schmelzpunkt: 218°C

¹H-NMR (DMSO): δ (ppm):
2,31 (s, 12H, CH₃-CO-)
7,28 (t, 2H, arom.)
7,70 (d, 4H, arom.)
8,14 (d, 2H, arom.)
8,65 (t, 1H, arom.)
10,57 (s, 2H, -NH-)
13,11 (s, 2H, -COOH)

Elementaranalyse:

	C	H	N
ber.:	58,79%	4,08%	4,73%
gef.:	58,61%	4,11%	4,79%

3-Acetoxybenzoesäure



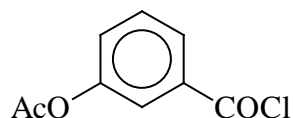
138,0 g (1,0 mol) 3-Hydroxybenzoesäure werden in 1200 ml abs. Toluol suspendiert. Nach Zugabe von 1 ml Pyridin wird auf 70°C erwärmt und 130 ml (1,4 mol) Acetanhydrid zugetropft. Danach wird fünf Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Reaktionsansatz noch über Nacht stehen gelassen. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit Petrolether gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 104,7 g (55%)

Schmelzpunkt: 130°C (Lit¹⁵⁸): 131,5°C)

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm):
 2,34 (s, 3H, CH₃-CO-)
 7,26-8,05 (m, 4H, arom.)
 12,40 (s, 1H, -COOH)

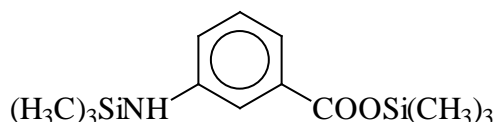
3-Acetoxybenzoylchlorid



Die Verbindung war im Arbeitskreis vorhanden und wurde zur Reinigung lediglich destilliert (100°C/0,2 Torr).

$n_D^{20} = 1,5422$ (Lit¹⁵⁹): 1,5410)

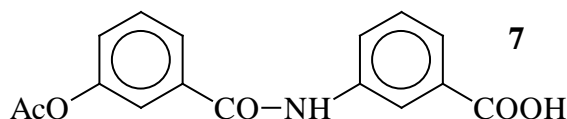
3-Trimethylsilylaminobenzoensäuretrimethylsilylester



Die Verbindung war im Arbeitskreis vorhanden und wurde zur Reinigung lediglich destilliert (130°C/0,1 Torr).

$n_D^{20} = 1,4990$ (Lit¹⁶⁰): 1,4995)

(3'-Acetoxybenzoyl)-3-aminobenzoesäure



99,3 g (0,4 mol) 3-Acetoxybenzoylchlorid wird in 500 ml abs. Toluol gelöst. Bei 0°C wird 112,6 g (0,4 mol) 3-Trimethylsilylaminobenzoesäuretrimethylsilylester zugegeben und 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der Reaktionsansatz in 1000 ml Ethanol für 20 Stunden gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 75,3 g (63%)

Schmelzpunkt: 230°C

¹H-NMR (DMSO): 2,30 (s, 3H, CH₃CO-)
7,32-8,88 (m, 8H, arom.)
10,48 (s, 1H, -CONH-)
13,01 (s, 1H, -COOH)

Elementaranalyse:

	C	H	N
ber.:	64,21%	4,38%	4,68%
gef.:	64,07%	4,47%	4,77%

Polykondensationen

Acetat-Methode

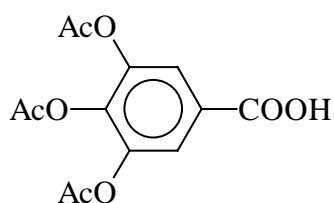
Ein zylinderförmiger Glasreaktor wird mit 6-8 g der Monomere befüllt und mit einer Rührhülse sowie einer Glasrührwelle verschlossen. Anschließend wird dieser gründlich mit Stickstoff gespült und in ein auf 150°C vorgeheiztes Ölbad eingetaucht. Danach wird das Ölbad auf die Polykondensations-Temperatur beziehungsweise nach einem bestimmten Temperaturprogramm aufgeheizt, wobei nach dem Aufschmelzen der Monomere langsam gerührt wird. Die Reaktionsdauer beträgt bei allen Polykondensationen fünf Stunden. Während dieser Zeit wird kontinuierlich Stickstoff durch den Reaktionsraum geleitet, um die abspaltene Essigsäure auszutreiben. Am Ende der Kondensationsreaktion wird Vakuum angelegt.

Nach dem Abkühlen werden die erhaltenen Polymere in CH₂Cl₂/TFA 4:1 gelöst und anschließend durch Eintropfen in Methanol wieder ausgefällt. Die so umgefällten Polymere werden im Vakuum bei 90°C getrocknet.

Silylacetat-Eintopf-Methode

6-8 g der Monomere werden im exakten stöchiometrischen Verhältnis in einen zylinderförmigen Glasreaktor eingewogen. Es wird 10 ml abs. Dioxan hinzugegeben und unter Feuchtigkeitsausschluß über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktor wird mit einem KPG-Rührer versehen und das Dioxan bei einer Temperatur von 150°C im Stickstoffstrom aus dem Reaktor destilliert. Der Rückstand wird anschließend in der Schmelze wie oben beschrieben polykondensiert, das erhaltene Produkt analog umgefällt und getrocknet.

4.5. Hyperbranched Polyesteramide ausgehend von natürlichen Monomeren

Synthese der Monomere**3,4,5-Trisacetoxybenzoesäure**

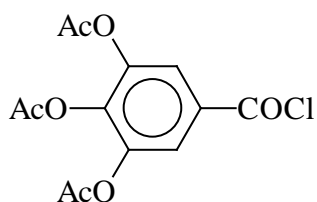
85,0 g (0,5 mol) Gallussäure (3,4,5-Trihydroxybenzoesäure) werden in 1000 ml abs. Toluol suspendiert. 185 ml (1,94 mol) Acetanhydrid und eine katalytische Menge Pyridin werden zugesetzt und die Reaktionsmischung für 4 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abgesaugt, getrocknet und aus Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 120,0 g (81%)

Schmelzpunkt: 168°C (Lit¹⁶¹): 169-170°C)

¹H-NMR (DMSO): δ (ppm):
 2,29 (s, 6H, CH₃-CO-)
 2,32 (s, 3H, CH₃-CO-)
 7,74 (s, 2H, arom.)
 13,49 (s, 1H, -COOH)

3,4,5-Trisacetoxybenzoylchlorid



148,25 g (0,5 mol) 3,4,5-Trisacetoxybenzoesäure werden in einem Gemisch aus 500 ml abs. Toluol und 41 ml (0,55 mol) Thionylchlorid sieben Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Einengen der Lösung wird der Rückstand im Diffusionspumpenvakuum (0,01 Torr) bei 170°C destilliert.

Ausbeute: 101,0 g (64%)

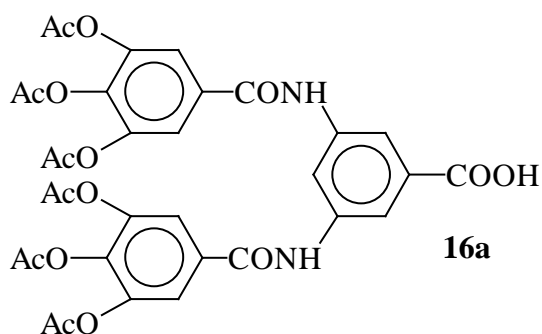
Schmelzpunkt: 105°C (Lit¹⁶²): 104°C)

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm):
2,32 (s, 9H, CH₃-CO-)
7,90 (s 2H, arom.)

3,5-Bis(trimethylsilylamino)benzoesäuretrimethylsilylester

Darstellung siehe 4.4.

3,5-Bis(3',4',5'-trisacetoxybenzoyl)aminobenzoessäure



28,40 g (0,077 mol) 3,5-Bis(trimethylsilylamino)benzoesäuretrimethylsilylester und 48,46 g (0,154 mol) 3,4,5-Trisacetoxybenzoylchlorid werden in 300 ml abs. Dioxan 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluß wird bis zur Trockene eingeeengt, der Rückstand in 500 ml THF aufgenommen und 250 ml Wasser zugegeben. Es wird vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, mit Petrolether gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 33,70 g (62%)

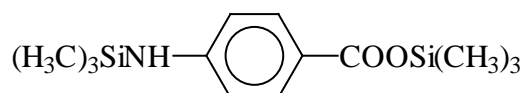
Schmelzpunkt: 296°C (DSC, 20°C/min.)

¹H-NMR (DMSO): δ (ppm):
 2,33 (s, 18H, CH₃-CO-)
 7,64 (s, 4H, arom.)
 8,13 (d, 2H, arom.)
 8,63 (t, 1H, arom.)
 10,58 (s, 2H, -NH-)
 13,11 (s, 1H, -COOH)

Elementaranalyse:

	C	H	N
ber.:	55,94%	3,98%	3,95%
gef.:	55,64%	4,06%	4,15%

4-Trimethylsilylaminobenzoessäuretrimethylsilylester



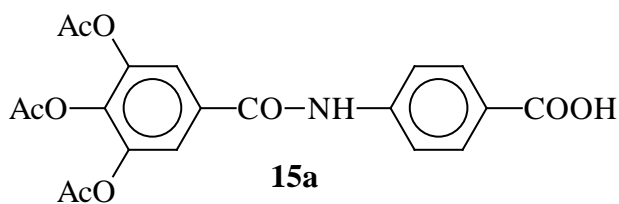
68,5 g (0,5 mol) 4-Aminobenzoessäure werden in 900 ml abs. Toluol vorgelegt und mit 162 ml (1,2 mol) Trimethylchlorsilan versetzt. Es wird auf 70°C erwärmt und 166 ml (1,2 mol) Triethylamin zugetropft. Anschließend wird fünf Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird unter Feuchtigkeitsausschluß vom Niederschlag abfiltriert und die Lösung eingengt. Der Rückstand wird im Diffusionspumpenvakuum (160°C/0,05 Torr) destilliert.

Ausbeute: 130,4 g (97%)

Schmelzpunkt: 83°C (Lit¹⁶⁰): 83-84°C)

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm):
 0,30 (s, 9H, (CH₃)₃Si-N)
 0,36 (s, 9H, (CH₃)₃Si-O-)
 3,84 (s, 1H, -NH-)
 6,62 (d, 2H, arom.)
 7,84 (d, 2H, arom.)

