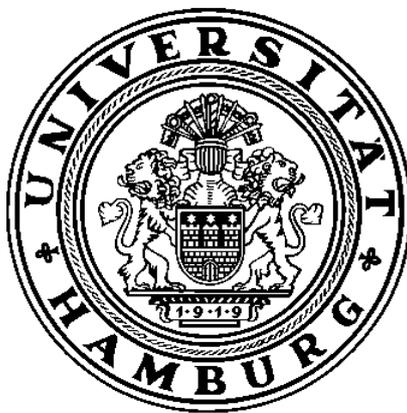


Synthese monomerfreier ungesättigter Polyesterharze mit verbesserten thermischen, elektrischen und rheologischen Eigenschaften

DISSERTATION

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



vorgelegt von

Johann Schellenberg

aus Nishnij Tagil (Russland)

Hamburg 2008

1. Gutachter: Prof. Dr. Gerrit Luinstra
2. Gutachter: PD Dr. habil. Christoph Wutz

Meinen lieben Eltern.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2006 bis September 2008 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg unter der Leitung von Prof. Dr. H. R. Kricheldorf sowie von Prof. Dr. G. Luinstra durchgeführt.

Danksagungen

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. R. Kricheldorf und Herrn Dr. K. W. Lienert für die Überlassung eines interessanten Themas und die Bereitstellung von Laboratorien, Geräten und Chemikalien.

Herrn Dr. G. Hegemann von der Firma Elantas Beck danke ich für die intensive Betreuung meiner Arbeit, für sein stetes Interesse an ihrem Fortgang und für viele nützliche Ratschläge und interessante Diskussionen.

Meiner Frau Olga danke ich für ihre Unterstützung und Geduld während der Erstellung meiner Doktorarbeit. Meiner Tochter Aglaja danke ich für all die heiteren Momente, die sie mir während der letzten Monate meiner Promotionszeit bescherte.

Herrn Prof. Dr. Gerrit Luinstra und Herrn Dr. Christoph Wutz danke ich für ihre schnelle und unkomplizierte Hilfe bei der Korrektur meiner Dissertation.

Frau Inge Schult und Herrn Dr. Christoph Wutz danke ich für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren.

Herrn Dr. Schwarz danke ich für die Aufnahme von MALDI-TOF-Massenspektren und die Durchführung von GPC-Messungen sowie für seine freundschaftliche Unterstützung während meiner gesamten Promotionszeit.

Herrn Dr. Pavel Buzin danke für viele interessante wissenschaftliche (und nicht nur wissenschaftliche) Diskussionen und die schönen anderthalb Jahre, die wir zusammen im Labor verbracht haben.

Allen Mitarbeitern des Prüflabors von Elantas Beck danke ich für die Prüfungen meiner UP-Harze. Insbesondere danke ich Herrn Otte für die Durchführung zahlreicher DSC- und TGA-Messungen.

Publikationen

Kricheldorf, Hans R.; Schellenberg, Johann; Schwarz, Gert. **Multicyclic Polyethers Derived from 1,4-Dicyanotetrafluorobenzene and Flexible Diphenols.** *Macromolecules* **2006**, *39(19)*, 6445-6450.

Kricheldorf, Hans R.; Schellenberg, Johann; Schwarz, Gert. **Multicyclic polyethers derived from tetra(bromomethyl)methane and flexible diphenols.** *Macromolecular Chemistry and Physics* **2006**, *207(17)*, 1556-1563.

Kricheldorf, Hans R.; Schellenberg, Johann; Schwarz, Gert. **Multicyclic polyethers by the polycondensation of 1,2- or 1,3-dicyanotetrafluorobenzene with flexible diphenols.** *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2006**, *44(19)*, 5546-5556.

Kricheldorf, H. R.; Bornhorst, K.; Schellenberg, J.; Schwarz, G. **Aliphatic poly(ether amide)s by polycondensation of activated sebacic acid derivatives.** *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* **2007**, *44(2)*, 119-124.

Kricheldorf, H. R.; Schellenberg, J.; Schwarz, G. **Syntheses of Polyethers from Pentafluorobenzonitrile or Pentafluorobenzophenone and Flexible Diphenols.** *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* **2007**, *44(8)*, 783-788.

Buzin, P.; Lahcini, M.; Schwarz, G.; Schellenberg, J.; Kricheldorf, H. R. **Aliphatic Polyesters from Bismuth Triflate-Catalyzed Polycondensation of Dicarboxylic Acids and Aliphatic Diols.** *Macromolecules*, eingereicht.

Kricheldorf, H. R.; Schellenberg, J.; Schwarz, G. **Polycondensations of Maleic Anhydride and Alkane Diols Catalyzed by Metal Triflates.** Manuskript in Arbeit.

Abkürzungsverzeichnis

η_{inh}	inhärente Viskosität
[h]	hora (lat.: Stunde)
arom.	aromatisch
d	Dublett
d ₆	sechsfach deuteriert
Da	Dalton
dest.	destilliert
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differential Scanning Calorimetry
eq.	equivalent
et al.	und Mitarbeiter
FAB-MS	fast atom bombardment-Massenspektrometrie
GPC	Gel Permeation Chromatography
LC	Liquid Crystalline
Lit.	Literatur
m	Multiplett
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
MALDI-TOF-MS	matrix assisted laser desorption/ionization-time of flight-Massenspektrometrie
MF	monomerfrei
Mn	zahlengemittelte Molekülmasse
Mp	Molekülmasse am Peakmaximum
MSA	Maleinsäureanhydrid
Mw	gewichtsgemittelte Molekülmasse
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernresonanzspektroskopie)
o.g.	oben genannt
PD	Polydispersität
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
t	Triplett
THF	Tetrahydrofuran

T _m	Schmelzpunkt
TMP	Trimethylolpropan
tr.	trocken
UP	ungesättigte Polyester (unsaturated polyester)
VOC	Volatile Organic Compound

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Ungesättigte Polyesterharze in der Elektroindustrie	2
1.1.1 Entwicklungsgeschichte der Elektroisolation.....	2
1.1.2 Konventionelle ungesättigte Polyesterharze.....	3
1.1.3 Rohstoffe und Modifizierung.....	4
1.1.4 Nebenreaktionen.....	8
1.1.5 Styrol und seine Derivate in ungesättigten Polyesterharzen	10
1.1.6 Monomerfreie ungesättigte Polyesterharze.....	13
1.2 Stark verzweigte (hyperbranched) Polymere	15
1.2.1 Klassifizierung.....	15
1.2.2 Viskosität.....	17
1.3 Flüssigkristalline Polymere	18
1.3.1 Morphologie, Charakterisierung, physikalische Eigenschaften.....	19
1.4 Katalysatoren in der Polyestersynthese	20
2. Aufgabenstellung	23
3. Ergebnisse und Diskussion	25
3.1 Modifikation bestehender Rezepturen	25
3.2 Stark verzweigte ungesättigte Polyester	29
3.2.1 Stand der Technik.....	29
3.2.2 Warum hyperbranched Polyester? Wahl einer geeigneten Monomerkombination.....	31
3.2.3 Synthese und Charakterisierung von hyperbranched Polyestern aus Maleinsäureanhydrid und Trimethylolpropan.....	32
3.2.4 Nebenreaktionen: Isomerisierung Maleat/Fumarat und Ordelt saturation.....	35
3.3 Vom hyperbranched Polyester zum MF-Harz	42
3.3.1 Fettsäuremodifizierte ungesättigte hyperbranched Polyester.....	43
3.3.2 Überprüfung von thermischen, mechanischen und elektrischen Eigenschaften von fettsäuremodifizierten hyperbranched UP-Harzen.....	53
3.3.3 Modifizierung der Grundrezeptur der hyperbranched Harze unter Verzicht auf monofunktionelle Stopper.....	69

3.3.4 Versuche zur Modifizierung der Grundrezeptur	
der hyperbranched UP-Harze.....	71
3.3.4 Verwendung von Reaktivverdünnern für hyperbranched UP-Harze.....	76
3.4 Metalltrifluormethansulfonate als Katalysatoren	
für Polyesterdarstellung.....	80
3.4.1 Polykondensationen von Maleinsäureanhydrid mit verschiedenen Diolen... 80	80
3.4.2 Polykondensationen mit anderen aliphatischen Anhydriden.....	89
3.5 Flüssigkristalline ungesättigte Polyester.....	91
4. Experimenteller Teil.....	104
4.1 Meßmethoden.....	104
4.2 Chemikalien und Lösungsmittel.....	106
4.2.1 R- und S-Sätze.....	110
4.2.2 Entsorgung.....	112
4.3 Synthesevorschriften.....	112
4.3.1 Monomere und Endgruppen für hyperbranched Polyester.....	112
4.3.2 Reaktivverdünner.....	116
4.3.3 Monomere für flüssigkristalline Polyester.....	117
4.3.4 Polymersynthesen.....	119
5. Zusammenfassungen.....	122
5.1 Zusammenfassung der Dissertation.....	122
5.2 Summary.....	126
6. Literaturverzeichnis.....	129

1. Einleitung

Die Geschichte ungesättigter Polyesterharze (UP-Harze) begann Ende der 20er Jahre des 20. Jahrhunderts. Ausgehend von bahnbrechenden Arbeiten von Carothers auf dem Gebiet der Polykondensationsreaktionen ¹⁾, in denen er sich unter anderem mit der Synthese von Polyestern aus Diolen und ungesättigten Dicarbonsäuren befasste ²⁾, erkannte man Mitte der 30er Jahre das Anwendungspotential dieser Polymerklasse ^{3,4)}. Ende der 30er und Anfang der 40-er Jahre wurden die ersten faserverstärkten UP-Harze produziert, die im 2. Weltkrieg zur Herstellung von Schutzabdeckungen für Radaranlagen eingesetzt wurden ⁵⁾. In der Zeit nach 1950 erfuhr der Industriezweig durch die Entdeckung neuer Einsatzgebiete eine rasche Entwicklung, so dass ungesättigte Polyesterharze heutzutage mit einer Weltproduktion von 2,8 Mio. t im Jahre 2005 zu den weltweit meistverwendeten Duroplasten zählen. Sie sind relativ kostengünstig herzustellen, einfach in der Handhabung und mit vielen Füllstoffen kompatibel. Ihr gutes Benetzungsvermögen an Oberflächen nahezu aller Arten hat sie zu attraktiven Werkstoffen der modernen Industrie gemacht ^{5,6)}.

Faserverstärkte UP-Harze machen nach wie vor den größten Anteil in der Produktion dieser Polymerklasse aus. Sie finden Anwendung als Klein- und Großformteile im Kraftfahrzeugbau, Medizintechnik, Kraftwerksbau, Schiffbau, als Rotorblätter für Windenergieanlagen, als Leichtplatten, Fassadenelemente und Fensterrahmen in der Bauindustrie, im Bau von Rohrleitungen und in vielen anderen Bereichen ⁶⁾.

Etwa 3-4% der weltweit produzierten UP-Harze werden in der Elektroindustrie zur Isolation von Wicklungen verschiedener Arten verwendet ⁷⁾. Diese Zahl sagt jedoch nichts über die Bedeutung der UP-Harze für diesen Industriebereich aus. Man bedenke, dass für diese Anwendung zwar relativ geringe Harzmengen benötigt werden, aber nahezu jeder Elektromotor auf der Welt wird unter Einsatz dieser Materialien isoliert. Bedingt durch das große Interesse der Industrie an kommerzieller Verwendung dieses Harztyps wurden viele Forschungsbereiche sehr frühzeitig durch Patente abgedeckt. Großtechnisch hergestellte Harze sind von ihrer Zusammensetzung her sehr komplex und enthalten oft zwischen 10 und 20 Komponenten. Dies führte dazu, dass die Hochschulforschung die Chemie der UP-Harze, wissenschaftlich gesehen, in die „Schmuddelecke“ stellte. In dieser Arbeit werden diese Vorurteile widerlegt und viele, teilweise seit Längerem bekannte Tatsachen unter neuen Aspekten betrachtet.

1.1 Ungesättigte Polyesterharze in der Elektroindustrie

1.1.1 Entwicklungsgeschichte der Elektroisolation⁸⁾

Ende des 19. Jahrhunderts setzte eine rasche Entwicklung der Elektroindustrie in Europa ein. Eine Reihe von zum Teil heute noch existierenden, namhaften Elektroherstellern wurde in dieser Zeit gegründet (Bosch 1886, AEG 1887, Miele 1899). Die Nachfrage nach immer leistungsfähigeren Elektromotoren machte die Entwicklung effektiver Isolationsmaterialien notwendig. Zuerst wurden die Drähte mit Baumwolle, Seide oder Papier umwickelt, die Isolationseigenschaften gingen jedoch in der Feuchtigkeit verloren. Daraufhin wurden 1900 erstmals zusätzlich Naturlacke aus Bitumen und Öl eingesetzt, deren Nachfrage wuchs so schnell, dass 1904 die Firma Beck gegründet wurde, die sich als erstes Unternehmen in Deutschland auf die Belieferung der Elektroindustrie mit Drahtlacken und Isolationsharzen spezialisierte. Um 1920 wurden Naturlacke durch Phenolharze ersetzt, Ende der 20er Jahre führte man andere Kunstharze (Polyvinylacetal-, Harnstoffharze) ein und ging zur Direktlackierung von Drähten über. Nach dem 2. Weltkrieg wurden Polyurethanlacke eingeführt, Mitte der 50er Jahre Epoxid- und Silikonlacke. Der erstmalige Einsatz von Polyesterimiden auf der Basis von Trimellitsäureanhydrid hat Anfang der 60er Jahre eine deutliche Verbesserung der thermischen und isolierenden Eigenschaften der Drahtlacke mit sich gebracht. Dieser Lacktyp leistet bis heute seine Dienste in der Drahtisolation.

Die Sekundärisolation (Wicklungs Imprägnierung) wurde zunächst als kostengünstigere Alternative zur mechanischen Fixierung der Wicklung durch Bandagen und Nutenkeile eingeführt. Später stellte man fest, dass Sekundärisolation die Leistung von Elektromotoren verbessert und ihre Lebensdauer verlängert. Dies resultiert aus der sehr guten mechanischen Stabilisierung der Wicklung und der effektiveren Wärmeabfuhr. In den 30er und 40er Jahren wurden in den USA ungesättigte Polyesterharze durch die Firma Ellis & Foster entwickelt^{9,10,11)} und nach dem 2. Weltkrieg erstmals als Imprägnierungsmittel eingesetzt. Seitdem nehmen sie eine herausragende Stellung im Marktsegment der Tränk- und Träufelharze ein und decken, bis auf wenige Nischenanwendungen, den kompletten Bedarf der Elektroindustrie.

1.1.2 Konventionelle ungesättigte Polyesterharze^{8,12)}

Über Jahrzehnte sind UP-Harze vielfach modifiziert und verbessert worden. Die erste Generation, mit deren Entwicklung viele vorherige Probleme wie Reaktivität, Viskosität und Lagerfähigkeit gelöst wurden, waren so genannte Zweikomponentensysteme. Sie bestanden aus dem Grundharz auf der Basis von ungesättigten Dicarbonsäuren und Polyolen sowie einem Reaktivverdünner, damals ausschließlich Styrol, heutzutage auch andere Vinylmonomere wie Vinyltoluol oder Divinylbenzol. Wie der Name schon sagt, dient der Reaktivverdünner gleichzeitig als Lösungsmittel für die Grundharze und als Copolymerisationspartner für die ungesättigten Polyester. Wie in Abb. 1 gezeigt, wird das Grundharz durch direkte thermische Veresterung von ungesättigten oder gesättigten Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden (oft Maleinsäureanhydrid) und Alkoholen, Diolen oder Triolen dargestellt. Dabei wird das bei der Reaktion entstehende Wasser direkt destillativ oder mit Toluol als Schlepptomittel azeotrop aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Das Grundharz wird unmittelbar vor der Imprägnierung im Reaktivverdünner gelöst. Die Wicklung wird dann ins flüssige Harz getaucht oder das Harz auf die Wicklung geträufelt und anschließend im Ofen bei 120°-160°C ausgehärtet. Dabei wird entweder durch den thermischen Zerfall eines Initiators, z.B. eines organischen Peroxids, oder durch Einwirkung von UV-Licht die radikalische Copolymerisation zwischen dem Polyester und Styrol gestartet, was zur Entstehung eines Duroplastes innerhalb der Wicklung führt.

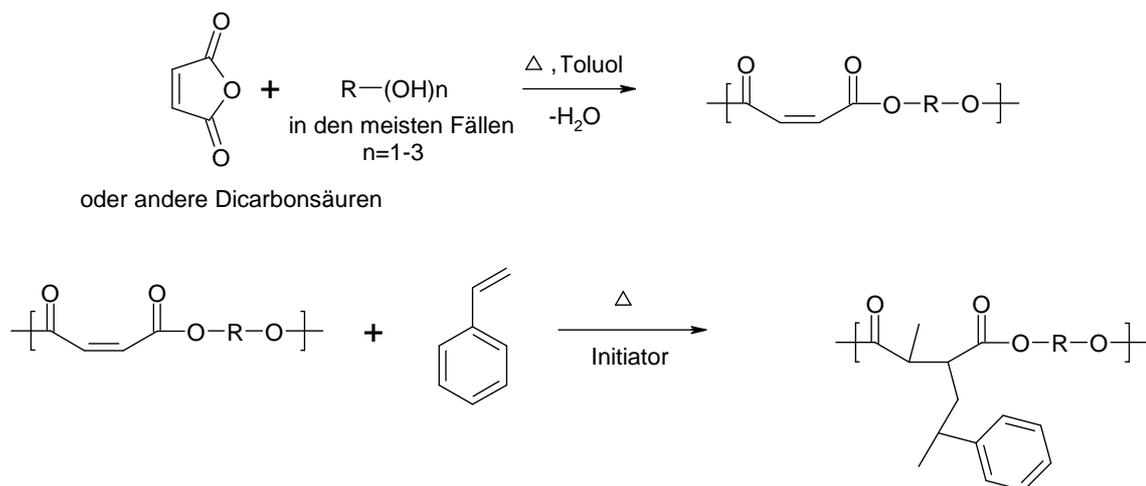


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Synthese und Härtung konventioneller ungesättigter Polyesterharze

Heute sind fast alle Imprägnierharze Einkomponentensysteme. Durch den Einsatz geeigneter Inhibitoren und die Weiterentwicklung der Grundharze können bereits beim

Hersteller monomerverdünnte, hochreaktive und haltbare Fertigharze an den Verbraucher geliefert werden.

1.1.3 Rohstoffe und Modifizierung

Die Elektroindustrie produziert eine Vielzahl von verschiedenen Elektromotoren. Dementsprechend benötigt sie Harzsysteme mit unterschiedlichen Eigenschaften. Die Größe des Motors, seine Betriebstemperatur und sein Verwendungszweck entscheiden darüber, welche Anforderungen an das Harz bezüglich der Verarbeitungsviskosität, der Reaktivität, der thermischen Beständigkeit, der Chemikalienresistenz und anderer Eigenschaften gestellt werden. Hier zeigt sich der Harzhersteller flexibel und liefert für jede Anwendung den passenden Harztyp. So bietet der Weltmarktführer auf dem Gebiet der Elektroisolation ELANTAS Beck über 40 verschiedene UP-Harz-Modifikationen an¹³⁾.

Die Anzahl der Rohstoffe, die bei der Herstellung dieser verschiedenen Harze zum Einsatz kommen, ist entsprechend groß. In Tab. 1 sind wichtige Chemikalien in der Harzchemie zusammengestellt.

Tabelle 1: Übersicht wichtigster Rohstoffe für die Herstellung von UP-Imprägnierharze

Alkohole/ Diole/ Triole	Dicarbonensäuren/ Anhydride	Modifikatoren	Verdünner	Inhibi- toren	Initiatoren/ Beschleuni- ger
<i>n</i> -Hexanol, 2-Ethylhexanol, Propylenglycol, Ethylenglycol, Neopentylglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Glycerin, Trimethylolpropan	Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Tetrahydrophthal- säureanhydrid, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellitsäureanhydrid	Dicyclopentadien, <i>Tris</i> (hydroxy- ethyl)isocyanurat, 2-Tetra- hydrophthal- imidoethanol	Styrol, Vinyltoluol (Isomeren- gemisch), Divinylbenzol (Isomeren- gemisch)	Hydro- chinon, Di- <i>tert</i> -Butyl- hydrochinon, Benzochinon	Di- <i>tert</i> -butyl- perbenzoat, Benzoyl- peroxid, Methylethyl- Ketonperoxid/ Cobalt- naphtenat, Dimethyl- aminopyridin

Das in Abb. 1 dargestellte Schema spiegelt nur das chemische Grundgerüst der UP-Harze wider. Zur Steuerung der Eigenschaften müssen sie modifiziert werden. So verbessert der Einsatz von aromatischen Verbindungen, meistens von Phthalsäure und ihren Isomeren die mechanischen Eigenschaften der ausgehärteten Harze. In diesem Fall steigt auch die Viskosität des Grundharzes an, so dass es stärker verdünnt werden muss.

Der Einsatz von trifunktionellen Komponenten führt zu Verzweigung im Polyester und somit zur Veränderung der Materialeigenschaften des Endprodukts. Da solche Polykondensationen mit tri-, tetra- oder polyfunktionellen Monomeren bei höheren Umsätzen in Vernetzung enden, müssen monofunktionale Verbindungen als „Stopper“ eingesetzt werden. Gleichzeitig begrenzen sie das mittlere Molekulargewicht des Polyesters, was zu niedrigerer Viskosität führt. Diese Modifikation war vor einigen Jahrzehnten auch von großer wirtschaftlicher Bedeutung für die Firma Beck. In den 50er Jahren des vorigen Jahrhunderts besaß das amerikanische Unternehmen Ellis&Foster die Schutzrechte am Herstellungsverfahren der ungesättigten Polyesterharze, so dass ihre Konkurrenten weltweit Lizenzgebühren an den Pateninhaber zahlen mussten. Diese Patente beschränkten sich jedoch ausschließlich auf bifunktionelle Reaktionskomponenten, da sie der damaligen, auf Postulaten von Flory basierenden Lehrmeinung folgten, dass alle Polykondensationsreaktionen mit polyfunktionellen Monomeren in Vernetzung enden. Die Tatsache, dass das Auftreten der Vernetzung auch vom Umsatz und von der Stöchiometrie abhängt, hat die Beck GmbH ausgenutzt und war der erste Harzhersteller weltweit, der keine Lizenzgebühren an Ellis&Foster abführen musste⁸⁾.

Neben den „klassischen“ Verzweigern wie Glycerin und Trimethylolpropan können die in Abb. 2 gezeigten Trimellitsäureanhydrid und *Tris*(hydroxyethyl)isocyanurat verwendet werden. Das Letztere ist in den letzten Jahrzehnten zu einem sehr wichtigen Rohstoff geworden, denn unter seinem Einsatz werden aliphatische Polyesterimide erhalten, die verbesserte thermische und mechanische Eigenschaften neben einer guten Löslichkeit in gängigen Verdünnern wie Styrol oder Vinyltoluol aufweisen.

Anstelle von Fettalkoholen können modifizierte Alkohole als Stopper verwendet werden. Dazu gehören z.B. ω -Tetrahydrophthalimidoalkohole, die aus Tetrahydrophthalsäureanhydrid und ω -Aminoalkoholen durch Imidisierung erhalten werden. In Abb. 3 ist dies am Beispiel von 2-Tetrahydrophthalimidoethanol (Handelsname Imidol-6) gezeigt. Dies ist eine weitere Möglichkeit, die Imidgruppe in den Polyester einzuführen.

anschließender Polykondensation von Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid mit Mehrfachalkoholen (Abb. 5).

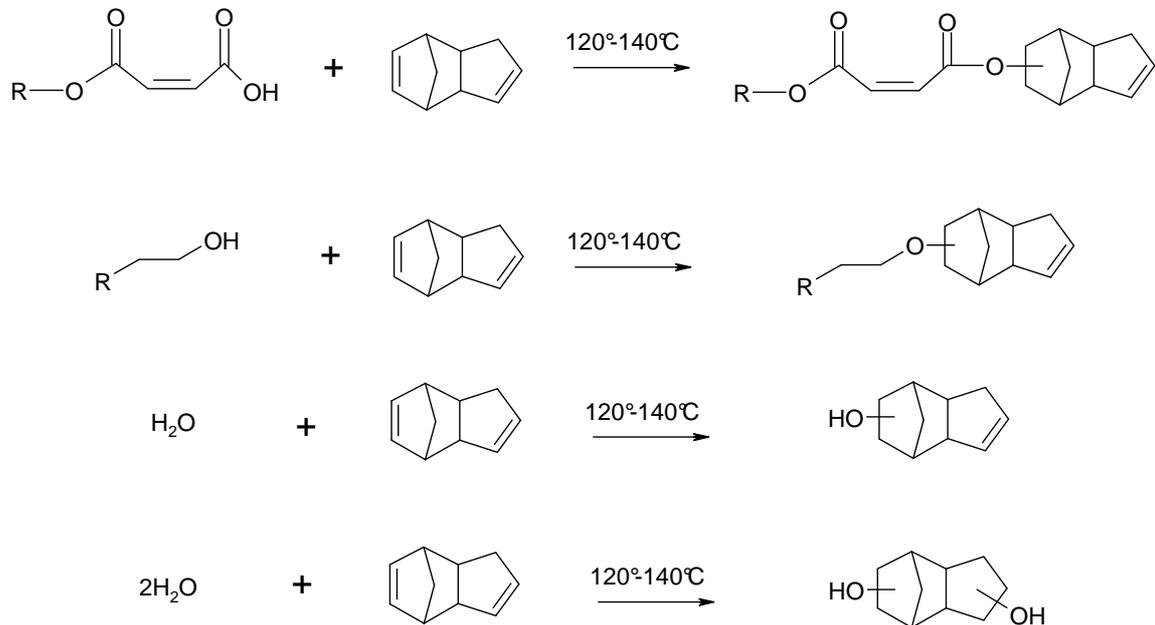


Abbildung 4: Mögliche Reaktionen von Dicyclopentadien bei der Herstellung eines ungesättigten Polyesterharzes im Temperaturbereich 120°-140°C