3',4',5'-Trisacetoxybenzoyl-4-aminobenzoesäure



Die Durchführung erfolgte analog 3,5-Bis(3',4',5'-trisacetoxybenzoyl)aminobenzoesäure mit

- 21,12 g (0,075 mol) 4-Trimethylsilylaminobenzoesäuretrimethylsilylester
- 23,61 g (0,075 mol) 3,4,5-Trisacetoxybenzoylchlorid

Ausbeute: 22,1 g (71%)

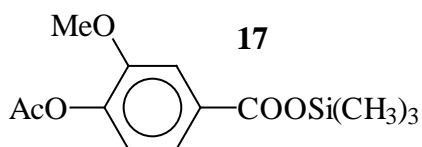
Schmelzpunkt: 232°C

¹H-NMR (DMSO): δ (ppm):
2,33 (s, 9H, CH₃-CO-)
7,83-7,92 (m, 6H, arom.)
10,63 (s, 1H, -NH-)
12,79 (s, 1H, -COOH)

Elementaranalyse:

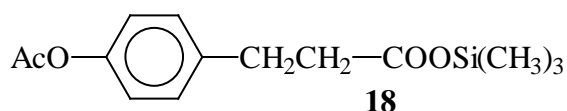
	C	H	N
ber.:	57,83%	4,13%	3,37%
gef.:	57,49%	4,21%	3,56%

4-Acetoxy-3-methoxybenzoesäuretrimethylsilylester



Die Verbindung war im Arbeitskreis vorhanden und wurde zur Reinigung lediglich destilliert (180°C/0,01 Torr).

Schmelzpunkt: 65°C (Lit¹⁶³): 65-66°C)

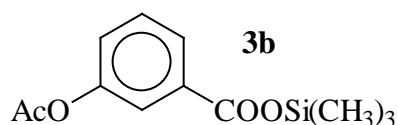
3-(4-Acetoxyphenyl)propionsäuretrimethylsilylester

Die Verbindung war im Arbeitskreis vorhanden und wurde zur Reinigung lediglich destilliert (180°C/0,01 Torr).

$$n_D^{20} = 1,4860 \text{ (Lit}^{26}\text{) : } 1,4859$$

3-Acetoxybenzoesäure

Darstellung siehe 4.4.

3-Acetoxybenzoesäuretrimethylsilylester

Die Verbindung war im Arbeitskreis vorhanden und wurde zur Reinigung lediglich destilliert (120°C/0,01 Torr).

$$n_D^{20} = 1,4884 \text{ (Lit}^{25}\text{) : } 1,4880$$

Polykondensationen**Acetat- und Silylacetat-Methode**

Die Polykondensationen werden analog dem in 4.4. für die Acetat-Methode beschriebenen Prozeß vorgenommen.

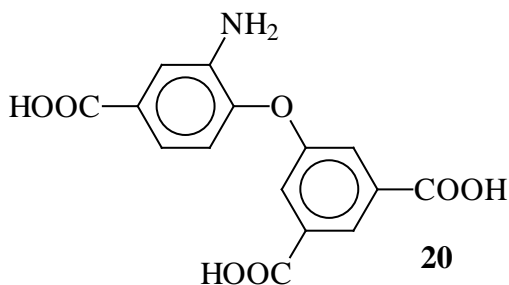
Silylacetat-Eintopf-Methode

Das Monomer, HMDS und abs. Toluol werden in einen zylinderförmigen Glasreaktor gegeben und für sechs Stunden zum Rückfluß erhitzt. Danach wird der Reaktor mit einem KPG-Rührer versehen und das Toluol bei einer Temperatur von 150°C im Stickstoffstrom aus dem Reaktor destilliert. Der Rückstand wird anschließend in der Schmelze wie in 4.4. beschrieben polykondensiert, das erhaltene Produkt analog umgefällt und getrocknet.

4.6. Hyperbranched Polyesteramide ausgehend von 5-(4'-Carboxy-2'-nitrophenoxy)isophthalsäure

Synthese der Monomere

5-(4'-Carboxy-2'-aminophenoxy)isophthalsäure



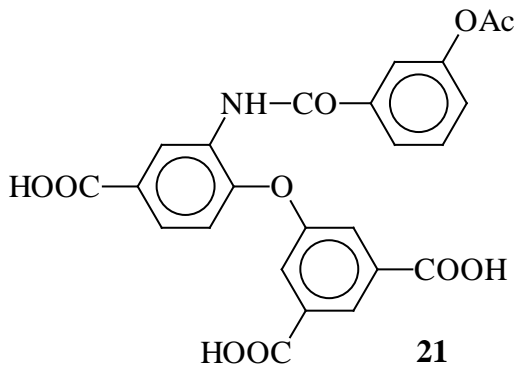
10,4 g (0,03 mol) 5-(4'-Carboxy-2'-nitrophenoxy)isophthalsäure werden in 500 ml THF gelöst, mit 4g Platin/Aktivkohle-Katalysator (10% Pt) versetzt und mit Stickstoff gespült. Der Reaktionsansatz wird nun bei Raumtemperatur mit 0,09 mol Wasserstoff unter Schütteln hydriert. Der Katalysator wird anschließend abfiltriert und die erhaltene Lösung eingengt. Der Rückstand wird aus Dioxan umkristallisiert und getrocknet.

Ausbeute: 6,75 g (71%)

Schmelzpunkt: > 280°C (unter Zersetzung)

¹H-NMR (DMSO): δ (ppm):
6,91-8,18 (m, 6H, arom.)
13,05 (s, 3H, -COOH)

5-(4'-Carboxy-2'-(3''-acetoxybenzoyl)aminophenoxy)isophthalsäure



3,17 g (0,01 mol) 5-(4'-Carboxy-2'-aminophenoxy)isophthalsäure werden in 40 ml abs. Toluol suspendiert und mit 5 ml (0,024 mol) HMDS versetzt. Es wird eine Stunde zum Rückfluß erhitzt

und anschließend die Lösung eingeengt. Der Rückstand wird in 30 ml abs. Dioxan aufgenommen und mit 1,81 g (0,01 mol) 3-Acetoxybenzoylchlorid (siehe 4.4.) zwanzig Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand in 50 ml Toluol und 15 ml Wasser aufgenommen und zwanzig Stunden gerührt. Schließlich wird der Reaktionsansatz eingeengt, der ausfallende Niederschlag abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und getrocknet. Das Produkt wird aus Dioxan umkristallisiert.

Ausbeute: 3,5 g (73%)

Schmelzpunkt: 316°C (DSC, 20°C/min.)

¹H-NMR (DMSO): δ (ppm):
 2,27 (s, 3H, CH₃-CO-)
 7,10-8,32 (m, 10H, arom.)
 10,17 (s, 1H, -NH-)
 13,32 (s, 3H, -COOH)

Elementaranalyse:

	C	H	N
ber.:	60,07%	3,55%	2,92%
gef.:	59,79%	3,67%	3,01%

3-Acetoxybenzoesäuretrimethylsilylester

Siehe 4.5.

Polykondensationen

Acetat-Methode

Die Polykondensationen werden analog dem in 4.4. für die Acetat-Methode beschriebenen Prozeß vorgenommen.

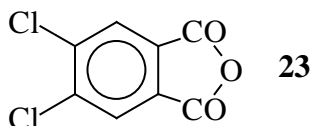
Silylacetat-Eintopf-Methode

Das Monomer, HMDS und abs. Dioxan werden in einen zylinderförmigen Glasreaktor gegeben und für sechs Stunden zum Rückfluß erhitzt. Danach wird der Reaktor mit einem KPG-Rührer versehen und das Dioxan bei einer Temperatur von 150°C im Stickstoffstrom aus dem Reaktor destilliert. Der Rückstand wird anschließend in der Schmelze wie in 4.4. beschrieben polykondensiert, das erhaltene Produkt in CH₂Cl₂/TFA 4:1 gelöst, aus Essigester gefällt und getrocknet.

4.7. Hyperbranched Polyesterimide ausgehend von 4,5-Dichlorphthalsäure

Synthese der Monomere

4,5-Dichlorphthalsäureanhydrid



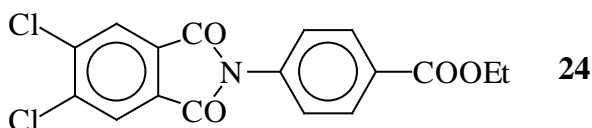
Eine Lösung von 250 g (1,06 mol) 4,5-Dichlorphthalsäure in 750 ml Acetanhydrid und 500 ml abs. Toluol wird vier Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der ausgefallene Niederschlag unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt, mit Petrolether gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 199,3 g (87%)

Schmelzpunkt: 187-188°C (Lit¹⁶⁴): 188-190°C

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm):
8,12 (s, 2H, arom.)

N-(4-Ethoxycarbonylphenyl)-4,5-dichlorphthalimid



195,3 g (0,90 mol) 4,5-Dichlorphthalsäureanhydrid und 148,7 g (0,90 mol) 4-Aminobenzoessäureethylester werden in 1500 ml abs. DMF drei Stunden bei 120°C gerührt. Anschließend werden 180 ml (1,90 mol) Acetanhydrid zugetropft und weitere drei Stunden bei 120°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 254,3 g (78%)

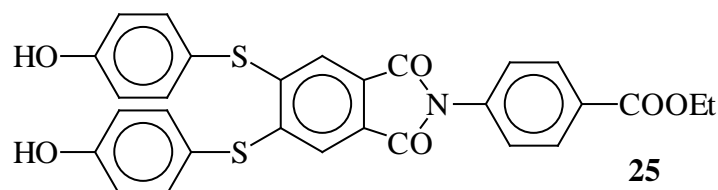
Schmelzpunkt: 212-213°C

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm):
1,41 (t, 3H, CH₃-)
4,41 (q, 2H, -CH₂-)
7,55 (d, 2H, arom.)
8,05 (s, 2H, arom.)
8,20 (d, 2H, arom.)

Elementaranalyse:

	C	H	N	Cl
ber.:	56,07%	3,04%	3,85%	19,47%
gef.:	56,06%	3,10%	4,05%	19,24%

N-(4-Ethoxycarbonylphenyl)-4,5-bis-(4-hydroxyphenylthio)phthalimid



25,0 g (0,195 mol) 4-Mercaptophenol und 21,9 g (0,195 mol) Kalium-*tert*-butylat werden unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre in 450 ml abs. DMF gelöst. Es wird auf 0°C abgekühlt und im Stickstoff-Gegenstrom 30,4 g (0,835 mol) N-(4-Ethoxycarbonylphenyl)-4,5-dichlorphthalimid zugegeben. Anschließend wird sechzehn Stunden bei Raumtemperatur und eine Stunde bei 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird der Reaktionsansatz auf 1000 ml Eiswasser gegossen. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und schließlich aus Dioxan/Petrolether umkristallisiert.