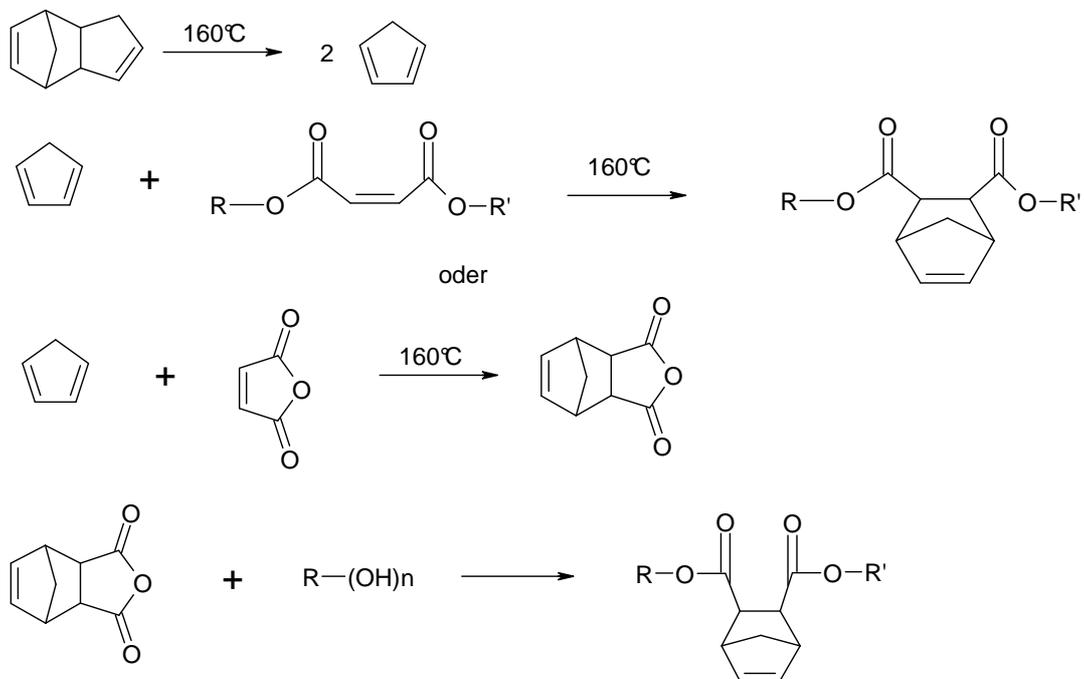


Abbildung 5: Reaktionen von (Di)cyclopentadien mit Maleaten oder Maleinsäureanhydrid bei 160°C

1.1.4 Nebenreaktionen

Wie bei fast allen chemischen Reaktionen, verläuft die Polykondensation zu ungesättigten Polyestern mit einigen, sowohl erwünschten als auch unerwünschten Nebenreaktionen.

Die wichtigste von ihnen ist die Isomerisierung von Maleaten zu Fumaraten (Abb. 6).

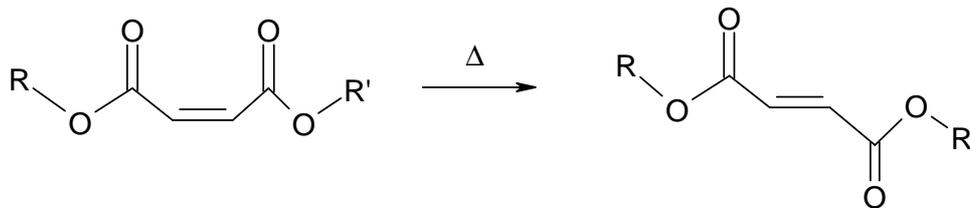


Abbildung 6: Isomerisierung eines Maleinsäureesters in einen Fumarsäureester

Die Reaktion ist gut erforscht und in zahlreichen Publikationen beschrieben^{14,15,16}. Zahlreiche Faktoren wie Reaktionstemperatur, eingesetzte Dirole, Anwesenheit von sterisch anspruchsvollen Kettenbausteinen wie z.B. aromatischen Dicarbonsäuren und Katalysatoren haben einen großen Einfluss darauf, wie schnell und bis zu welchem Anteil Maleinsäureester in Fumarsäureester isomerisieren. Durch den Einsatz von cycloaliphatischen Aminen, die diese Reaktion katalysieren (z.B. Morpholin), kann der Anteil von Fumarsäureestern im Präpolymer auf bis zu 100% gesteigert werden. Ein so hoher Prozentsatz ist häufig erwünscht, da die Doppelbindung der Fumarsäureester etwa 20mal schneller mit Styrol copolymerisiert als die der Maleinsäureester¹⁷. So ist die Reaktivität von styrolverdünnten ungesättigten Polyestern direkt proportional zum Fumarat-Anteil im Grundharz. Über diesen Parameter kann Einfluss auf die Gel- und Härtingszeit der UP-Harze genommen werden.

Die Addition von Alkoholen bzw. Glykolen an die Maleat- oder Fumarat-Doppelbindung ist eine weitere Nebenreaktion, die bei direkter Polykondensation ohne Katalysator (d. h. heißt bei hohen Temperaturen) immer auftritt (Abb. 7). Sie wird im Englischen nach ihrem Entdecker als „Ordelt saturation“ bezeichnet^{18,19}. Mechanistisch gesehen handelt es sich um eine Michael-Addition. Während der gesamten Polykondensationsreaktion können bis zu 15% der Doppelbindungen verloren gehen, wobei die Maleat-Doppelbindung stärker betroffen ist, als die Fumarat-Doppelbindung. Es entstehen Verzweigungen in der Polyesterkette und die Reaktivität der Harze wird durch die abnehmende Doppelbindungsdichte herabgesetzt, so dass diese Nebenreaktion im Falle der UP-Harze als unerwünscht bezeichnet werden kann.

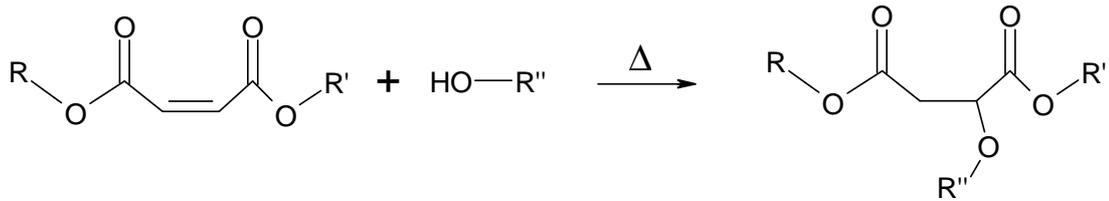


Abbildung 7: O-alkylierung an einem Maleinsäureester

Da Grundharze bei Temperaturen von bis zu 200°C dargestellt werden, spielen Umesterungsreaktionen eine wichtige Rolle. Wird ein Katalysator verwendet, wie etwa Dibutylzinnoxid, findet Umesterung vermehrt und schon bei niedrigeren Temperaturen statt. Letztlich stellt sich ein Gleichgewicht ein, so dass man keine hochmolekularen Anteile im Endprodukt bekommt und dieses meist eine relativ schmale Molekulargewichtsverteilung aufweist. Dies führt zu der gewünschten niedrigen Viskosität des Harzes.

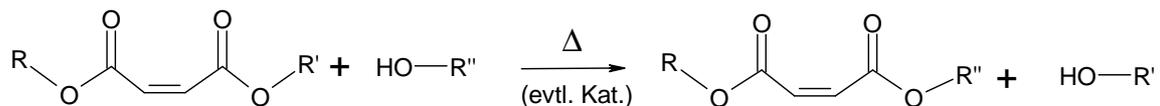


Abbildung 8: Umesterung in einem ungesättigten Polyester

Bei Temperaturen oberhalb von 100°C in saurem Milieu treten außerdem Veretherungsreaktionen zwischen Diolen auf. Die Tendenz zur Etherbildung variiert von Diol zu Diol. Während sich aus Ethylenglycol Oligoethylenglycole bilden, entsteht aus 1,4-Butandiol durch intramolekulare Veretherung THF (Abb.9).

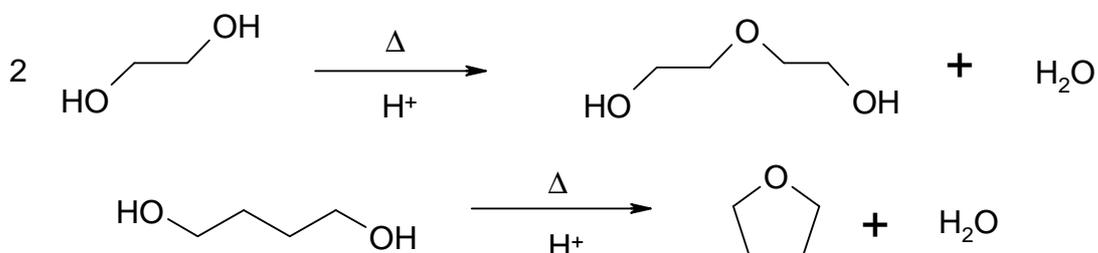


Abbildung 9: Inter- und intramolekulare Veretherung von Diolen

1.1.5 Styrol und seine Derivate in ungesättigten Polyesterharzen

Wie bereits erwähnt, ist Styrol aus der Produktion von UP-Harzen heute noch nicht wegzudenken. Es ist in der Reaktivität, in seiner Güte als Lösungsmittel und im Preis nach wie vor konkurrenzlos.

Styrol ist bei Raumtemperatur eine farblose Flüssigkeit mit einem starken, charakteristischen Geruch (Geruchsschwelle 0,5-0,8 ppm oder 0,21-0,33 mg/m³). Bei Normaldruck beträgt die Siedetemperatur 145,26°C. Styrol ist ein Naturstoff und kommt in Spuren in Kiwis, Erdbeeren, Weintrauben und einigen Blüten vor. Es wurde erstmals 1835 aus Styrax, dem Harz des orientalischen Amberbaumes vom Berliner Apotheker Eduard Simon durch Destillation isoliert. Bei weiterem Erhitzen bildete sich aus Styrol ein Feststoff, den Simon fälschlicherweise als Styroloxid identifizierte. 1866 hat der französische Chemiker Marcellin Berthelot dies widerlegt und unter dem Vorgang völlig richtig Polymerisation vermutet. Hermann Staudinger hat diese Vermutung Anfang des 20. Jahrhunderts bestätigt und in Thesen gefasst. Heutzutage werden über 20 Mio. Tonnen Styrol im Jahr weltweit produziert. Die wichtigste Synthesemethode sind dabei die katalytische Dehydrierung von Ethylbenzol und der SMPO-Prozess. Styrol wird fast ausschließlich in der Produktion von Polystyrol und verschiedenen Copolymeren eingesetzt²⁰⁾. In die Herstellung von UP-Harzen geht ein verhältnismäßig kleiner Teil. Dennoch sind gerade in diesem Bereich die toxikologischen Aspekte von besonderer Bedeutung, weil bei der Verarbeitung ungesättigter Polyesterharze am meisten Styrol emittiert wird.

Styrol kann über die Atemwege oder die Haut in den menschlichen Körper gelangen und wird dort über Styroloxid weiter zu Mandelsäure (ca. 85%), Phenylglyoxylsäure (ca. 10%) und Hippursäure (ca. 5%) abgebaut (Abb. 10), die mit dem Urin ausgeschieden werden. Die Halbwertszeit im Blut beträgt etwa 2 Stunden; Akkumulation im menschlichen Organismus wurde nicht beobachtet. Zur Toxizität, Kanzerogenität und Mutagenität von Styrol sind zahlreiche Studien durchgeführt worden. Dennoch ist die Frage, wie gefährlich Styrol für den Menschen ist, nicht eindeutig geklärt, weil sich viele Untersuchungen widersprechen. Styrol steht im Verdacht, einige Krebsarten (z. B. Lymphdrüsenkrebs oder Leukämie) zu erzeugen und ist von der IARC (International Agency for Research on Cancer) in die entsprechende Kategorie eingestuft worden. Bis auf Dänemark ist kein Land weltweit diesem Vorschlag bis jetzt gefolgt²¹⁾.

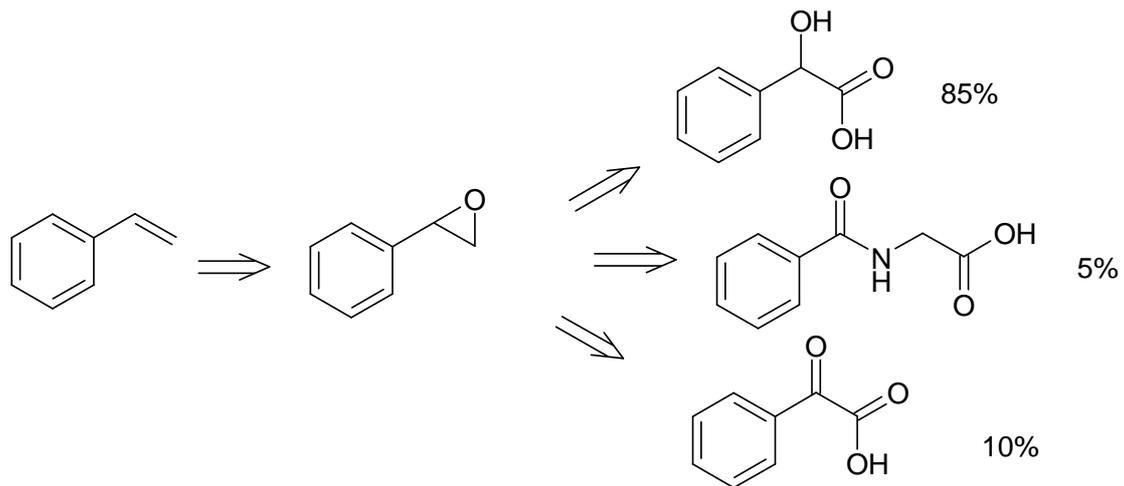


Abbildung 10: Schematische Darstellung des Metabolismus von Styrol im menschlichen Körper

Einige medizinische Studien zeigen, dass jahrelange Exposition vor allem zur Schädigung des zentralen und peripheren Nervensystems und zu anderen Symptomen wie emotionale Instabilität und Verminderung der Nervenleitfähigkeit führen kann^{22,23}.

Neben der toxikologischen Bedenklichkeit ist die Umweltgefährdung durch Styrol zu beachten. Es ist der Wassergefährdungsklasse 2 („wassergefährdend“) zugeordnet.

Aufgrund seines relativ niedrigen Siedepunkts kommt es bei der Härtung von UP-Harzen zu starken Abdampfverlusten, wobei das freigesetzte Styrol meistens verbrannt wird, was sowohl wirtschaftlich und als auch unter dem Aspekt des Umweltschutzes gesehen ein Nachteil ist.

Spätestens seit 1987, nachdem der Gesetzgeber in Deutschland den MAK-Wert von 100 ppm (425 mg/m^3) auf 20 ppm (85 mg/m^3) herabgesenkt hatte, begannen die Hersteller von UP-Harzen nach Alternativen zu Styrol zu suchen. Der einfachste Weg, der auch relativ schnell beschritten wurde, war der Einsatz von höher siedenden Styrolderivaten. Der Vorteil von Vinyltoluol (Siedepunkt vom Isomerengemisch $170\text{-}173^\circ\text{C}$) oder Divinylbenzol (Siedepunkt vom Isomerengemisch $195^\circ\text{-}200^\circ\text{C}$) liegt auf der Hand: bei mindestens gleicher Reaktivität sind sie weniger flüchtig als Styrol. Im Falle von Divinylbenzol erhöht sich durch die Einführung einer weiteren Vinylgruppe am Benzolring zusätzlich die Vernetzungsgeschwindigkeit. Allerdings sind diese Verbindungen keine Alternativen zu Styrol hinsichtlich der Toxizität, wie es in Tab. 2 gezeigt ist. Außerdem werden die Emissionen im Vergleich zu Styrol nur verringert, aber nicht vollständig vermieden.

Tabelle 2: Einige physikalische und toxikologische Eigenschaften von Styrol und seinen Derivaten

Verbindung	Siedepunkt [°C] ²⁴⁾	Gefahren- symbol ²⁴⁾	Arbeitssicherheits- relevante Grenzwerte [ppm (mg/m ³)] ²⁴⁾	Kanzerogenität/ Mutagenität ^{21,24)}
Styrol	146	Xn	20 (86) (MAK*); 50 (213) (TLV*)	Stufe 3**: (IARC- Empfehlung)
Vinylnol (Isomeren- gemisch)	170-173	Xn	100 (483) (MAK); 50 (242) (TLV) 25 (120) (IARC- Empfehlung und Dänemark)	Stufe 3 (IARC- Empfehlung)
Divinylnol (Isomeren- gemisch)	195-200	Xn	MAK-Wert fehlt 10 (491) (TLV)	Stufe 3 (IARC- Empfehlung)

*) MAK: maximale Arbeitsplatzkonzentration, gültig in Deutschland

TLV: Threshold Limit Value, das US-amerikanische Pendant zum MAK-Wert

***) "Begründeter Verdacht auf kanzerogene oder mutagene Wirkung"

Da das Emissionsproblem durch den Einsatz von Styrolderivaten nicht gelöst werden konnte, musste nach neuen, sehr hoch siedenden Comonomeren gesucht werden. Dabei haben sich Diallylphthalat sowie Acrylat-modifizierte alkoxylierte Polyole mit sehr niedrigem Dampfdruck als geeignete Reaktivverdünner herausgestellt und werden heute als Styrol-Alternative von UP-Harz-Herstellern verwendet.

Eine noch radikalere Umstellung der UP-Harzproduktion bedeutet der vollständige Verzicht auf verdünnende Comomere. Diesen Schritt hat der Weltmarktführer im Bereich elektroisolierender Harze, die Firma Beck vor etwa 10 Jahren gewagt. Daraus ist eine neue Generation von ungesättigten Polyesterharzen entstanden, die als monomerefrei (MF) bezeichnet werden.

Trotz zahlreicher Nachteile, die in der Natur solcher Harze liegen und auf die noch ausführlich eingegangen wird, haben sich MF-Harze in einigen Anwendungsbereichen etablieren können. Durch die Behebung dieser Nachteile, an der intensiv gearbeitet wird,

könnte ihr Marktanteil weiter ausgebaut werden, so dass monomerfreie Harze mittel- oder langfristig ihre styrolhaltigen Vorgänger weitgehend ersetzen können.

1.1.6 Monomerfreie ungesättigte Polyesterharze

In den letzten zwei Jahrzehnten sind mit steigendem Umweltbewusstsein in der chemischen Industrie viele neue Begriffe entstanden und in Mode gekommen, die jedoch häufig falsch verwendet werden. Da auch der Titel dieser Arbeit solche Begriffe enthält, sollten sie zunächst exakt definiert und voneinander abgegrenzt werden. Nachfolgend sind diese Begriffe samt ihrer Erklärung zusammengefasst.

VOC-frei: Die Abkürzung VOC stammt aus dem Englischen und steht für Volatile Organic Compound (flüchtige organische Verbindung). Nach der EG-Richtlinie 1999/13/EG vom 11. März 1999 gilt eine organische Verbindung dann als flüchtig, wenn ihr Siedepunkt bei Normaldruck (1 atm) 240°C nicht übersteigt. UP-Harze sind demnach VOC-frei oder VOC-arm, wenn sie kein Styrol und keine Styrolerivate enthalten. Dazu zählen beispielsweise auch Harze mit Diallylphthalat als Verdünner, weil sein Siedepunkt bei 290°C liegt.

Emissionsfrei: Der Begriff impliziert die völlige Abwesenheit von Freisetzung organischer und anorganischer Verbindungen. Bei UP-Harzen ist dies jedoch nie der Fall, weil zumindest radikalische Initiatoren (meistens organische Peroxide) immer enthalten sind, deren Zerfallsprodukte bei Härtungstemperaturen emittiert werden. Dazu kommen weitere niedermolekulare Bestandteile wie Beschleuniger, Inhibitoren und Stabilisatoren.

Monomerfrei: Werden dem Grundharz keine Comonomere zugesetzt, die bei der Härtung mit dem Polyester radikalisch copolymerisieren (z. B. Styrol, seine Derivate oder Diallylphthalat bzw. Alkylacrylate), so gilt das Endharz als monomerfrei. Einen Grenzfall bilden oligomere oder polymere Reaktivverdünner mit radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen. In solchen Fällen spricht man von Harzmischungen.

Monomerfreie UP-Harze sind in den meisten Fällen gleichzeitig VOC- und emissionsarm. Neben diesem großen Vorteil bringt ihre polymere Natur eine Reihe von verarbeitungstechnischen Problemen mit sich. Die hohe Viskosität erschwert und verlangsamt die Imprägnierung von Wicklungen deutlich. Die Gelierung von UP-Harzen ist in hohem Maße diffusionskontrolliert, deshalb sind die Gelzeiten der MF-Harze mit ihren hohen Viskositäten, und somit hohen Aktivierungsenergien der radikalischen Vernetzung, relativ lang. Außerdem sind höhere Härtungstemperaturen erforderlich. Aus

der geringeren Reaktivität resultieren jedoch auch mögliche Vorteile von MF-Harzen: sie sind bei Raumtemperatur ausgesprochen lagerstabil und härten über einen längeren Zeitraum nach. Dies bedeutet, dass sich die mechanischen Eigenschaften der Imprägnierung am Bauteil während des Betriebs unter Umständen noch verbessern.

Bei MF-Harzen fehlt die physikalische Trocknung durch Verdampfen des Comonomers, die bei monomerhaltigen Harzen eine Härtung durch Reaktion vortäuscht. Dies erhöht bei dem sehr wichtigen Tauchverfahren die so genannten Abtropfverluste während der Härtung, was wiederum die Wirtschaftlichkeit der MF-Harze in Frage stellt^{8,25)}.

Die Abwesenheit von niedrig siedenden Comonomeren resultiert in sehr vielen Fällen in erhöhter Rissbildung der MF-Harze, was ein weiteres, recht großes Problem darstellt.

Die Erfahrung der industriellen Forschung der letzten 10 Jahre zeigt, dass es sich bei den MF-Harzen nicht etwa um eine emissionsarme Kopie ihrer monomerhaltigen Vorgänger handelt, sondern um eine neue Harzklasse, die neben der Erarbeitung verbesserter Rezepturen die Entwicklung neuer Verarbeitungstechniken erforderlich macht.

Seit den 90er Jahren des 20. Jahrhunderts sind zahlreiche Versuche unternommen worden, die oben dargestellten Nachteile der MF-Harze zu beseitigen. Naturgemäß mussten die Rezepturen gegenüber den monomerhaltigen Harzen stark verändert werden. Bei den konventionellen UP-Harzen werden hochviskose oder gar feste Grundharze im Comonomer gelöst. Der Verzicht auf Styrol und andere Verdüner zwang die Industrieforscher, neue, niedrigviskose Systeme zu entwickeln. Da der Vorteil der schnellen Copolymerisation zwischen der Maleat- bzw. Fumarat-Doppelbindung im Grundharz und der styrolischen Vinyl-doppelbindung nicht mehr gegeben war, mussten alternative, hochreaktive ungesättigte Komponenten in den Polyester eingeführt werden.

Das mittlere Molekulargewicht der Grundharze musste reduziert werden, um niedrigere dynamische Viskositäten zu erreichen. Dies wurde hauptsächlich durch einen höheren Anteil an monofunktionellen „Stoppnern“ erreicht. Außerdem wurden oligomere Reaktivverdünner entwickelt, die reaktive, hauptsächlich aliphatische Vinylendgruppen enthalten, wie beispielsweise Isoprenol- oder Allyl-modifizierte Polyester. Diese Endgruppen wurden früher bereits für andere Grundharze eingesetzt²⁶⁾. Die bereits erwähnten Dicyclopentadien-modifizierten Grundharze haben sich aufgrund ihrer relativ hohen Reaktivität auch als MF-Harze durchgesetzt²⁷⁾. Sehr niedrigviskose monomerfreie Harze enthalten aliphatische Allylether und zeichnen sich durch sehr kurze Gelzeiten aus²⁸⁾. Die ersten, bei der Fa. Beck entwickelten MF-Harze hatten eine dynamische Viskosität von etwa 30 000 mPa·s, bei den neuesten Modifikationen konnten Viskositäten

um 1000 mPa·s erreicht werden²⁵⁾. Trotz der großen Fortschritte sind Probleme wie Rissanfälligkeit, Klebrigkeit, Schrumpfung während der Härtung sowie die hohen Abtropfverluste nach wie vor nicht vollständig gelöst und sind auch Gegenstand dieser Arbeit. Die nachfolgenden Kapitel der vorliegenden Dissertation geben einen Überblick über Polymerklassen, die im Mittelpunkt der Forschungsarbeit standen.

1.2 Stark verzweigte (hyperbranched) Polymere

Stark verzweigte polymere Strukturen sind - zumindest theoretisch - seit über 50 Jahren bekannt. Flory hat bereits 1952 die intermolekulare AB_x-Polykondensation beschrieben. Aufgrund ihrer amorphen Natur sowie ihrer schwachen Tendenz zu Verschlaufungen und den daraus resultierenden schlechteren mechanischen Eigenschaften, waren sie über einen längeren Zeitraum vor allem als Konstruktionspolymere von geringem Interesse. In den 80er und 90er Jahren des 20. Jahrhunderts hat diese Polymerklasse einen regelrechten Boom erlebt, als eine Reihe von Anwendungsgebieten für hyperbranched Polymere erschlossen wurde. Heutzutage finden sie eine breite Anwendung z. B. als Rheologieadditive³²⁾ oder Thermosets^{33, 34)}.

1.2.1 Klassifizierung

Dendrimere sind verzweigte Polymere, die einen wohl definierten Aufbau haben. Es werden entweder von einem niedermolekularen Kern in mehreren Schützungs-, Kupplungs- und Entschützungszyklen so genannte Generationen aufgebaut (divergente Synthese) oder die Dendrone (Zweige) werden zuerst synthetisiert und im abschließenden Schritt mit dem Kern verbunden (convergente Synthese, Abb. 11-A). Idealerweise sind Dendrimere monodispers und weisen vollständige Substitution der innen liegenden funktionellen Gruppen auf. Die Darstellung von Dendrimeren ist sehr aufwendig und die Ausbeuten sind aufgrund von zahlreichen Synthese- und Reinigungsschritten sehr gering. Aus diesem Grund sind in den letzten zwei Jahrzehnten zwar mehrere Tausend Publikationen auf diesem Forschungsgebiet erschienen, es gibt aber nach wie vor kaum ein Beispiel für eine industrielle Anwendung von Dendrimeren.

Im Gegensatz dazu können hyperbranched Polymere im Eintopfverfahren aus AB_x-Monomeren einfach dargestellt werden. Die Monomere reagieren statistisch ab, so dass

man ein polydisperses Polymer erhält (Abb. 11-B), dessen Moleküle auch noch funktionelle Gruppen enthalten.