Ausbeute: 41,8 g (92%)

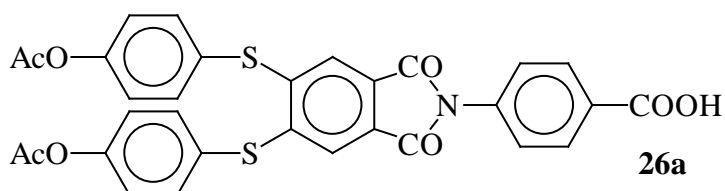
Schmelzpunkt: 291 °C (DSC, 20°C/min.)

¹H-NMR (DMSO): δ (ppm):
 1,30 (t, 3H, CH₃-)
 4,30 (q, 2H, -CH₂-)
 6,97 (d, 6H, arom.)
 7,47 (d, 6H, arom.)
 8,03 (d, 2H, arom.)
 10,26 (s, 2H, -OH)

Elementaranalyse:

	C	H	N	S
ber.:	64,08%	3,89%	2,57%	11,80%
gef.:	63,81%	3,99%	2,76%	11,91%

N-(4-(Carbonylphenyl)-4,5-bis-(4-acetoxyphenylthio)phthalimid



Eine Suspension von 25,0 g (0,46 mol) N-(4-Ethoxycarbonylphenyl)-4,5-bis-(4-hydroxyphenylthio)phthalimid in einer Lösung von 5,52 g (0,138 mol) Natriumhydroxid und 50 ml Wasser wird vier Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch auf 500 ml Eiswasser gegossen und mit halbkonzentrierter Salzsäure angesäuert. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet.

Das Zwischenprodukt wird in einer Lösung aus 50 ml Acetanhydrid, 1ml Pyridin und 250 ml abs. Toluol sechs Stunden zum Rückfluß erhitzt. Im Anschluß wird bis zur Trockene eingengt, das Produkt mit Petrolether gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 25,4 g (92%)

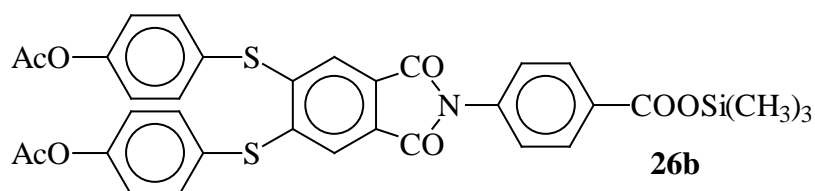
Schmelzpunkt: 289 °C (DSC, 20°C/min.)

¹H-NMR (DMSO): δ (ppm):
2,30 (s, 6H, CH₃-CO-)
7,26 (s, 2H, arom.)
7,33 (d, 4H, arom.)
7,49 (d, 2H, arom.)
7,66 (d, 2H, arom.)
8,03 (d, 2H, arom.)
13,10 (s, 1H, -COOH)

Elementaranalyse:

	C	H	N	S
ber.:	62,09%	3,53%	2,34%	10,70%
gef.:	62,05%	3,60%	2,34%	10,60%

N-(4-(Trimethylsiloxycarbonylphenyl)-4,5-bis-(4-acetoxyphenylthio)-phthalimid



20,0 g (0,033 mol) N-(4-(Carbonylphenyl)-4,5-bis-(4-acetoxyphenylthio)phthalimid werden in 7 ml (0,015 mol) HMDS, 2ml (0,015 mol) Trimethylchlorsilan und 250 ml abs.p-Xylol zwölf Stunden zum Rückfluß erhitzt. Der ausgefallene Niederschlag wird unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert mit Petrolether gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 20,0 g (90%)

Schmelzpunkt: 216 °C (DSC, 20°C/min.)

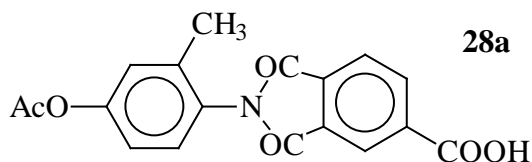
¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm):

- 0,49 (s, 9H, (CH₃)₃Si-)
- 2,30 (s, 6H, CH₃-CO-)
- 7,06 (s, 2H, arom.)
- 7,22 (d, 4H, arom.)
- 7,46 (d, 2H, arom.)
- 7,57 (d, 2H, arom.)
- 8,12 (d, 2H, arom.)

Elementaranalyse:

	C	H	N	S
ber.:	60,79%	4,35%	2,08%	9,55%
gef.:	60,69%	4,66%	2,68%	9,03%

N-(4-Acetoxy-2-methyl)trimellitimid



12,3 g (0,1 mol) 4-Amino-m-kresol und 19,2 g (0,1 mol) Trimellitsäureanhydrid werden in 200 ml abs. DMF gelöst. Der Reaktionsansatz wird zunächst eine Stunde bei 80°C und danach eine weitere Stunde bei 120°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf 60°C werden 29 ml (0,3 mol) Acetanhydrid und 1 ml Pyridin zugegeben. Anschließend wird zwei Stunden bei 120°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung auf Wasser gegossen und der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, gewaschen, getrocknet und schließlich aus Dioxan umkristallisiert.

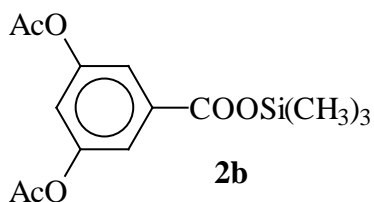
Experimenteller Teil

Ausbeute: 23,3 g (69%)

Schmelzpunkt: 250°C (DSC, 20°C/min.); (Lit¹⁶⁵): 249-250°C DSC))

¹H-NMR (DMSO): δ (ppm):
2,13 (s, 3H, CH₃-)
2,29 (s, 6H, CH₃-CO-)
7,14 (d, 1H, arom.)
7,18 (s, 1H, arom.)
7,42 (d, 1H, arom.)
8,08 (d, 1H, arom.)
8,31 (s, 1H, arom.)
8,42 (d, 1H, arom.)
13,80 (s, 1H, -COOH)

3,5-Bisacetoxybenzoesäuretrimethylsilylester



Die Verbindung war im Arbeitskreis vorhanden und wurde zur Reinigung lediglich destilliert (160°C/0,01 Torr).

Schmelzpunkt: 40°C (Lit²⁵): 40-41°C)

3-Acetoxybenzoesäure und 3,5-Bisacetoxybenzoesäure

Darstellung siehe 4.4.

3-Acetoxybenzoesäuretrimethylsilylester

Siehe 4.5.

Polykondensationen

Acetat- und Silylacetat-Methode

Ein zylinderförmiger Glasreaktor wird mit 6-8 g der Monomere befüllt und mit einer Rührhülse sowie einer Glasrührwelle verschlossen. Sofern ein Umesterungs-Katalysator verwendet werden soll, wird dieser direkt nach dem Aufschmelzen der Monomere im Stickstoff-Gegenstrom zugegeben. Anschließend wird der Reaktor in ein auf 250°C vorgeheiztes Ölbad eingetaucht. Die Polykondensationen erfolgen nach variablen Reaktionszeiten und -temperaturen. Während der Reaktion wird kontinuierlich Stickstoff durch den Reaktionsraum geleitet, um das Kondensations-Beiprodukt auszutreiben. Am Ende der Kondensationsreaktion wird gegebenenfalls Vakuum angelegt.

Nach dem Abkühlen werden die erhaltenen Polymere in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TFA}$ 4:1 gelöst und anschließend durch Eintropfen in Methanol wieder ausgefällt. Die so umgefällten Polymere werden im Vakuum bei 120°C getrocknet.

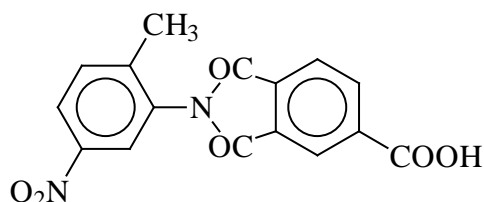
Silylacetat-Eintopf-Methode

Die Monomere, HMDS und abs. Toluol werden in einen zylinderförmigen Glasreaktor gegeben und für sechs Stunden zum Rückfluß erhitzt. Danach wird der Reaktor mit einem KPG-Rührer versehen und das Toluol bei einer Temperatur von 150°C im Stickstoffstrom aus dem Reaktor destilliert. Der Rückstand wird anschließend in der Schmelze wie oben beschrieben polykondensiert und aufgearbeitet.

4.8. Neue lineare und hyperbranched Polyamidimide

Synthese der Monomere

N-(5-Nitro-2-methylphenyl)trimellitimid



15,2 g (0,1 mol) 2-Methyl-5-nitroanilin und 19,2 g (0,1 mol) Trimellitsäureanhydrid werden in 200 ml abs. DMF gelöst. Der Reaktionsansatz wird zunächst eine Stunde bei 80°C und danach eine weitere Stunde bei 120°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf 60°C werden 29 ml (0,3 mol) Acetanhydrid und 1 ml Pyridin zugegeben. Anschließend wird zwei Stunden bei 120°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung auf Wasser gegossen und der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, gewaschen, getrocknet und schließlich aus Dioxan umkristallisiert.

Experimenteller Teil

Ausbeute: 21,0 g (64%)

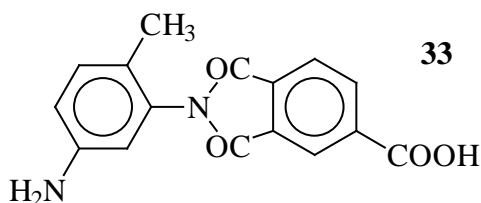
Schmelzpunkt: 227°C (DSC, 20°C/min.)

¹H-NMR (DMSO): δ (ppm):
2,30 (s, 3H, CH₃-)
7,67-8,42 (m, 6H, arom.)
13,78 (s, 1H, -COOH)

Elementaranalyse:

	C	H	N
ber.:	58,90%	3,09%	8,59%
gef.:	58,91%	3,06%	8,53%

N-(5-Amino-2-methylphenyl)trimellitimid



9,8 g (0,03 mol) N-(5-Nitro-2-methylphenyl)trimellitimid werden in 400 ml THF gelöst, mit 3 g Platin/Aktivkohle-Katalysator (10% Pt) versetzt und bei Raumtemperatur mit Wasserstoff unter Schütteln hydriert. Anschließend wird der Katalysator abfiltriert, die Lösung eingengt und der Rückstand aus THF/Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 6,9 g (78%)

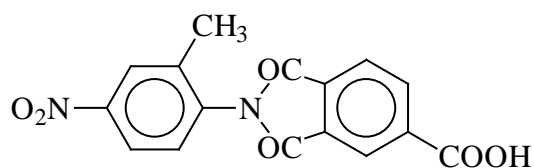
Schmelzpunkt: 248°C (DSC, 20°C/min.)