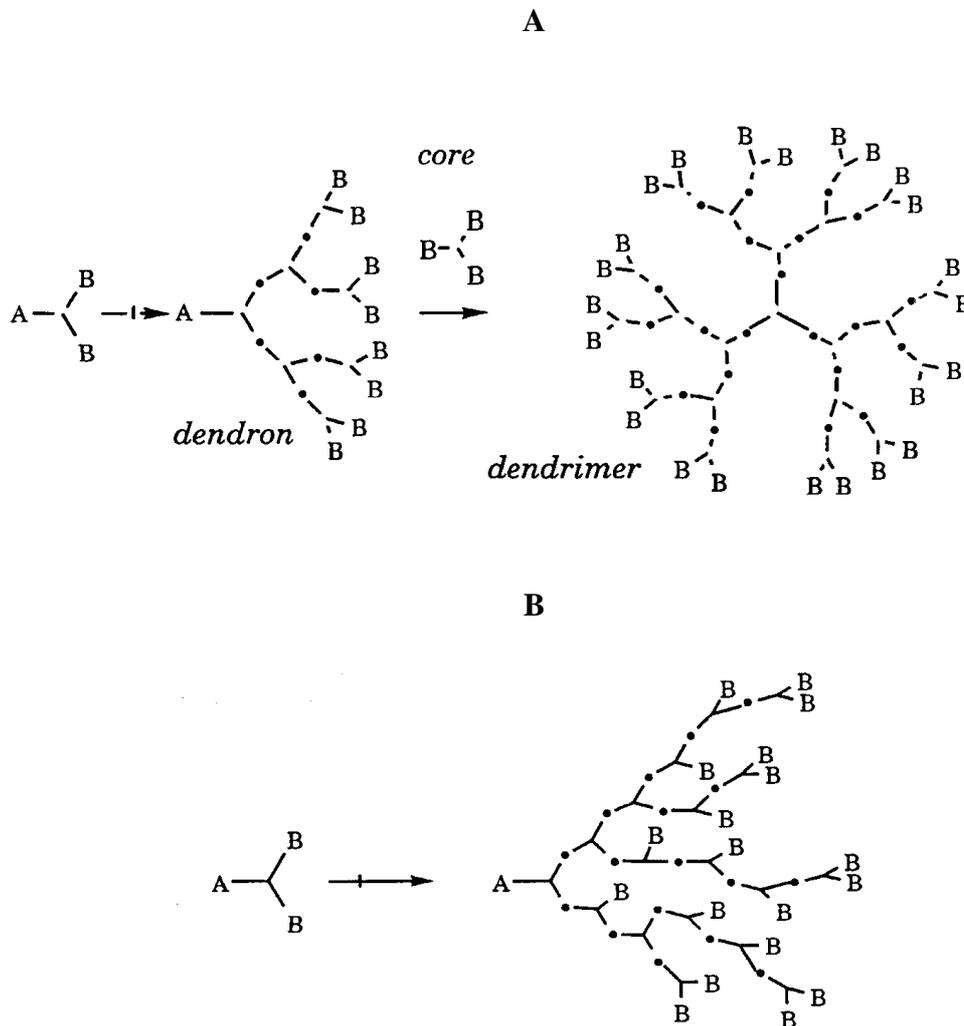


Abbildung 11: Schematische Darstellung der konvergenten Synthesemethode eines Dendrimers (A) und der Eintopf-Synthese eines hyperbranched Polymers aus einem AB_2 -Monomer³⁵⁾

Die Synthese von AB_x -Monomeren gestaltet sich dagegen in vielen Fällen als schwierig. Aufgrund der Anwesenheit von zwei verschiedenen funktionellen Gruppen, die miteinander reagieren können, sind solche Monomere oft schwer zu isolieren.

Ein noch einfacherer Ansatz ist die Darstellung von stark verzweigten Polymeren aus zwei verschiedenen Monomeren (A_x+B_y , z. B. A_2+B_3). Die Gefahr der Gelierung ist bei hohen Umsätzen in solchen Fällen immer gegeben, weil im Gegensatz zu AB_x -basierten Polymeren mehr als eine A-Endgruppe in einem Polymermolekül vorhanden ist und dies zur Vernetzung führen kann. Diese kann jedoch durch den Einsatz einer

monofunktionellen Komponente oder einer der beiden Monomere im Überschuss vermieden werden. Die A_x+B_y -Methode ist aufgrund der Vielfalt an zur Verfügung stehenden, preisgünstigen Monomeren für potentielle großtechnische Anwendungen mit Sicherheit vom größten Interesse.

1.2.2 Viskosität

Aufgrund ihrer kompakten, annähernd globulären Struktur haben hyperbranched Polymere, verglichen mit linearen, ein wesentlich geringeres hydrodynamisches Volumen. Daraus resultieren physikalische Eigenschaften, die sich stark von denen linearer Makromoleküle unterscheiden.

Bei einigen technischen Anwendungen spielt die Schmelzviskosität des zu verarbeitenden Polymers eine sehr wichtige, manchmal entscheidende Rolle. Nachdem in den 80er –90er Jahren des letzten Jahrhunderts entdeckt worden war, dass stark verzweigte Polymere in der Regel niedrigere dynamische Viskositäten aufweisen, als ihre linearen Analoga, wurden zahlreiche hyperbranched Polymere entwickelt und auf den Markt gebracht.

Die Schmelzviskosität linearer Polymere bei Nullscherung hängt vom Molekulargewicht ab und wird durch die Mark-Houwink-Gleichung beschrieben:

$$\eta_0 = KM^\alpha.$$

Bei linearen Polymeren niedriger Molekulargewichte ist $\alpha \approx 1,0$ und steigt ab einem kritischen Molekulargewicht M_c rapide an: dann ist $\alpha \approx 3,4$ (von Doi⁸³) korrigierte „Rouse prediction“). Dieses Verhalten wird auf Verschlaufungen der Makromoleküle zurückgeführt, deren Anzahl mit steigender mittlerer Kettenlänge zunimmt. M_c ist eine systemspezifische Größe und liegt beispielsweise im Falle von Poly(methylmethacrylat) bei etwa $10500^{36)}$, von Polystyrol bei ca. $36000^{37)}$. Bei stark verzweigten Polymeren wird ein solch sprunghafter Anstieg der Schmelzviskosität nicht beobachtet, weil aufgrund der sterischen Hinderung Verschlaufungen zwischen den Molekülen nicht möglich sind.

Kharchenko et al.³⁷⁾ haben gezeigt, dass für hyperbranched Polystyrol sogar bei sehr hohen Molekulargewichten ($100000-1000000$) $\alpha \approx 1,0$ gilt, während für lineares Polystyrol der Exponent etwa 3,4 beträgt (Abb. 12). Absolut sind die Viskositäten von linearem Polystyrol, je nach Molekulargewicht, 2 bis 5 Größenordnungen höher als die vom stark verzweigten.

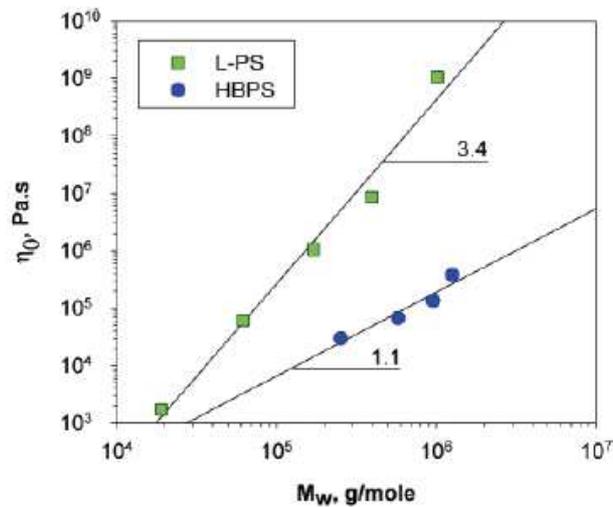


Abbildung 12: Abhängigkeit der Schmelzviskosität bei Nullscherung und 150°C, Vergleich von linearem Polystyrol (L-PS) und hyperbranched Polystyrol (HBPS)³⁷⁾

Für die Verarbeitung von hyperbranched Polymeren ist ihr rheologisches Verhalten ein erheblicher Vorteil. Die Anwesenheit einer Vielzahl von funktionellen Gruppen an der Peripherie des stark verzweigten Molekül bietet außerdem viel Spielraum für Derivatisierung und somit zur Einflussnahme auf die Eigenschaften (unter Anderem auch auf die Schmelzviskosität) des Polymers.

1.3 Flüssigkristalline Polymere

Das Phänomen der Flüssigkristallinität bei niedermolekularen Verbindungen ist seit 120 Jahren bekannt, 1888 wurde es von Friedrich Reinitzer an Cholesterylbenzoat beschrieben³⁸⁾. Bei Polymeren wurde dieses Verhalten erstmals vor 40 Jahren am Beispiel von Poly-p-phenylenterephthalamid u. a. durch die Firma DuPont de Nemours entdeckt³⁹⁾. Dieses unter dem Handelsnamen Kevlar® (Abb. 13) bekannte Polyamid ist lyotrop in Schwefelsäure. In den 80er und 90er Jahren des 20. Jahrhunderts wurde weltweit sowohl in der chemischen Industrie, als auch an Hochschulen intensiv an flüssigkristallinen Polymeren geforscht. Einen Durchbruch auf dem Markt schafften allerdings nur wenige Materialien, unter denen Vectra® (Abb. 14) von der Firma Celanese wohl das prominenteste ist. Von den etwa 40 chemischen Unternehmen, die in der Boom-Zeit der LC-Polymere auf diesem Gebiet forschend aktiv waren, sind es

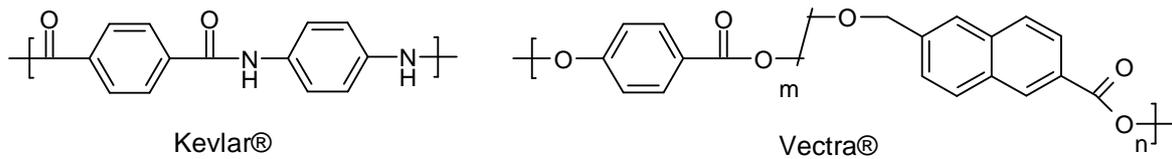


Abbildung 13: Kevlar® und Vectra®, zwei kommerziell genutzte flüssigkristalline Polymere

heute deutlich unter 10. Trotz ihrer sehr guten thermischen, dielektrischen, optischen und mechanischen Eigenschaften sowie einer niedrigen Schmelzviskosität konnten sich die meisten flüssigkristallinen Polymere nicht zuletzt wegen ihres hohen Preises auf dem Markt nicht behaupten.

1.3.1 Morphologie, Charakterisierung, physikalische Eigenschaften

Die Morphologie von flüssigkristallinen Polymeren ist ausführlich untersucht und in einer Reihe von Übersichtsartikeln beschrieben worden^{40,41,42)}. An dieser Stelle soll darauf nur kurz eingegangen werden. Bei flüssigkristallinen makromolekularen Verbindungen unterscheidet man vier verschiedene Phasenzustände: kristallin, flüssigkristallines Glas, flüssigkristallin und isotrop. Die anisotrope (flüssigkristalline) Phase erhält je nach ihrer morphologischen Ausprägung eine zusätzliche Bezeichnung. Je nachdem, wie sich die Polymermoleküle in der Mesophase anordnen, unterscheidet man zwischen nematischen, cholesterischen, smektischen und sanidischen Phasen. Die smektische Phase tritt in vielen verschiedenen Ausprägungen auf, von denen am häufigsten smektisch A und smektisch C vorkommen (Abb. 14).

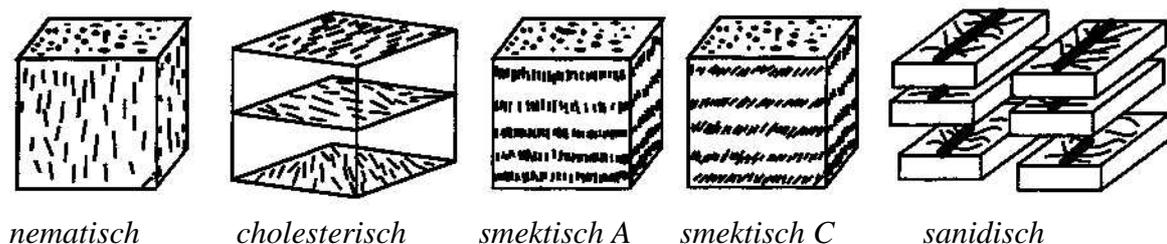


Abbildung 14: Schematische Darstellung bekannter Morphologien von LC-Phasen⁴³⁾

Die strukturelle Voraussetzung für das Auftreten flüssigkristalliner Phasen ist die Anwesenheit von so genannten Mesogenen innerhalb des Makromoleküls. Das sind steife Kettensegmente, die aromatische Bausteine (wie z .B. Phenyl- oder Biphenyleinheiten) enthalten, verknüpft z.B. über Ester-, Amid- oder Imidgruppen. Solche rein aromatischen Polymere haben jedoch sehr hohe Schmelzpunkte und sind schwer zu verarbeiten. Es gibt folgende Strategien, die eine Herabsetzung der Schmelzpunkte sehr starrer Polymere ermöglichen:

- Einführung flexibler Kettensegmente (Spacer), meist aliphatischer Natur,
- Einführung von Seitenketten,
- Einbau von Knickstellen in die Polymerkette,
- Zugabe eines Lösungsmittels (nur bei lyotropen Polymeren).

Mit diesen Methoden kann die Temperatur der Phasenübergänge von LC-Polymeren nahezu beliebig variiert und der jeweiligen Anwendung angepasst werden.

Da Flüssigkristalle doppelbrechend sind, können sie mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops visuell erkannt werden. Eine grobe Bestimmung der Phasenübergangstemperaturen und der Morphologie ist mit dieser Methode möglich. Genaue Daten liefern DSC-Messungen und Röntgenweitwinkelstreuung.