¹H-NMR (DMSO): δ (ppm):
1,90 (s, 3H, CH₃-)
6,48-8,37 (m, 6H, arom.)
13,78 (s, 1H, -COOH)

Elementaranalyse:

	C	H	N
ber.:	64,86%	4,08%	9,46%
gef.:	64,48%	4,16%	9,08%

N-(4-Nitro-2-methylphenyl)trimellitimid



Durchführung analog N-(5-Nitro-2-methylphenyl)trimellitimid mit 15,2 g (0,1 mol) 2-Methyl-4-nitroanilin und 19,2 g (0,1 mol) Trimellitsäureanhydrid.

Ausbeute: 20,2 g (62%)

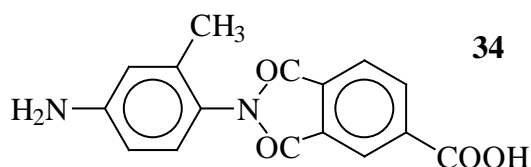
Schmelzpunkt: 268°C (DSC, 20°C/min.)

¹H-NMR (DMSO): δ (ppm):
 2,30 (s, 3H, CH₃-)
 7,66-8,47 (m, 6H, arom.)
 13,78 (s, 1H, -COOH)

Elementaranalyse:

	C	H	N
ber.:	58,90%	3,09%	8,59%
gef.:	58,20%	3,16%	8,77%

N-(4-Amino-2-methylphenyl)trimellitimid



Durchführung analog N-(5-Amino-2-methylphenyl)trimellitimid.

Ausbeute: 7,0 g (79%)

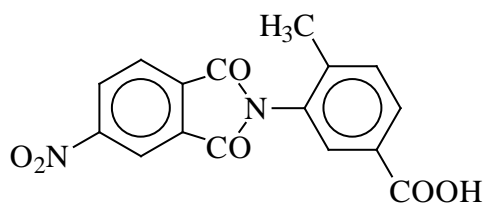
Schmelzpunkt: 301°C (DSC, 20°C/min.)

¹H-NMR (DMSO): δ (ppm):
 1,93 (s, 3H, CH₃-)
 6,37-8,43 (m, 6H, arom.)
 13,78 (s, 1H, -COOH)

Elementaranalyse:

	C	H	N
ber.:	64,86%	4,08%	9,46%
gef.:	64,87%	4,31%	9,04%

N-(5-Carboxy-2-methylphenyl)-4-nitrophthalimid



Durchführung analog N-(5-Nitro-2-methylphenyl)trimellitimid mit 15,2 g (0,1 mol) 3-Amino-4-methylbenzoesäure und 21,1 g (0,1 mol) 4-Nitrophthalsäure.

Ausbeute: 27,0 g (83%)

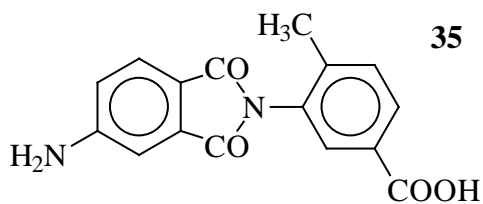
Schmelzpunkt: 257-259°C (DSC, 20°C/min.)

¹H-NMR (DMSO): δ (ppm):
2,22 (s, 3H, CH₃-)
7,48-8,63 (m, 6H, arom.)
13,09 (s, 1H, -COOH)

Elementaranalyse:

	C	H	N
ber.:	58,90%	3,09%	8,59%
gef.:	58,95%	3,18%	8,46%

N-(5-Carboxy-2-methylphenyl)-4-aminophthalimid



Durchführung analog N-(5-Amino-2-methylphenyl)trimellitimid.

Ausbeute: 7,3 g (82%)

Schmelzpunkt: 271-273°C (DSC, 20°C/min.)

¹H-NMR (DMSO): δ (ppm):
2,15 (s, 3H, CH₃-)
6,80-7,96 (m, 6H, arom.)
6,58 (s, 2H, -NH₂)
13,05 (s, 1H, -COOH)

Elementaranalyse:

	C	H	N
ber.:	64,86%	4,08%	9,46%
gef.:	64,77%	4,05%	9,37%

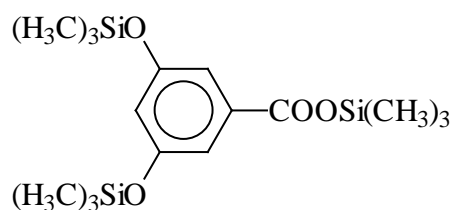
Polykondensationen

In einen zylinderförmigen Glasreaktor werden 0,005 mol der Monomere eingewogen und das Lösungsmittel oder Lösungsmittel-Gemisch gemäß einer Monomerkonzentration von 0,8 mol/l zugegeben. Danach wird der Reaktionsansatz mit LiCl (5 Gew.-%) versetzt und bei Raumtemperatur oder geringer Wärme bis zum Eintreten einer Lösung mit einem KPG-Rührer gerührt. Nach Zugabe von 0,005 mol Triphenylphosphit wird auf die Reaktionstemperatur erhitzt und für vier Stunden unter langsamen Rühren polykondensiert. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung in Methanol eingerührt, das erhaltene Produkt abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Anschließend wird es dreißig Minuten in 150 ml Methanol gekocht, abfiltriert und bei 100°C in Vakuum getrocknet.

4.9. In Situ-Endgruppen-Modifizierung von hyperbranched Polyestern der 3,5-Dihydroxybenzoesäure

Synthese der Monomere

3,5-Bis(trimethylsiloxy)benzoesäuretrimethylsilylester



77,1 g (80,5 mol) 3,5-Dihydroxybenzoesäure werden in 900 ml abs. Toluol suspendiert und mit 216 ml (1,6 mol) Trimethylchlorsilan versetzt. Nach Erwärmen auf 60°C wird 232 ml (1,6 mol) Triethylamin zugetropft und anschließend vier Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das ausgefallene Triethylammoniumchlorid unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert und das Filtrat eingengt. Der Rückstand wird im Vakuum (140°C/0,01 Torr) über einen kurzen Winkel destilliert.

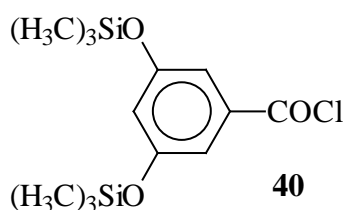
Experimenteller Teil

Ausbeute: 179,0 g (97%)

Brechungsindex: $n_D^{20} = 1,4725$ (Lit¹⁶⁶): 1,4722)

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm):
0,27 (s, 18H, (CH₃)₃Si-O-)
0,38 (s, 9H, (CH₃)₃Si-O-)
6,54 (t, 1H, arom.)
7,14 (d, 2H, arom.)

3,5-Bis(trimethylsiloxy)benzoylchlorid



185,4 g (0,5 mol) 3,5-Bis(trimethylsiloxy)benzoesäuretrimethylsilylester und eine katalytische Menge Triethylammoniumchlorid werden in 43,5 ml (0,6 mol) Thionylchlorid und 250 ml abs. Chloroform 18 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und zur Entfernung des Triethylammoniumchlorids kurz in Toluol aufgekocht. Nach dem Einengen an Rotationsverdampfer und Ölpumpe wird der Rückstand im Vakuum (180°C/0,001 Torr) über einen kurzen Winkel destilliert.

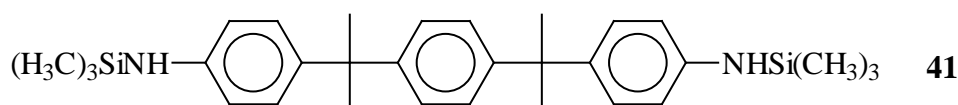
Ausbeute: 118,7 g (75%)

Brechungsindex: $n_D^{20} = 1,4951$ (Lit¹⁶⁶): 1,4948)

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm):
0,29 (s, 18H, (CH₃)₃Si-O-)
6,65 (t, 1H, arom.)
7,22 (d, 2H, arom.)

Synthese des Sternzentrums

N,N'-Bis(trimethylsilyl)bisanilin P



52,3 g (0,15 mol) Bisanilin P werden in 500 ml abs. Toluol suspendiert und mit 40 ml (0,32 mol) Trimethylchlorsilan versetzt. Nach Erwärmen auf 60°C werden 44 ml (0,32 mol) Triethylamin zugetropft. Es wird sechs Stunden zum Rückfluß erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Das ausgefallene Triethylammoniumchlorid wird unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert und das Filtrat wird eingengt. Schließlich wird der Rückstand im Vakuum (240°C/0,001 Torr) über einen kurzen Winkel destilliert.

Ausbeute: 63,3 g (85%)

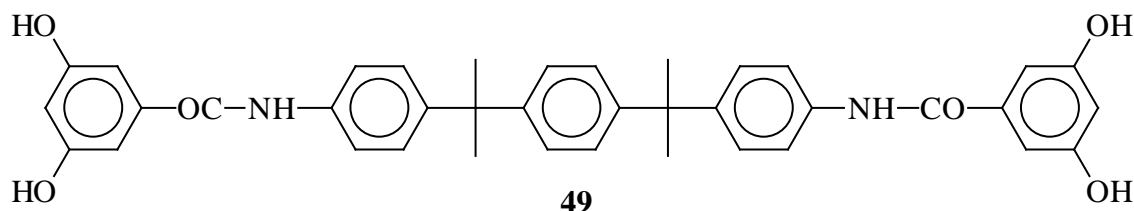
Schmelzpunkt: 134°C (Lit¹⁶⁷): 136°C)

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm):

0,22	(s, 18H, (CH ₃) ₃ Si-O-)
1,58	(s, 12H, CH ₃ -)
3,32	(s, 2H, -NH-)
6,49	(d, 4H, arom.)
6,96	(d, 4H, arom.)
7,09	(d, 4H, arom.)

Synthese der Modellverbindung

N,N'-Bis(3,5-dihydroxybenzoyl)bisanilin P



4,89 g (0,01 mol) N,N'-Bis(trimethylsilyl)bisanilin P wird in 50 ml abs. Dioxan gelöst und mit 6,34 g (0,02 mol) 3,5-Bis(trimethylsilyloxy)benzoylchlorid versetzt. Die Reaktionslösung wird eine Stunde zum Rückfluß erhitzt und im Anschluß in 100 ml 2n Salzsäure eingerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Experimenteller Teil

Ausbeute: 3,1 g (50%)

Schmelzpunkt: 353 °C (DSC, 20°C/min.)

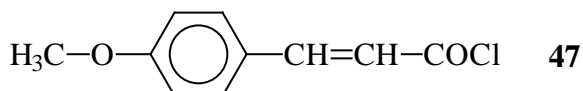
¹H-NMR (DMSO): δ (ppm):
1,59 (s, 12H, CH₃-)
6,39 (t, 2H, arom.)
6,74 (d, 4H, arom.)
7,20 (s, 4H, arom.)
7,24 (d, 4H, arom.)
7,62 (d, 4H, arom.)
9,54 (s, 4H, -OH)
10,01 (s, 2H, -CONH-)

Elementaranalyse:

	C	H	N
ber.:	74,01%	5,88%	4,54%
gef.:	72,96%	5,94%	4,19%

Synthese der Endgruppen-Säurechloride

4-Methoxycinnamoylchlorid

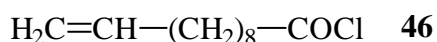


25,0 g (0,14 mol) Methoxyzimtsäure werden in 20 ml Thionylchlorid, 80 ml abs. Chloroform und 1 ml DMF fünfzehn Stunden zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wird die Lösung eingengt und mit Petrolether versetzt. Das auskristallisierte Produkt wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 22,7 g (82%)

Schmelzpunkt: 50°C (Lit¹⁶⁸): 50°C)

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm):
3,87 (s, 3H, CH₃-)
6,51 (d, 1H, -CH-)
6,94 (d, 2H, arom.)
7,54 (d, 2H, arom.)
7,80 (d, 1H, -CH-)

10-Undecenoylchlorid

82,0 g (0,5 mol) 10-Undecensäure und 1 ml DMF werden in 100 ml Thionylchlorid zwanzig Stunden zum Rückfluß erhitzt. Im Anschluß wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand an der Ölpumpe (0,1 Torr) bei 100°C destilliert.

Ausbeute: 52,5 g (52%)

Brechungsindex: $n_D^{20} = 1,4538$ (Lit¹⁶⁹): 1,4530)

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm):

1,36	(s, 10H, -(CH ₂) ₅ -)
1,64	(t, 2H, -CH ₂ -)
2,01	(t, 2H, -CH ₂ -)
2,89	(t, 2H, -CH ₂ -)
4,87-5,07	(m, 2H, -CH ₂ -)
5,61-5,95	(m, 1H, -CH-)

Polykondensationen

3,5-Bis(trimethylsiloxy)benzoylchlorid (0,02 mol) und N,N'-Bis(3,5-dihydroxybenzoyl)bisaniilin P werden im exakten stöchiometrischen Verhältnis in einen zylinderförmigen Glasreaktor eingewogen und mit einer katalytischen Menge TEBA-Cl versetzt. Die Polykondensation erfolgt auf die in 4.4. für die Acetat-Methode beschriebene Weise, wobei die Reaktionstemperatur 250°C und die Reaktionsdauer drei Stunden beträgt. Anschließend wird noch für fünfzehn Minuten Vakuum angelegt. Das erkaltete Produkt wird in THF gelöst, aus Methanol gefällt und bei 100°C im Vakuum getrocknet.

Polykondensation und anschließende Endgruppen-Modifizierung

3,5-Bis(trimethylsiloxy)benzoylchlorid und N,N'-Bis(3,5-dihydroxybenzoyl)bisaniilin P im Verhältnis 50:1 werden wie oben geschildert polykondensiert. Im Anschluß werden 20 ml 1-Chlor-naphthalin zugegeben und die Temperatur des Ölbad auf 170°C gesenkt. Im Stickstoffgegenstrom wird nun das Endgruppen-Säurechlorid und eine katalytische Menge TEBA-Cl zugesetzt. Reaktionsdauer und -temperatur ist Säurechlorid-spezifisch und wird näher in Kap. 3.6.3.2. beschrieben. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung in Methanol (bzw. Diethylether im Fall von Perfluorooctanoylchlorid) eingerührt, der Niederschlag abfiltriert und gründlich mit Methanol gewaschen. Schließlich wird das Produkt bei 100°C im Vakuum getrocknet.

4.10. Blockcopolyester aus Poly(ϵ -caprolacton) und hyperbranched Polyestern der 3,5-Dihydroxybenzoesäure

Synthese der Monomere

3,5-Bis(trimethylsiloxy)benzoesäuretrimethylsilylester

Darstellung siehe 4.9.

3,5-Bis(trimethylsiloxy)benzoylchlorid

Darstellung siehe 4.9.

Polymerisationen

0,1 mol ϵ -Caprolacton und die dem M/I-Verhältnis entsprechende Menge Tributylzinnmethoxid werden in einen silanisierten, zylinderförmigen Glasreaktor eingewogen. Der Reaktor wird mit einem Glasstopfen verschlossen, mehrmals geschüttelt, in ein auf 80°C thermostatisches Ölbad gegeben und dort für die Dauer der Reaktionszeit belassen. Anschließend wird nach einer der folgenden Varianten weiter vorgegangen:

Copolykondensation mit 3,5-Bis(trimethylsiloxy)benzoylchlorid

Der Glasreaktor mit dem Poly(ϵ -caprolacton) wird unter Stickstoff mit der dem vorgesehenen stöchiometrischen Verhältnis entsprechenden Menge 3,5-Bis(trimethylsiloxy)benzoylchlorid und einer katalytische Menge TEBA-Cl versetzt. Der Reaktor wird mit einem KPG-Rührer versehen und auf 230°C erhitzt. Es wird unter Rühren 3,5 Stunden bei dieser Temperatur polykondensiert. Während der Kondensation wird permanent Stickstoff durch den Reaktionsraum geleitet, um das entstehende Trimethylsilylchlorid auszutreiben. Anschließend wird noch für dreißig Minuten unter Vakuum polykondensiert. Nach Beendigung der Reaktionszeit läßt man abkühlen, löst das Produkt in Dichlormethan, fällt es aus kaltem Methanol und trocknet es bei 40°C im Vakuum.

5. Zusammenfassung

Hyperbranched Polymere stellen eine Polymerklasse mit einer Reihe interessanter Eigenschaften dar. Gegenüber ihren linearen Analoga zeichnen sie sich u.a. durch niedrigere Viskositäten, bessere Löslichkeiten, veränderte (meist höhere) Glasübergangstemperaturen und das Fehlen von kristallinen Bereichen aus. Sie lassen sich ausgehend von AB_x -Monomeren in einer Einstufen-Synthese darstellen. In der vorliegenden Arbeit wurden neue hyperbranched Polykondensate verschiedener Substanzklassen synthetisiert und charakterisiert:

Hyperbranched Polyesteramide ausgehend von 3,5-Dihydroxybenzoesäure und 3,5-Diaminobenzoessäure

Die Synthese von hyperbranched Polyesteramiden erlaubt durch die Steuerung der Verzweigungs-dichte und der Anteile von Ester- bzw. Amid-Gruppen eine breite Variation von Struktur und Eigenschaften der Produkte. In diesem Teil der Arbeit wurde ausgehend von 3,5-Dihydroxy-benzoesäure (DHBA) und 3,5-Diaminobenzoessäure (DABA) das neue pentafunktionelle Esteramid-Monomer 3,5-Bis(3',5'-bisacetoxybenzoyl)aminobenzoessäure **6a** (die numerische Zuordnung der Verbindungen ist dem Experimentellen Teil zu entnehmen) hergestellt und dessen Homo- und Copolykondensation untersucht. Die Homopolykondensationen wurden sowohl nach der Acetat- als auch nach der Silylacetat-Eintopf-Methode durchgeführt und führten nach Optimierung der Reaktionsbedingungen zu Polymeren mit hohen Molekulargewichten. Eine Kontrolle der Molekulargewichte sowie der inhärenten Viskositäten und Glasübergangs-temperaturen ließ sich durch Einbau des Kernmoleküls Bisphenol P in einem bestimmten Verhältnis erzielen. Durch Copolykondensation der 3,5-Bis(3',5'-bisacetoxybenzoyl)-aminobenzoessäure mit DHBA bzw. DABA wurden hyperbranched Copolyesteramide synthetisiert, die alle einen ähnlichen Verzweigungsgrad aufweisen, sich aber im Verhältnis der Ester- und Amid-Gruppen unterscheiden. Die Glasübergangstemperaturen der Produkte zeigten einen in Richtung der Polyesteramide mit höherem DABA-Anteil zunehmenden Verlauf, was auf die durch Wasserstoffbrücken-Bindungen reduzierte Segmentbeweglichkeit zurückzuführen ist. Weiterhin wurden durch Copolykondensation mit 3-Acetoxybenzoessäure **3** sowie (3'-Acetoxy-benzoyl)-3-aminobenzoessäure **7** hyperbranched Copolyesteramide hergestellt, die im Verzweigungsgrad und damit in den Polymereigenschaften variieren. In beiden Fällen liegen die Glasübergangstemperaturen der Copolymere zwischen denen der jeweiligen Homopolymeren und verhalten sich annähernd, wie es eine theoretische Berechnung per Fox-Gleichung vorhersagt. Bei allen durchgeführten Homo- und Copolykondensationen kam es während der Reaktion zu Umamidierungen, welche durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie detektiert und quantifiziert werden konnten.

Hyperbranched Polyesteramide ausgehend von natürlichen Monomeren

In diesem Teil der Dissertation wurden hyperbranched Polyesteramide synthetisiert, die aus nicht toxischen, natürlich vorkommenden, aromatischen Monomeren aufgebaut sind. Diese haben

gegenüber „gängigen“ biologisch abbaubaren Polymeren, die typischerweise aliphatische Polyester sind, den Vorteil höherer Glasübergangstemperaturen, höherer Formbeständigkeitstemperaturen und besseren mechanischen Stabilitäten, gegenüber linearen aromatischen Polymeren zeichnen sie sich durch bessere Löslichkeiten aus. Ausgehend von Gallussäure wurden die beiden neuen multifunktionellen Monomere 3',4',5'-Trisacetoxybenzoyl-4-aminobenzoessäure **15a** und 3,5-Bis-(3',4',5'-trisacetoxybenzoyl)aminobenzoessäure **16a** dargestellt und in Homo- und Copolykondensationen eingesetzt. Alle durchgeführten Homopolykondensationen beider Monomere führten, vermutlich infolge von thermischen Fries-Umlagerungen, zu vernetzten, unlöslichen Polymeren. Unvernetzte hyperbranched Copolykondensate konnten hergestellt werden, indem die Monomere **15a** und **16a** mit den natürlichen Monomeren Vanillinsäure und Phloretinsäure in variablen Verhältnissen copolykondensiert wurden. Diese Copolymere zeigten in verschiedenen Lösungsmitteln, darunter auch solche geringer oder mäßiger Acidität, hervorragende Löslichkeiten. Die DSC-Messungen ergaben, daß alle hergestellten hyperbranched Copolyesteramide vollkommen amorph sind und daher lediglich einen Glasübergang zeigen, welcher vom Anteil an Amid-Bindungen und vom Anteil an flexiblen -CH₂CH₂-Gruppen des Phloretinsäure-Bausteins abhängt.