Von besonders großer Bedeutung für diese Arbeit sind die schmelzrheologischen Eigenschaften der LC-Polymere. Durch den relativ hohen Ordnungsgrad der Makromoleküle in der Mesophase sind die dynamischen Viskositäten von LC-Polymerschmelzen, verglichen mit der isotropen Schmelze, niedrig. Besonders stark ist dieser Effekt bei nematischen Polymeren ausgeprägt, da in diesem Fall die Moleküle in der anisotropen Schmelze nur eine Vorzugsorientierung aufweisen. Dieser Viskositätsabfall in der LC-Phase wird bei der Verarbeitung von flüssigkristallinen Polymeren ausgenutzt.

1.4 Katalysatoren in der Polyestersynthese

Polyester gehören zu den ältesten Polymerklassen überhaupt. Ihre industrielle Herstellung begann während des 1. Weltkriegs, damals wurde fettsäuremodifiziertes Glycerinphthalat (heute bekannt als Alkydharz) als Imprägnierungsmittel eingesetzt. Da der Betrag der Aktivierungsenergie der direkten Veresterung relativ groß ist, bedürfen Polyestersynthesen hoher Temperaturen, damit in einer vernünftigen Zeit gute Umsätze erreicht werden können. Deshalb wird direkt und ohne Katalysator heutzutage nur ein

Bruchteil der kommerziell genutzten Polyester hergestellt, z. B. rein aliphatische Polyester aus Dicarbonsäureanhydriden und Diolen.

Die ersten und einfachsten Veresterungskatalysatoren, die nach wie vor genutzt werden, waren starke anorganische oder organische Säuren. (z. B. Schwefelsäure oder *p*-Toluolsulfonsäure). Der Mechanismus (Protonierung der Carboxylgruppe mit anschließendem nucleophilem Angriff der Hydroxylgruppe des Alkohols am Carbonyl-C-Atom unter Abspaltung von Wasser) ist seit langer Zeit aufgeklärt und gehört mittlerweile bereits zum Chemie-Schulwissen.

Parallel zur Entwicklung neuer, auch aromatischer, Polyester wurden neue, wesentlich effektivere Ver- und Umesterungskatalysatoren synthetisiert. Dies waren hauptsächlich Übergangsmetallsalze, -oxide und -alkoxide. Inzwischen sind Verbindungen fast aller Metalle des Periodensystems der Elemente zum Einsatz gekommen, wobei die meisten von denen tatsächlich eine gewisse katalytische Wirkung zeigen⁴⁴⁾. Zu den industriell meist genutzten Katalysatoren in der Polyestersynthese gehören Zinn- (z. B. Dibutylzinnoxid), Titan- (z. B. Titantetrahydroxid), und Zinkverbindungen (z. B. Zinkacetat).

Im Zuge der Entwicklung der „grünen“ Chemie wurden Enzyme entdeckt, die bei sehr moderaten Temperaturen (30°-60°C) Umesterungsreaktionen katalysieren und somit zur Polyestersynthese eingesetzt werden können. Meistens handelt es sich um Lipasen aus dem Hefepilz *Candida antarctica* (Novozym) oder dem Schimmelpilz *Rhizomucor miehei* (Lipozym). Mit dieser Methode können gesättigte⁴⁵⁾ und ungesättigte⁴⁶⁾ (Abb. 15) aliphatische Polyester aus Dicarbonsäuremethylestern und Diolen dargestellt werden.

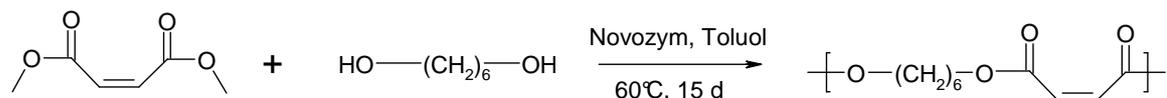


Abbildung 15: Enzymatisch katalysierte Synthese eines ungesättigten Polyesters⁴⁶⁾

Leider birgt diese Synthesemethode einige Nachteile: Umsätze nahe 100% werden erst nach mehreren Tagen oder gar Wochen erreicht und die Anwesenheit eines unpolaren Lösungsmittels ist notwendig.

Eine andere Niedrigtemperatur-Lösung schlugen Takasu et al.⁴⁷⁾ vor. Sie haben gezeigt, dass die Veresterung von aliphatischen Dicarbonsäuren mit Diolen bei sehr niedrigen Temperaturen unter Verwendung von Seltenerdmetalltriflaten möglich ist (Abb. 16).

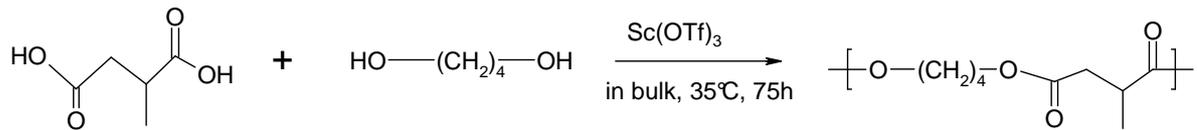


Abbildung 16: Darstellung eines aliphatischen Polyesters unter Verwendung von Scandiumtrifluormethansulfonat⁴⁷⁾

Die Verwendung einer Veresterungsmethode, die milde Reaktionsbedingungen ermöglicht, könnte für die Synthese von ungesättigten Polyesterharzen von großem Vorteil sein, weil unerwünschte Nebenreaktionen (s. Kap. 1.1.4) auf diese Weise verhindert werden könnten.

2. Aufgabenstellung

Das übergeordnete Ziel dieser Arbeit sollte die Entwicklung neuer synthetischer Ansätze sein, die eine Verbesserung der Eigenschaften von monomerfreien ungesättigten Polyesterharzen entsprechend den Anforderungen der verarbeitenden Industrie ermöglichen würden.

Es sollten Möglichkeiten aufgezeigt werden zur Behebung solcher Probleme wie

- Rissanfälligkeit und Schrumpfung bei Härtung
- zu hohe dynamische Viskosität
- niedrige Reaktivität
- hohe Abtropfverluste bei Tauchimprägnierung von Wicklungen

aufgezeigt werden. Die Untersuchung der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen war dabei besonders wichtig.

Im Einzelnen sollten folgende Themenbereiche bearbeitet werden:

Monomerfreie UP-Harze auf der Basis von hyperbranched Polyestern

Hyperbranched Polyester sollten synthetisiert und entsprechend der Anforderung an die Viskosität, Reaktivität und Rissanfälligkeit modifiziert werden. Dabei sollten unter anderem neue Monomere und Endgruppen zum Einsatz kommen.

Radikalisch vernetzbare flüssigkristalline Polymere

Flüssigkristalline Polymere, die eine vernetzbare Doppel- oder Dreifachbindung enthalten, sollten dargestellt werden. Die Mesophase dieser Polymere sollte etwa im Bereich der Verarbeitungstemperatur der UP-Harze liegen.

Einsatz neuer Katalysatoren in der Harzsynthese

Eine Reihe von Niedrigtemperatur-Veresterungskatalysatoren sollte untersucht werden. Es war zu überprüfen, inwiefern sich Nebenreaktionen, die bei der Synthese von UP-Harzen auftreten, dadurch vermeiden lassen.

Synthese und Erprobung neuer, VOC-freier Reaktivverdünner

Durch den Einsatz neuer, sehr hoch siedender Reaktivverdünner sollten eine Reaktivitätssteigerung sowie eine Reduzierung der dynamischen Viskosität der UP-Harze erreicht werden.

Modifizierung bestehender Rezepturen

Es sollte versucht werden, durch chemische Modifizierung bereits existierender Rezepturen eine Verbesserung der Eigenschaften der MF-Harze herbeizuführen.

Zur chemischen Charakterisierung und zur Bestimmung physikalischer Eigenschaften der synthetisierten Monomere, Endgruppen, Reaktivverdünner und Harze kamen folgende Untersuchungsmethoden zur Anwendung:

- ^1H -NMR-Spektroskopie,
- IR-Spektroskopie,
- Säurezahlbestimmung,
- MALDI-TOF-Massenspektrometrie,
- GPC,
- FAB-Massenspektrometrie,
- DSC,
- TGA,
- Rheometrie,
- normierte Gelzeitbestimmung,
- Polarisationsmikroskopie,
- Bestimmung mechanischer Eigenschaften (Biegekraft am Drillstab),
- Bestimmung dielektrischer Eigenschaften ($\tan\delta$, Dielektrizitätszahl, Durchgangswiderstand).

3. Ergebnisse und Diskussion

Diese Doktorarbeit ist aus einem Industriekooperationsprojekt heraus entstanden, deshalb liegt ihr Schwerpunkt auf anwendungsbezogener Forschung. In seltenen Fällen können keine genauen Angaben zur Zusammensetzung der Harze gemacht werden, da ansonsten Rezepturen von Verkaufsprodukten des betroffenen Unternehmens aufgedeckt würden.

3.1 Modifikation bestehender Rezepturen

Der einfachste Weg zur Verbesserung der Eigenschaften eines chemischen Erzeugnisses ist ohne Zweifel eine Veränderung der Rezeptur, die ohne großen Aufwand oft den gewünschten Effekt bringt. Diese Methode wurde auch im Rahmen dieser Arbeit zunächst angewendet. Das MF-8005-Harz von der Firma Elantas Beck sollte chemisch modifiziert werden. Das Ausgangsharz hat eine dynamische Viskosität von ca. 1000 mPa·s und eine Gelzeit von ca. 5 min¹³⁾. Die Rezeptur ist durch ein Patent geschützt³⁰⁾: neben Mehrfachalkoholen und Maleinsäureanhydrid enthält das Grundharz (MF 9005) aliphatische Allylethergruppen, die für die hohe Reaktivität des Harzes entscheidend sind. Es sollte festgestellt werden, wie sich eine weitere Erhöhung der Doppelbindungsichte auf die Reaktivität von MF 9005 auswirkt. Dazu wurde ein gesättigtes Diol teilweise durch drei verschiedene aliphatische ungesättigte Diole ersetzt (Abb. 17).

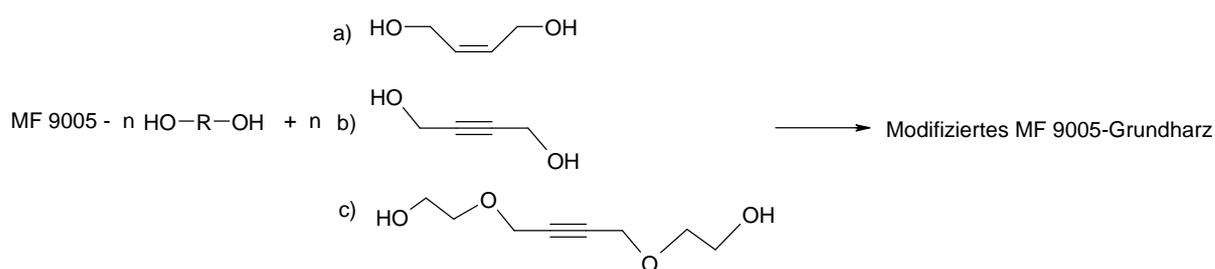


Abbildung 17: Modifizierung von MF 9005 durch teilweise Ersatz eines gesättigten durch ein ungesättigtes Diol

Die Synthesevorschrift und die Einwaagen sonstiger Komponenten wurden beibehalten. Die eingesetzten Mengen der ungesättigten Diole und die Auswirkungen der Modifizierung auf Viskosität und Gelierzeit sind in Tab. 3 zusammengefasst.

*Tabelle 3: Modifizierung des MF-9005-Grundharzes
durch den Einbau ungesättigter Dirole (M_n - und M_w -Werte aus GPC)*

Harzbezeichnung	$\eta_{\text{dyn.}}$ bei 23°C [mPa·s]	Gelierzzeit bei 120°C [min]	M_n, M_w [Da]
MF 9005	1000	5±1	897, 2176
MF 9005 + 10% _{mol} 1,4- <i>cis</i> -Butendiol (a)	7000	5,5±1	1030, 3570
MF 9005 + 30% _{mol} 1,4- <i>cis</i> -Butendiol (a)	26600	6±1	1140, 10561
MF 9005 + 10% _{mol} 2-Butin-1,4-diol (b)	Vernetzung		
MF 9005 + 30% _{mol} 2-Butin-1,4-diol (b)	Vernetzung		
MF 9005 + 10% _{mol} 1,4-Bis(2-hydroxy- ethoxy)-2-Butin (c)	Vernetzung		
MF 9005 + 30% _{mol} 1,4-Bis(2-hydroxy- ethoxy)-2-Butin (c)	Vernetzung		

Wie man der Tab. 3 entnehmen kann, führte die Verwendung von Diolen mit einer C-C-Dreifachbindung in allen Fällen bereits bei der Polykondensation zur Vernetzung des Harzes. Die Gelierung ist auf eine Reaktion an der Dreifachbindung (Addition oder radikalische Polymerisation) zurückzuführen. Da die Ansätze bereits bei relativ geringen Umsätzen gelierten, kann eine Vernetzung über die Polykondensation ausgeschlossen werden.

Wurde 1,4-*cis*-Butendiol in den Polyester eingebaut, erhöhte sich die gewichtsgemittelte Molmasse M_w des Grundharzes stark. Infolgedessen stieg die dynamische Viskosität drastisch an. Obwohl die Doppelbindungsichte im Harz erhöht wurde, veränderten sich die Gelierzeiten kaum. Wie man anhand der Abb. 18 und der Tab. 4 erkennen kann, ist die Molekulargewichtsverteilung des MF 9005 mit 30%_{mol} Butendiol wesentlich breiter, als

die des Grundharzes. Die Anwesenheit eines hochmolekularen Polymeranteils zwischen 10 000 und 100 000 Da führt zu einem etwa fünfmal höheren Gewichtsmittel, als bei MF 9005.