Hyperbranched Polyesteramide ausgehend von 5-(4'-Carboxy-2'-nitrophenoxy)isophthalsäure

In diesem Abschnitt wurde ausgehend von kommerziellen Chemikalien in einer einfachen zweistufigen Synthese das neue multifunktionelle Monomer 5-(4'-Carboxy-2'-(3''-acetoxybenzoyl)aminophenoxy)isophthalsäure **21**, das den Zugang zu interessanten hyperbranched Homo- und Copolyesteramiden bietet, dargestellt. Homopolykondensationen des Monomers **21**, die zu löslichen Polymeren führten, konnten mittels der Silylacetat-Methode erfolgreich durchgeführt werden. Allerdings waren die inhärenten Viskositäten der Produkte relativ gering. Durch Copolykondensation mit 3-Hydroxybenzoessäure konnten weiterhin hyperbranched Copolyesteramide synthetisiert werden, wobei sich die Verzweigungsdichte und damit die Polymereigenschaften der Produkte durch das eingesetzte Verhältnis der Ausgangsmonomere steuern ließ.

Hyperbranched Polyesterimide ausgehend von 4,5-Dichlorphthalsäure

Aromatische Polyimide weisen hervorragende thermische und mechanische Eigenschaften auf, sind aber in der Regel unschmelzbar. Die Verarbeitbarkeit kann u.a. durch den Einbau anderer funktioneller Gruppen, z.B. Ester-Gruppen, verbessert werden. Auch die Einführung von Verzweigungen in die Polymerhauptkette, kann prinzipiell die Löslichkeit erhöhen. In diesem Zusammenhang wurden in dieser Dissertation erstmals hyperbranched Polyesterimide synthetisiert und charakterisiert. In einer mehrstufigen Synthese wurde das trifunktionelle Esterimid-Monomer N-(4-(Carbonylphenyl)-4,5-bis-(4-acetoxyphenylthio)phthalimid **26a** und dessen Silylester **26b** hergestellt. Da die bei **26a** aufgrund des hohen Schmelzpunktes angelegten Temperaturen zu Vernetzungen führten, konnten erfolgreiche Homopolykondensationen nur mit

dem silylierten Monomer **26b** durchgeführt werden. Die niedrigeren Reaktionstemperaturen führten hierbei auf der einen Seite zwar zur weitgehenden Vermeidung von Vernetzungen, bedingten auf der anderen Seite aber auch nur mäßige Molekulargewichte der Produkte. Die Copolykondensation von **26a/b** mit dem linearen Esterimid-Monomer N-(4-Acetoxy-2-methylphenyl)trimellitimid **28a** bzw. dessen Silylester **28b** führte nur bei moderaten Reaktionsbedingungen zu löslichen Copolymeren, da diese Comonomere aus noch ungeklärten Gründen offenbar besonders anfällig für Vernetzungen sind. Vernetzungsfreie Copolyesterimide wurden komplikationslos durch Copoly-kondensation von **26a/b** mit 3-Hydroxybenzoesäure und 3,5-Dihydroxybenzoesäure hergestellt. Diese Copolymere wiesen ein relativ hohes Molekulargewicht auf, eine weitere Steigerung des Molekulargewichts durch Temperaturerhöhung schlug jedoch fehl, da dadurch wiederum Vernetzungs-Reaktionen initiiert wurden. Auch der Zusatz von Umesterungs-Katalysatoren zog keine Verbesserung der Ergebnisse nach sich.

Neue lineare und hyperbranched Polyamidimide

Polyamidimide verkörpern eine Polymerklasse, deren Eigenschaften zwischen denen reiner aromatischer Polyamide und Polyimide liegen. Sie zeichnen sich u.a. durch große mechanische Stärke, hohe thermische Stabilität und gute Hitzebeständigkeit aus. In dieser Arbeit wurden die neuen Amidimid-Monomere **33**, **34** und **35** hergestellt und davon ausgehend lineare Polyamidimide nach der Higashi-Methode synthetisiert. Da sich die optimalen Reaktionsbedingungen für diese Methode je nach Monomer unterscheiden, wurden bei Polykondensationen mehrere Reaktionsparameter variiert und es konnten Polyamidimide eines mittelgroßen Molekulargewichts gewonnen werden. Durch Copolykondensation der Amidimid-Monomere mit 3,5-Diamino-benzoesäure in verschiedenen Verhältnissen wurden anschließend erstmalig hyperbranched Poly-amidimide dargestellt, deren inhärente Viskositäten ebenfalls auf mittelgroße Molekulargewichte der Polymere hindeuten. Bei allen synthetisierten Produkten waren in den Elementaranalysen auffälligerweise deutlich niedrigere C- und N-Werte festzustellen. Die Vermutung einer Feuchtigkeitsaufnahme der Polyamidimide konnte durch erneute Durchführung von Elementaranalysen nach besonders intensiver Trocknung nicht verifiziert werden. Eine definitive Erklärung für die abweichenden Werte steht z.Z. noch aus.

In Situ-Endgruppen-Modifizierung von hyperbranched Polyestern der 3,5-Dihydroxybenzoesäure

Im Gegensatz zu linearen Polymeren steigt bei hyperbranched Polymeren die Zahl der Endgruppen parallel mit der Anzahl der Wiederholungseinheiten an, so daß diese die Polymer-eigenschaften in einem starken Maße beeinflussen. In diesem Teil der Dissertation wurden in einem einfachen, praktikablen Eintopf-Verfahren hyperbranched Polyester der 3,5-Dihydroxybenzoesäure mit diversen unterschiedlichen Endgruppen synthetisiert, indem 3,5-Bis(trimethylsiloxy)benzoylchlorid **40** nach der Silyl-Methode polykondensiert wurde und die Trimethylsiloxy-Gruppen nachfolgend in situ mit den gewünschten „Endgruppen-Säurechloriden“ acyliert wurden. Da ein zuverlässiger Vergleich der unterschiedlichen Polymere nur bei vergleichbaren Polymerisationsgraden gewährleistet ist, wurden zur Kontrolle des

Molekulargewichts das Monomer **40** mit dem Kernmolekül Bisanilin P copolykondensiert. Bei der Endgruppen-Modifizierung konnte durch Optimierung der Reaktionsbedingungen ein Acylierungsgrad von 90-100% erzielt werden. Die Charakteristika, z.B. Löslichkeiten und Glasübergangstemperaturen, der synthetisierten funktionalisierten Polyester variierten stark mit den Endgruppen. Die niedrigsten T_g s wiesen die hyperbranched Polyester mit langen aliphatischen Endgruppen auf, da die aliphatischen Gruppen als Weichmacher wirken. An dem Polyester mit Methoxycinnamoyl-Endgruppe konnten einige erfolgreiche Photovernetzungs-Experimente durchgeführt werden. Eine potentielle Anwendung bei der Herstellung von Beschichtungen mit hohen mechanischen Eigenschaften ist durch diesen Ansatz denkbar.

Blockcopolyester aus Poly(ϵ -caprolacton) und hyperbranched Polyestern der 3,5-Dihydroxybenzoesäure

Poly(ϵ -caprolacton) (PCL) ist ein bioabbaubares Polymer, welches im biomedizinischen Bereich Anwendung findet. Durch Kombination mit anderen Polymeren läßt sich das Eigenschaftsprofil von PCL den Anforderungen verschiedener Anwendungsgebiete anpassen. Im letzten Teil dieser Arbeit wurde die erstmalige Herstellung von Blockcopolyestern bestehend aus einem PCL-Block und einem hyperbranched Block der 3,5-Dihydroxybenzoesäure ausgearbeitet. Die Synthese erfolgte nach einer Eintopf-Strategie, die als ersten Schritt die ringöffnende Polymerisation von ϵ -Caprolacton mit Tributylzinnmethoxid als Initiator und als zweiten Schritt die „Anpolykondensation“ von 3,5-Bis(trimethylsiloxy)benzoylchlorid **40** nach der Silyl-Methode beinhaltete. Durch Veränderung der jeweiligen Blocklängen über das M/I-Verhältnis bzw. über den molaren Anteil des Monomers **40** konnte dabei eine Variation der rheologischen und thermischen Eigenschaften realisiert werden. Allerdings wurde auch mit Hilfe von Modellreaktionen fest-gestellt, daß das Ankoppeln der Verzweigungs-Monomere an den PCL-Block nicht quantitativ ist. Die DSC-Messungen wiesen infolge der Blockbildung in der ersten Aufheizkurve für den PCL- und den DHBA-Block je einen Glasübergangspunkt sowie einen Schmelzpeak des PCL-Blocks auf. Hingegen tritt in der Abkühlkurve kein Kristallisationspeak und folglich in der zweiten Aufheizkurve kein Schmelzpeak mehr auf, was den Schluß nahelegt, daß die hochverzweigten Blöcke einen Einfluß auf das Kristallisationsverhalten des PCL ausüben und dessen Rekrystallisation hemmen.

6. Literaturverzeichnis

- 1) D.A. Tomalia, A.M. Naylor, W.A. Goddard
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **29**, 138 (1990)
- 2) G.R. Newkome, A. Nayak, R.K. Behera, C.N. Moorefield
J. Org. Chem. **57**, 358 (1992)
- 3) C.J. Hawker, J.M.J. Frechet
J. Am. Chem. Soc. **114**, 8405 (1992)
- 4) P.J. Flory
J. Am. Chem. Soc. **74**, 2718 (1952)
- 5) R.A. Jacobsen
J. Am. Chem. Soc. **54**, 1513 (1932)
- 6) W.H. Hunter, G.H. Woollet
J. Am. Chem. Soc. **43**, 135 (1921)
- 7) A.S. Baker, D.J. Walbridge
U.S. Pat. 3,669,939 (1972)
- 8) H.R. Kricheldorf, Q.Z. Zang, G. Schwarz
Polymer **23**, 1821 (1982)
- 9) Y.H. Kim, O.W. Webster
Polym. Prepr. **29**, 310 (1988)
- 10) C.J. Hawker, R. Lee, J.M.J. Frechet
J. Am. Chem. Soc. **113**, 4583 (1991)
- 11) H.R. Kricheldorf, G. Schwarz
Polym. Bull. **1**, 383 (1979)
- 12) Y.H. Kim
J. Am. Chem. **114**, 4947 (1992)
- 13) Y.H. Kim
Adv. Mat. **4**, 764 (1992)
- 14) Y.H. Kim
Macromol Symp. **77**, 21 (1994)
- 15) H.R. Kricheldorf, O. Bolender, M. Al Masri
High Perform. Polym., in Vorbereitung
- 16) M. Suzuki, A. Ii, T. Saegusa
Macromolecules **25**, 7071 (1992)
- 17) D.H. Bolton, K.L. Wooley
Macromolecules **30**, 1890 (1997)
- 18) S. Bauer, H. Fischer, H. Ringsdorf
Angew. Chemie **105**, 1658 (1993)
- 19) P. Kambouris, C.J. Hawker
J. Chem Soc. Perkin Trans. **22**, 2717 (1993)

- 20) F. Chu, C.J. Hawker, P.J. Pomery, D.J.T. Hill
J. Polym. Sci. A Polym. Chem. **35**, 1627 (1997)
- 21) K.L. Wooley, J.M.J. Frechet, C.J. Hawker
Polymer J. **26**, 187 (1994)
- 22) K.L. Wooley, C.J. Hawker, R. Lee, J.M.J. Frechet
Polymer **35**, 4489 (1994)
- 23) H.R. Kricheldorf, O. Stöber
Macromol. Rapid Commun. **15**, 87 (1994)
- 24) H.R. Kricheldorf, O. Stöber, D. Lübbers
Macromolecules **28**, 2118 (1995)
- 25) H.R. Kricheldorf, O. Stöber, D. Lübbers
Macromol. Chem. Phys. **196**, 3549 (1995)
- 26) H.R. Kricheldorf, Th. Stukenbrock
Polymer **38**, 3373 (1997)
- 27) H.R. Kricheldorf, Th. Stukenbrock
J. Polym. Sci. A Polym. Chem. **36**, 31 (1998)
- 28) H.R. Kricheldorf, Th. Stukenbrock, Ch. Friedrich
J. Polym. Sci. A Polym. Chem. **36**, 1397 (1998)
- 29) H.R. Kricheldorf
Macromol. Symp. **122**, 15 (1997)
- 30) A.Kumar, S. Ramakrishnan
Macromolecules **29**, 2524 (1996)
- 31) A.Kumar, S. Ramakrishnan
Macromolecules **29**, 8551 (1996)
- 32) M. Johannson, E. Malmström, A. Hult
J. Polym. Sci. A Polym. Chem. **31**, 619 (1993)
- 33) E. Malmström, F. Liu, R.H. Boyd, A. Hult, U.W. Gedde
Polym. Bull. **32**, 679 (1994)
- 34) E. Malmström, M. Johannson, A. Hult
Macromolecules **28**, 1698 (1995)
- 35) E. Malmström, M. Johannson, A. Hult
Macromol. Chem. Phys. **197**, 3199 (1996)
- 36) E. Malmström, M. Johannson, A. Hult
Macromolecules **29**, 1222 (1996)
- 37) S.R. Turner, B.I. Voit, T.H. Mourey
Macromolecules **26**, 4617 (1993)
- 38) S.R. Turner, F. Walter, B.I. Voit, T.H. Mourey
Macromolecules **27**, 1611 (1994)
- 39) A.R. Brenner, B.I. Voit
Macromol. Chem. Phys. **197**, 2673 (1996)

- 40) A.R. Brenner, B.I. Voit
Polym. Mater. Sci. Eng. **73**, 176 (1995)
- 41) B.I. Voit, S.R. Turner
Polym. Prep. **33**, 184 (1992)
- 42) F. Walter, S.R. Turner, B.I. Voit
Polym. Prep. **34**, 79 (1993)
- 43) D.J. Massa, K.A. Shriner, S.R. Turner, B.I. Voit
Macromolecules **28**, 3214 (1995)
- 44) M. Trollsas, J.L. Hedrick, D. Mecerreyes, Ph. Dubois, R. Jerome, H. Ihre, A. Hult
Macromolecules **31**, 2756 (1998)
- 45) M. Trollsas, B. Atthoff, H. Claesson, J.L. Hedrick
Macromolecules **31**, 3439 (1998)
- 46) Y. Zhang, L. Wang, T. Wada, H. Sasabe
J. Polym. Sci A Polym Chem. **34**, 1359 (1996)
- 47) Y. Zhang, L. Wang, T. Wada, H. Sasabe
Macromol. Chem. Phys. **197**, 667 (1996)
- 48) H.R. Kricheldorf, G. Löhden
Macromol. Chem. Phys. **196**, 1839 (1995)
- 49) H.R. Kricheldorf, G. Löhden
J.M.S.-Pure Appl. Chem. **A32(11)**, 1915 (1995)
- 50) H.R. Kricheldorf, O. Bolender, Th. Stukenbrock
Macromol. Chem. Phys. **198**, 2651 (1997)
- 51) H.R. Kricheldorf, O. Bolender
J.M.S.-Pure Appl. Chem. **A35(6)**, 903 (1998)
- 52) Y. Zhang, T. Wada, H. Sasabe
Polymer **38**, 2893 (1997)
- 53) H.R. Kricheldorf, O. Bolender, Th. Wollheim
High Perform. Polym. **10**, 217 (1998)
- 54) C.J. Hawker, F. Chu, P.J. Pomery, D.J.T. Hill
Macromolecules **29**, 3831 (1996)
- 55) T.M. Miller, T.X. Neenan, E.W. Kwock, S.M. Stein
J. Am. Chem. Soc. **115**, 356 (1993)
- 56) T.M. Miller, T.X. Neenan, E.W. Kwock, S.M. Stein
Macromol. Symp. **77**, 35 (1994)
- 57) T.M. Miller, T.X. Neenan, E.W. Kwock, S.M. Stein
Polym. Prep. **34**, 58 (1993)
- 58) V. Percec, M. Kawasumi
Macromolecules **25**, 3843 (1992)
- 59) V. Percec, P. Chu, M. Kawasumi
Macromolecules **27**, 4441 (1994)

- 60) F.-L. Chen, A.M. Jamieson, M. Kawasumi, V. Percec
J. Polym. Sci. A Polym. Chem. **33**, 1213 (1995)
- 61) S. Srinivasan, R. Twieg, J.L. Hedrik, C. Hawker
Macromolecules **29**, 8543 (1996)
- 62) K.E. Uhrich, C.J. Hawker, J.M.J. Frechet
Macromolecules **25**, 4583 (1992)
- 63) K.E. Uhrich, C.J. Hawker, J.M.J. Frechet
Polym. Mat. Sci. Eng. **64**, 237 (1991)
- 64) R.-H. Jin, S. Motokucho, Y. Andou, T. Nishikubo
Macromol. Rapid Commun. **19**, 41 (1998)
- 65) F. Chu, C.J. Hawker
Polym Bull. **30**, 265 (1993)
- 66) C.J. Hawker, F. Chu
Macromolecules **29**, 4370 (1996)
- 67) C.A. Martinez, A.S. Hay
J. Polym. Sci. A Polym. Chem. **35**, 2015 (1997)
- 68) Y.H. Kim, O.W. Webster
J. Am. Chem. Soc. **112**, 4592 (1990)
- 69) Y.H. Kim, O.W. Webster
Macromolecules **25**, 5561 (1992)
- 70) Y.H. Kim, R. Beckerbauer
Macromolecules **27**, 1968 (1994)
- 71) Y.H. Kim
Polym. Prepr. **34**, 56 (1993)
- 72) M. Jikei, Z. Hu, M. Kakimoto, Y. Imai
Macromolecules **29**, 1062 (1996)
- 73) Ch. Lach, Ph. Müller, H. Frey, R. Mühlhaupt
Macromol. Rapid. Commun. **18**, 253 (1997)
- 74) J.F. Miravet, J.M.J. Frechet
Macromolecules **31**, 3461 (1998)
- 75) L.J. Mathias, T.W. Carothers
J. Am. Chem. Soc. **113**, 4043 (1991)
- 76) A.M. Muzafarov, M. Golly, M. Möller
Macromolecules **28**, 8444 (1995)
- 77) A. Kumar, S. Ramakrishnan,
J. Polym. Sci. A Polym. Chem. **34**, 839 (1996)
- 78) R. Spindler, J.M.J. Frechet
Macromolecules **26**, 4809 (1993)
- 79) A. Kumar, S. Ramakrishnan,
J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1453 (1993)

- 80) J.M.J. Frechet, M. Henmi, I. Gitsov
Science **269**, 1080 (1995)
- 81) C.J. Hawker, J.M.J. Frechet, R.B. Grubbs, J. Dao
J. Am. Chem. Soc. **117**, 10763 (1995)
- 82) S.G. Gaynor, S.Z. Edelman, K. Matyjaszewski
Macromolecules **29**, 1079 (1996)
- 83) K. Matyjaszewski, S.G. Gaynor, A. Kulfan, M. Podwika
Macromolecules **30**, 5192 (1997)
- 84) D. Hölder, A. Burgath, H. Frey
Acta Polym. **48**, 30 (1997)
- 85) D. Hölder, H. Frey
Acta Polym. **48**, 298 (1997)
- 86) X.T. Tao, Y.-D. Zhang, T. Wada, H. Sasabe, H. Suzuki, T. Watanabe, S. Miyata
Adv. Mater. **10**, 226 (1998)
- 87) C. Harbordt
Am. Chem. Pharm. **123**, 287 (1862)
- 88) W.H. Carothers
U.S. Pat. 2,130,523 (1938)
- 89) W. Schlack
Ger. Pat. 748,253 (1941)
- 90) H. Sekiguchi, B. Coutin
Handbook of Polymer Synthesis,
ed. H.R. Kricheldorf, Marcel Dekker Inc., New York, 876 (1991)
- 91) H. Mark, G.S. Whitby
Collected Papers of W.H. Carothers on High Polymeric Substances
Interscience, New York (1940)
- 92) J.R. Whinfield
Nature **158**, 930 (1946)
- 93) J.R. Whinfield
Brit. Pat. 578,079 (1947)
- 94) H.R. Kricheldorf, G. Schwarz, F. Ruhser
Macromolecules **24**, 3485 (1991)
- 95) T.M. Bogart, R.R. Renshaw
J. Am. Chem. Soc. **94**, 1135 (1908)
- 96) W.M. Edwards, I.M. Robinson
U.S. Pat. 2,710,853 (1955)
- 97) M. Vert
Angew. Makromol. Chem. **166/167**, 155 (1989)
- 98) P.F.W. Simon, W. Radke, A.H.E. Müller
Macromol. Rapid. Commun. **18**, 865 (1997)