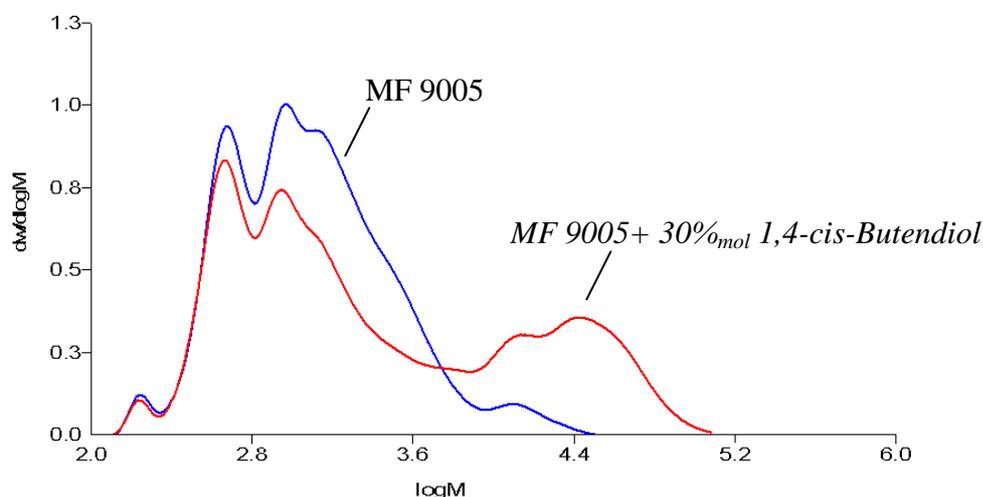


Abbildung 18: GP-Chromatogramm des Grundharzes MF 9005 und MF 9005 + 30%_{mol} 1,4-cis-Butendiol

Tabelle 4: gelpermeationschromatographische Daten von MF 9005 und MF 9005 + 30%_{mol} 1,4-cis-Butendiol

Bezeichnung	M_p (Molmasse am Peakmaximum)	M_n	M_w	PD (M_w/M_n) (Polydispersität)
MF 9005	466	897	2176	2.42
MF 9005 + 30% _{mol} 1,4-cis-Butendiol (a)	455	1140	10561	9.26

Der Grund für diese Beobachtung ist die veränderte stöchiometrische Zusammensetzung des Harzes, und zwar des molaren Verhältnisses zwischen Hydroxy- und Carboxylgruppen im Reaktionsgemisch. Durch die intramolekulare Veretherung von 1,4-cis-Butendiol im sauren Milieu und bei hohen Temperaturen entsteht 2,5-Dihydrofuran, eine leicht flüchtige Verbindung (Siedepunkt: 66°-67°C²⁴) mit charakteristischem Geruch (Abb. 19).

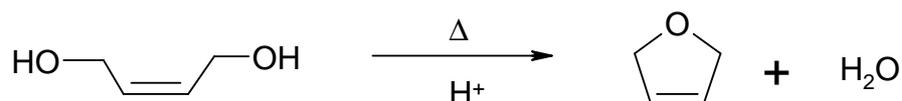


Abbildung 19: Intramolekulare Veretherung von 1,4-cis-Butendiol zu 2,5-Dihydrofuran

Die Entstehung von 2,5-Dihydrofuran konnte mit Hilfe einer gaschromatographischen Untersuchung des Destillats nachgewiesen werden (s. Kapitel „Experimenteller Teil“). Es konnte allerdings nicht festgestellt werden, wie viel Butendiol auf diese Weise verloren geht. Für eine NMR-Untersuchung ist das Harz aufgrund seiner komplexen chemischen Zusammensetzung nur bedingt geeignet (Abb. 20). Das gezeigte Spektrum ist aufgrund der Überlagerung vieler Signale insbesondere im Bereich der Methyl- und Methylenprotonen nicht sinnvoll auswertbar. Andere, aufwendigere Untersuchungsmethoden (z. B. ^{13}C -NMR-Spektroskopie, I-Gated) wären zwar möglicherweise besser hierfür geeignet, die Komplexität des Systems mit sehr vielen Komponenten schränkt aber die Möglichkeiten zur Strukturaufklärung sehr stark ein.

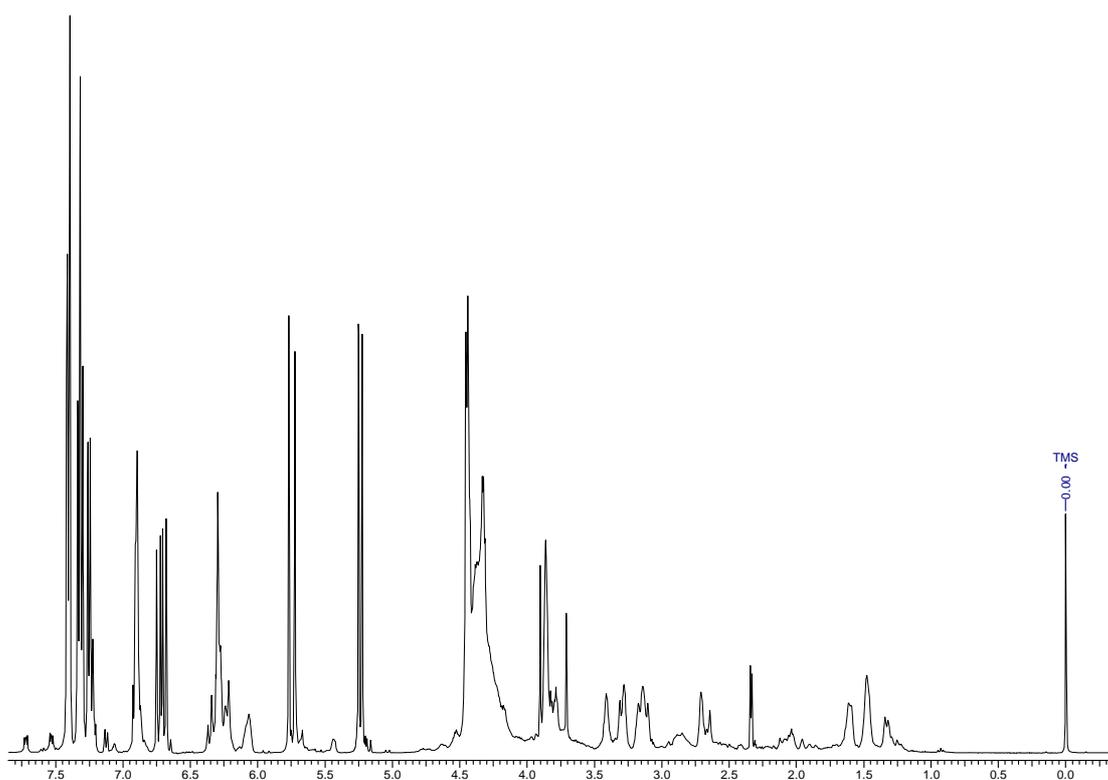


Abbildung 20: ^1H -NMR-Spektrum von MF 9005+30% $_{\text{mol}}$ 1,4-cis-Butendiol

Die ersten Versuche einer Modifizierung bestehender Harze haben gezeigt, dass eine systematische Untersuchung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen für diese Systeme sehr schwierig ist. Deshalb musste ein vollkommen neues, einfaches System entwickelt werden, um die komplexen Zusammenhänge zwischen der Struktur des Polymers und seinen physikalischen Eigenschaften aufzuklären.

3. 2 Stark verzweigte ungesättigte Polyester

3.2.1 Stand der Technik

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, werden multifunktionelle Monomere für die Synthese von UP-Harzen schon seit einigen Jahrzehnten verwendet. Allerdings werden sie in relativ kleinen Mengen als Verzweiger neben anderen bifunktionellen Monomeren und Endgruppen eingesetzt.

Die schwedische Firma Perstorp AB hat in Zusammenarbeit mit der Gruppe von A. Hult vom Royal Institute of Technology in Stockholm Mitte der 90er Jahre eine Reihe von hyperbranched Polyestern auf der Basis von 2,2-Dimethylolpropionsäure (engl. Abkürzung DMPA) oder 2,2-Dimethylolbuttersäure entwickelt⁴⁸⁾ und vertreibt sie unter dem Markennamen Boltorn®. Dabei werden verschiedene Polyole als Starter eingesetzt, hauptsächlich Di(trimethylolpropan) (Abb. 21).

Dabei ist das Molekulargewicht des Polyesters dem Verhältnis DMPA/Starter direkt proportional und kann über dieses gesteuert werden. Eine Vernetzung findet sogar bei sehr hohen Umsätzen nicht statt, wie das von anderen AB_x-Monomeren her bekannt ist. Dies liegt daran, dass innerhalb einer wachsenden Polymerkette zu jedem Zeitpunkt der Polykondensation nur eine funktionelle Gruppe A vorhanden ist. Die Molekulargewichtsverteilung liegt in den meisten Fällen zwischen 1 und 2.

Die hohe Funktionalität des Polyesters erlaubt eine weitere Endgruppenmodifizierung. In den Jahren nach der Entwicklung des Präpolyesters vom Boltorn®-Typ sind alle gängigen Harz-Typen auf dessen Basis synthetisiert und patentiert worden⁵⁰⁾, darunter auch ungesättigte Polyesterharze. Dazu wird das Präpolyester mit Acryl-, Malein-, Fumar- oder Crotonsäure modifiziert^{49,50)}.

Die Herstellung von DMPA erfolgt über die Aldoladdition von Formaldehyd an Propionaldehyd im Basischen. Wird der pH-Wert durch Zugabe einer Base weiter erhöht, disproportioniert 2,2-Dimethylolpropionaldehyd mit Formaldehyd zu Trimethylolethan

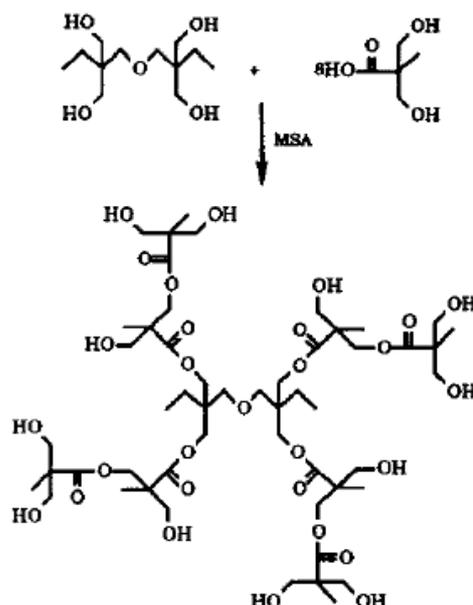


Abbildung 21: Synthese eines hyperbranched Polyesters nach Hult et al.⁴⁹⁾
(MSA=Methylsulfonische Säure)

und Ameisensäure (Cannizzaro-Reaktion). Wird die Reaktion nach der Aldoladdition durch die Absenkung des pH-Werts abgebrochen, kann die Aldehydgruppe selektiv z. B. mit Wasserstoffperoxid zur Carboxylgruppe oxidiert werden. Es ist allerdings schwierig, den ersten Schritt so abubrechen, dass 2,2-Dimethylolpropionaldehyd in einer hohen Ausbeute entsteht. Außerdem darf die Reaktionstemperatur bei der anschließenden Oxidation nicht zu hoch sein, weil ansonsten bereits in dieser Phase Oligoester entstehen würden. Deshalb ist die Synthese von DMPA aufwendig und das Produkt daher relativ teuer.

Ein hyperbranched Polyester vom Boltorn®-Typ besitzt keine ungesättigten Komponenten, bei einer anschließenden Modifizierung mit ungesättigten Säuren erhält man ein Harz, in dem zumindest bei niedrigen Molekulargewichten die vernetzbaren Gruppen ausschließlich an der Peripherie der Polyester-moleküle liegen. Das Verhältnis von freien Hydroxygruppen zur Anzahl der Wiederholungseinheiten nähert sich zu höheren Molekulargewichten hin asymptotisch dem Wert 1, so dass die Anzahl der Doppelbindungen bezogen auf die Molekülmasse (im Folgenden Doppelbindungs-dichte genannt) im nachträglich modifizierten Polyester mit steigendem Molekulargewicht abnimmt. Diesen Nachteil könnte man umgehen, indem man ungesättigte Monomere verwenden würde. Kommerziell verwendete AB_x -Monomere zur Polyesterherstellung mit einer vernetzbaren und hoch reaktiven Doppelbindung sind allerdings nicht bekannt. Der

Einsatz von Monomerpaaaren (z. B. A_2+B_3) wäre zumindest aus wirtschaftlicher Sicht ein wesentlicher einfacherer Ansatz.

3.2.2 Warum hyperbranched Polyester?

Wahl einer geeigneten Monomerkombination

In der Einleitung wurden bereits die Nachteile der MF-Harze ausführlich diskutiert. Viele dieser Nachteile könnten über die Steigerung des mittleren Molekulargewichts des Grundharzes beseitigt werden. Die Gelierzeiten sind bei hochmolekularen Polymeren kürzer, weil zur Bildung eines dreidimensionalen Netzwerks weniger Vernetzungsstellen notwendig sind, als bei Oligomeren. Die Verkürzung der Gelierzeit würde wiederum zur Reduzierung der Abtropfverluste führen. Die Erhöhung des Molekulargewichts bringt oft eine Verbesserung der mechanischen, thermischen und elektroisolierenden Eigenschaften mit sich. Leider steigt die dynamische Viskosität von Schmelzen linearer Polymere ab einer kritischen gewichtsgemittelten Molmasse (M_c) sehr schnell an, so dass oft nur im Oligomerenbereich annehmbar niedrige Viskositäten zu beobachten sind. Hyperbranched Polymere haben diesen Nachteil nicht. Sie weisen einen annähernd linearen und somit moderaten Anstieg der Schmelzviskosität selbst bei sehr hohen Molekulargewichten (s. Einleitung).