- 99) H.G. Elias
Makromoleküle Band 1, Hüthig&Wepf Verlag, 856 (5.Auflage)
- 100) G. Löhden
Dissertation, Universität Hamburg (1994)
- 101) H.R. Kricheldorf, A. Conradi
J. Polym. Sci. A Polym. Chem. **25**, 489 (1987)
- 102) H.R. Kricheldorf, G. Löhden, D.J. Wilson
Macromolecules **27**, 1669 (1994)
- 103) H.R. Kricheldorf, G. Löhden
Polymer **36**, 1697 (1995)
- 104) H.R. Kricheldorf, G. Schwarz
Polymer **31**, 481 (1990)
- 105) H.R. Kricheldorf, F. Ruser, G. Schwarz
Macromol. Chem.-Rapid Commun. **24**, 87 (1991)
- 106) Th. Wollheim
Diplomarbeit, Universität Hamburg (1996)
- 107) S.R. Turner, B. I. Voit, R.B. Nielson
U.S. Pat. 5,196,502 (1991)
- 108) M. Gedan-Smolka, G. Jehnichen, D. Fischer, L. Häusser, F. Böhme, M. Rätzsch
Angew. Makromol. Chem. **228**, 41 (1995)
- 109) H.R. Kricheldorf, G. Schwarz, T. Adebahr, D.J. Wilson
Macromolecules **26**, 6622 (1993)
- 110) Th. Stukenbrock
Dissertation, Universität Hamburg (1997)
- 111) O. Stöber
Dissertation, Universität Hamburg (1994)
- 112) A. Mueller, T. Kowalewski, K.L. Wooley
Macromolecules **31**, 776 (1998)
- 113) H.R. Kricheldorf, T. Adebahr
Macromol. Chem. Phys. **194**, 2103 (1993)
- 114) M. Johansson, A. Hult
J. Coat. Technol. **67**, 35 (1995)
- 115) J.V. Koleske
Polymer Blends, Academic Press, New York, Ch. 22 (1979)
- 116) N.K. Kalfoglou
J. Appl. Polym. Sci. **28**, 2541 (1983)
- 117) O. Olabsi, L.M. Robeson, M.T. Shaw,
Polymer-Polymer Miscibility, Academic Press, New York (1979)
- 118) Y. Tokiwa
Int. Symp. on Macromolecules, Book of Abstracts, IUPAC, Montreal, Canada (1990)

- 119) Y. Tokiwa, T. Ando, K. Takeda, A. Iwamoto, M. Koyama
Int. Symp. on Biodegradable Polymers, Biodegradable Plastics Society,
Tokyo, Japan, 69 (1990)
- 120) H. Sawada
Int. Sci. Workshop on Biodegradable Plastics and Polymers, Osaka, Japan 47 (1993)
- 121) H.R. Kricheldorf, S. Eggerstedt
Macromolecules **36**, 1373 (1998)
- 122) S. Eggerstedt
Dissertation, Universität Hamburg (1997)
- 123) N. Yamazaki, M. Matsumoto, F. Higashi
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. **13**, 1373 (1975)
- 124) F. Higashi, M. Goto, H. Kakinoki
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. **18**, 1711 (1980)
- 125) N. Yamazaki, F. Higashi
Adv. Polym. Sci. **38**, 1 (1981)
- 126) F. Higashi, S.-I. Ogata, Y. Aoki
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. **20**, 2081 (1982)
- 127) S.M. Aharoni, W.B. Hammond, J.S. Szobota, D. Masilamani
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. **22**, 2579 (1984)
- 128) Y.-T. Chern, W.-H. Chung
Macromol. Chem. Phys. **197**, 1171 (1996)
- 129) N. Avella, G. Maglio, R. Palumbo, M.C. Vignola
Polymer **37**, 4615 (1996)
- 130) N. Avella, G. Maglio, R. Palumbo, M.C. Vignola
J. Polym. Sci. A Polym. Chem. **34**, 1219 (1996)
- 131) N. Avella, G. Maglio, R. Palumbo, M.C. Vignola
Macromol. Chem.- Rapid. Commun. **15**, 95 (1994)
- 132) J.-H. Lin, C.-P. Yang
J. Polym. Sci. A Polym. Chem. **34**, 747 (1996)
- 133) J.-H. Lin, C.-P. Yang
Macromol. Chem. Phys. **197**, 529 (1996)
- 134) C.-P. Yang, J.-H. Lin
Macromol. Chem. Phys. **196**, 2979 (1995)
- 135) C.-P. Yang, J.-H. Lin, S.-H. Hsiao
J. Polym. Sci. A Polym. Chem. **29**, 1175 (1991)
- 136) C.-P. Yang, Y.-Y. Yen
J. Polym. Sci. A Polym. Chem. **30**, 1855 (1992)
- 137) C.-P. Yang, S.-H. Hsiao, J.-H. Lin
J. Polym. Sci. A Polym. Chem. **30**, 1865 (1992)
- 138) C.-P. Yang, J.-M. Cheng, S.H. Hsiao
Makromol. Chem. **193**, 445 (1992)

- 139) C.-P. Yang, S.-H. Hsiao, J.-H. Lin
Makromol. Chem. **193**, 1299 (1992)
- 140) C.-P. Yang, S.-H. Hsiao, J.-H. Lin
J. Polym. Sci. A Polym. Chem. **31**, 2995 (1993)
- 141) C.-P. Yang, W.-T. Chen
Makromol. Chem. **194**, 3071 (1993)
- 142) C.-P. Yang, W.-T. Chen
J. Polym. Sci. A Polym. Chem. **31**, 3081 (1993)
- 143) C.-P. Yang, W.-T. Chen
J. Polym. Sci. A Polym. Chem. **32**, 435 (1994)
- 144) C.-P. Yang, W.-T. Chen
J. Polym. Sci. A Polym. Chem. **32**, 1101 (1994)
- 145) C.-P. Yang, J.-H. Lin
J. Polym. Sci. A Polym. Chem. **32**, 2653 (1994)
- 146) C.-P. Yang, J.-H. Lin
J. Polym. Sci. A Polym. Chem. **33**, 2425 (1995)
- 147) C.-P. Yang, J.-H. Lin
Macromol. Chem. Phys. **196**, 3929 (1995)
- 148) S.-H. Hsiao, C.-P. Yang
Macromol. Chem. Phys. **195**, 2531 (1994)
- 149) S.-H. Hsiao, C.-P. Yang
Macromol. Chem. Phys. **196**, 3053 (1995)
- 150) S.-H. Hsiao, C.-P. Yang, F.-Y. Wu
J. Polym. Sci. A Polym. Chem. **33**, 1481 (1994)
- 151) S.-H. Hsiao, C.-P. Yang
J. Polym. Sci. A Polym. Chem. **29**, 447 (1991)
- 152) S.-H. Hsiao, C.-P. Yang
J. Polym. Sci. A Polym. Chem. **28**, 2169 (1990)
- 153) S.-H. Hsiao, C.-P. Yang
J. Polym. Sci. A Polym. Chem. **29**, 1149 (1991)
- 154) S. Russo, A. Mariani, V.I. Ignatov, I.I. Ponomarev
Macromolecules **26**, 4984 (1993)
- 155) E. Tsuchida
Bull. Chem. Soc. Jpn. **66(6)**, 1640 (1993)
- 156) E. Späth, F. Liebherr
Ber. Dtsch. Chem. Ges. **74**, 869 (1941)
- 157) H. R. Kricheldorf, G. Löhden
Macromol. Chem. Phys. **196**, 1839 (1995)
- 158) R. Anschütz, O. Motschmann
Ann. d. Chem. **205**, 392 (1912)

- 159) H. R. Eisenhower, K. P. Link
J. Am. Chem. Soc. **75**, 2046 (1953)
- 160) V.P. Kozyukov, N. V. Mironova, U. F. Moronov
Zh. Obshch. Khim **48**, 2541 (1978)
- 161) A. Reychler
Chem. Zentralblatt **18 II**, 1253 (1908)
- 162) A. Russell, W.G. Tebbens jr.
J. Am. Chem. Soc. **64**, 2274 (1942)
- 163) H.R. Kricheldorf, G. Löhden
Polymer **36**, 1697 (1995)
- 164) L.R. Caswell, M. Guevara, L.D. Corley, A.V. Martinez, T. Hollis, K. Largess,
D.L. Thornley
Synthesis **9**, 823 (1992)
- 165) M. Gedan-Smolka, D. Jehnichen, D. Fischer, L. Häußner, F. Böhme, M. Rätzsch
Angew. Makromol. Chem. **228**, 41 (1995)
- 166) G.Schwarz, H. Alberts, H.R. Kricheldorf
Liebigs. Ann. Chem. 1257 (1981)
- 167) D.-O. Damrau
Diplomarbeit, Universität Hamburg (1994)
- 168) W. Brosche, C. Walter
Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 2112 (1927)
- 169) S.S. Nigan, B.C.L. Weedon
J. Chem. Soc. 3320 (1957)

Lebenslauf

Name: Oliver Bolender
Geburtsdatum: 20. Februar 1968
Geburtsort: Hünfeld
Familienstand: ledig

Schulbildung

1974-1975 Grundschohle in Henstedt-Ulzburg
1975-1978 Grundschohle in Quickborn
1978-1987 Gymnasium in Quickborn
Juni 1987 Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst

Januar 1988 - März 1989 Grundwehrdienst:
Heeresfliegerregiment 6, Hohenlockstedt

Studium

April 1989 Beginn des Chemiestudiums an der Universität Hamburg
November 1991 Diplomvorprüfung
April 1995 mündliche Diplomhauptprüfungen
Mai 1995 - Februar 1996 Diplomarbeit am Institut für Technische und
Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg unter
der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. R. Kricheldorf
Februar 1996 Zuerkennung des Diploms
April 1996 Beginn der Promotion am Institut für Technische und
Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg unter
der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. R. Kricheldorf

Berufstätigkeit

September 1995 - Februar 1996 Technischer Assistent, Universität Hamburg
April 1996 - März 1998 Wissenschaftlicher Mitarbeiter als Assistent im chemischen
Praktikum für Nebenfach-Studenten, Universität Hamburg

Ich versichere hiermit, daß ich die vorliegende Arbeit selbst durchgeführt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Hamburg, im Dezember 1998