Hyperbranched Polymere bieten aufgrund ihrer hohen Funktionalität einen großen Spielraum für polymeranaloge Umsetzung. Über die Einführung von Endgruppen kann zusätzlich Einfluss auf die Reaktivität, auf die Viskosität und andere Eigenschaften genommen werden. All diese Argumente sprachen dafür, hyperbranched Polyester auf ihre Eignung als MF-Harze hin zu untersuchen. Nun musste dafür ein geeignetes System gefunden werden.

Es gibt eine Reihe von kommerziell genutzten Polyolen und multifunktionellen Carbonsäuren. Folgende Anforderung sollten die Monomere erfüllen:

- eine vernetzbare und hoch reaktive Doppelbindung sollte in mindestens einem Monomer vorhanden sein,
- da für die industrielle Anwendung nur Polykondensation in der Schmelze in Frage kommt, sollten alle Monomere niedrig schmelzend sein,
- um einen möglichst perfekten Verzweigungsgrad zu erreichen, sollten alle funktionellen Gruppen gleiche Reaktivität besitzen,
- geringer Preis und gute Verfügbarkeit.

Lusic et al. berichten von hyperbranched Polymeren aus Fumarsäure bzw. Diethylfumarat und Trimethylolpropan⁵¹). Fumarsäure hat allerdings einen sehr hohen Schmelzpunkt (287°C, Sublimation ab 290°C) und kann nicht in der Schmelze ohne Katalysator in einem annehmbaren Zeitraum polykondensiert werden. Diethylfumarat ist wesentlich teurer als MSA und Fumarsäure, außerdem müssen bei dessen Einsatz Umesterungskatalysatoren verwendet und Ethanol aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Trotzdem sind hyperbranched Polyester aus dem Monomerpaar MSA/TMP sind bis jetzt, soweit mir bekannt, nicht eingehend untersucht worden.

Ein Monomerpaar, das alle o. g. Bedingungen erfüllt, ist z. B. Maleinsäureanhydrid (MSA) / Trimethylolpropan (TMP). Beide Verbindungen werden bereits in vielen anderen UP-Harzen verwendet und sind kostengünstig. Die Reaktivität der elektronenarmen Doppelbindung vom MSA ist sehr hoch, die Schmelzpunkte beider Substanzen liegen sehr niedrig und nah beieinander (52°-55°C MSA und 56°-60°C TMP), was eine Reaktion bereits bei relativ niedrigen Temperaturen ermöglicht. Alle drei Hydroxygruppen im Trimethylolpropan sind primär und chemisch absolut gleichwertig, was z. B. bei Glycerin nicht der Fall ist.

3.2.3 Synthese und Charakterisierung von hyperbranched Polyestern aus Maleinsäureanhydrid und Trimethylolpropan

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zahlreiche stark verzweigte Polyester auf der Basis von MSA und TMP synthetisiert. Alle Polykondensationen wurden in der Schmelze bei 180°C durchgeführt. Eine hohe Polykondensationstemperatur ist besonders bei höheren Umsätzen, wenn die Viskosität der Schmelze ansteigt, zur Verkürzung der Reaktionszeit wichtig. Es wurde kein Katalysator verwendet, das bei der Reaktion entstehende Wasser wurde mit Toluol als Schlepptmittel azeotrop aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Um eine Vernetzung über die radikalische Polymerisation der Maleat-Doppelbindung auszuschließen, wurde 1%_{Masse} einer 1%igen Lösung von Hydrochinon in Dimethylphthalat zugegeben.

Der erste Reaktionsschritt ist die Acylierung einer Hydroxygruppe des TMP unter Ringöffnung von MSA. Die Reaktion setzt unmittelbar nach dem Schmelzen der beiden Monomere ein und ist stark exotherm. Anschließend findet bei höheren Temperaturen die direkte thermische Veresterung der im ersten Schritt entstandenen Carboxylgruppen mit den restlichen Hydroxygruppen des TMP statt. Die Polykondensation wurde zuerst nur im

Monomerverhältnis von 1:1 durchgeführt, so dass theoretisch pro Wiederholungseinheit eine Hydroxygruppe unverestert blieb (Abb. 22). Beim Produkt handelt es sich

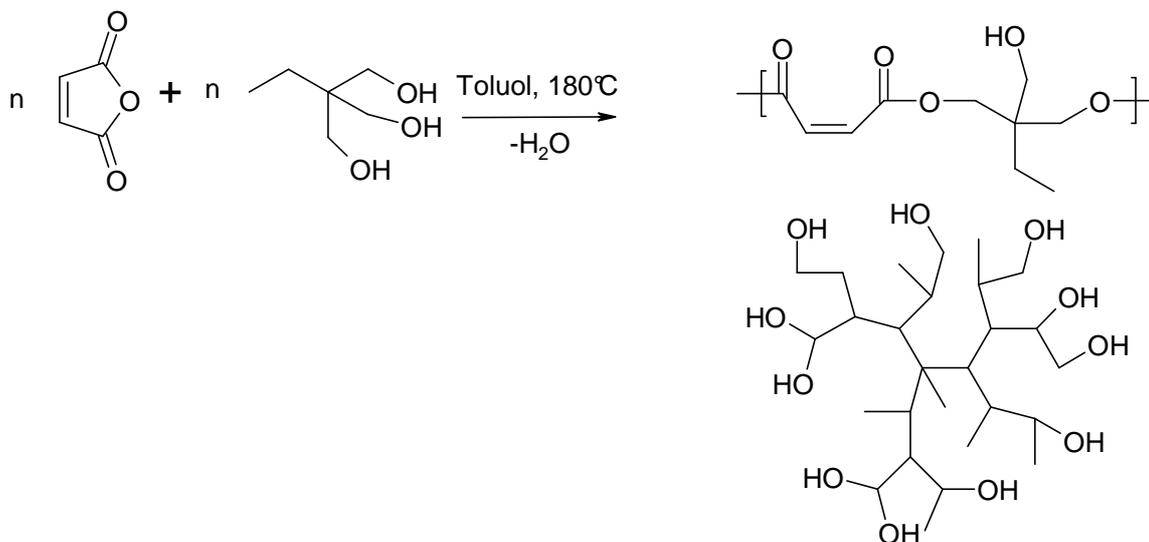


Abbildung 22: Darstellung eines hyperbranched ungesättigten Polyesters durch direkte Veresterung von Maleinsäureanhydrid und Trimethylolpropan

um ein amorphes, bei RT festes Polymer, das in Wasser quillt, in Aceton, Dioxan und THF löslich und in Chloroform, Dichlormethan und Toluol dagegen unlöslich ist. Danach wurden die Polykondensationsparameter untersucht. Mit Hilfe von ¹H-NMR wurden Zeit-Umsatz-Kurven bei drei verschiedenen Temperaturen (180°, 200° und 220°C) bestimmt. In Abb. 23 ist ein ¹H-NMR-Spektrum eines MSA/TMP-Polyesters zu sehen. Anhand des Verhältnisses der Integralflächen der Signale C (zur OH-Gruppe benachbarte Methylenprotonen von TMP) und D (zur Estergruppe benachbarte Methylenprotonen von TMP) kann der Umsatz zum jeweiligen Zeitpunkt der Polykondensation bestimmt werden. In allen drei Fällen lag der Gelpunkt der Polykondensation bei 91-92% Umsatz. In Abb. 24 sind Zeit-Umsatz-Kurven der Polykondensation von MSA und TMP dargestellt. Der Ursprung der Ordinate liegt bei 50%, weil die ersten 50% Umsatz nach einem anderen Mechanismus (Acylierung der OH-Gruppen) verlaufen. Die Form der Kurven weicht vom „klassischen“ Reaktionskinetik-Bild ab. Bei den meisten Polykondensationen beobachtet man einen sehr schnellen Umsatz in der Anfangsphase der Reaktion, wobei sich die Umsatzkurve bei höheren Umsätzen asymptotisch 100% nähert. In dem in Abb. 24 dargestellten Fall verkompliziert sich das System apparaturbedingt. Die Veresterung ist eine Gleichgewichtsreaktion. Die Lage des Gleichgewichts hängt stark davon ab, wie effektiv Wasser aus dem Reaktionsgemisch

entfernt wird. Mit steigender Reaktionstemperatur wurde der Wasserabscheider überhitzt und die Abtrennung von

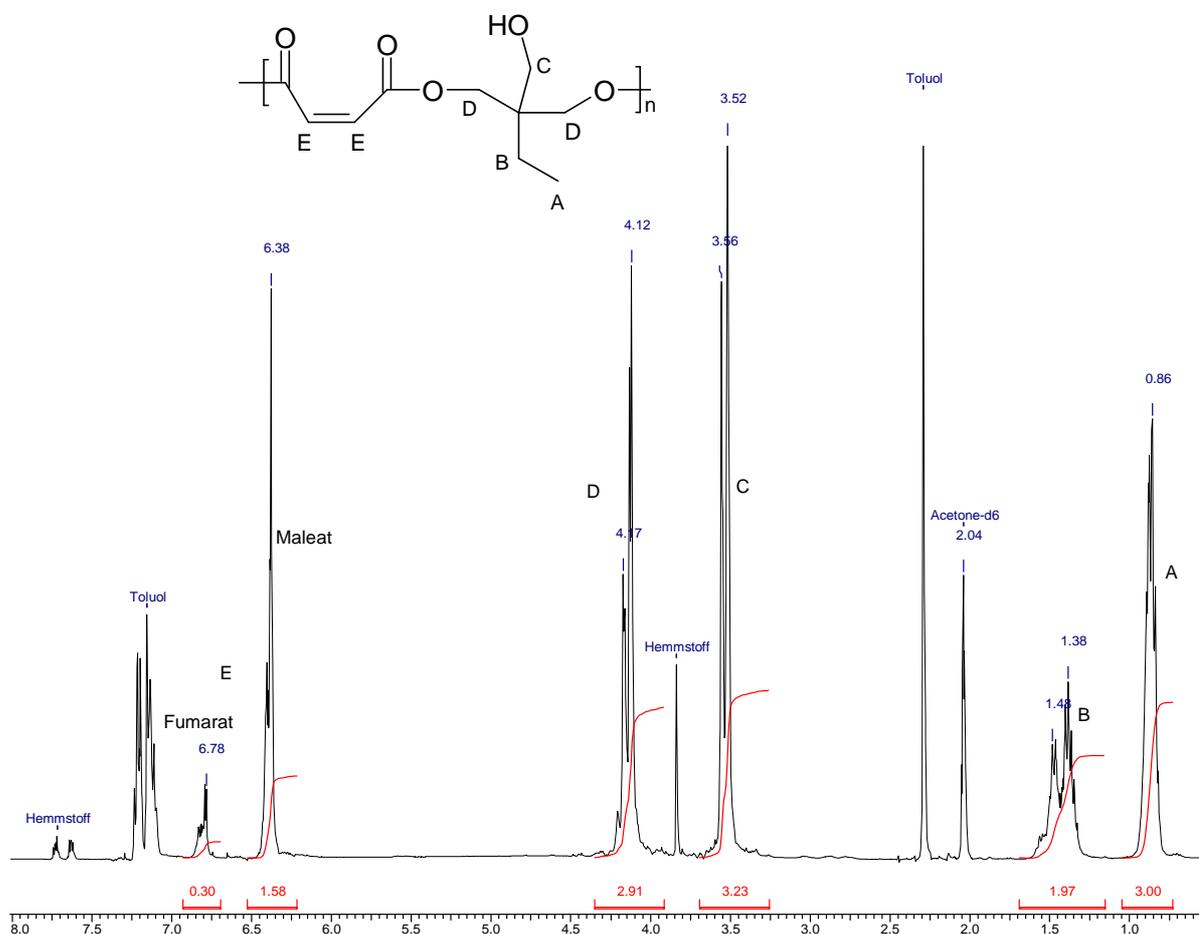


Abbildung 23: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines hyperbranched Polyesters aus MSA und TMP

Wasser funktioniert schlechter. Das Gleichgewicht wurde dadurch stärker auf die Seite der Edukte verschoben, als bei niedrigeren Temperaturen. Aus diesem Grund verläuft die Reaktion bis fast 80% Umsatz bei allen drei Temperaturen annähernd gleich schnell. Mit fortschreitender Polykondensation nimmt das mittlere Molekulargewicht des Produkts zu, was zum Anstieg der Schmelzviskosität führt. Die Viskosität der Polymerschmelze ist bei höheren Temperaturen niedriger, deshalb verläuft die Reaktion schneller. Ab etwa 80% Umsatz fällt der Beitrag der Schmelzviskosität zur Reaktionsgeschwindigkeit so stark ins Gewicht, dass die Zeit-Umsatz-Kurven sich trennen.

Die Auswertung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums wird durch die bereits in der Einleitung beschriebene Ordelt saturation erschwert. Durch die Anlagerung der Hydroxygruppe des TMP an die Maleat- bzw. Fumarat-Doppelbindung verschieben sich die Signale der betroffenen Protonen. Dies wird in Kap. 3.2.4 ausführlich besprochen. Bei der Bestimmung des Umsatzes wurde diese Nebenreaktion rechnerisch berücksichtigt.

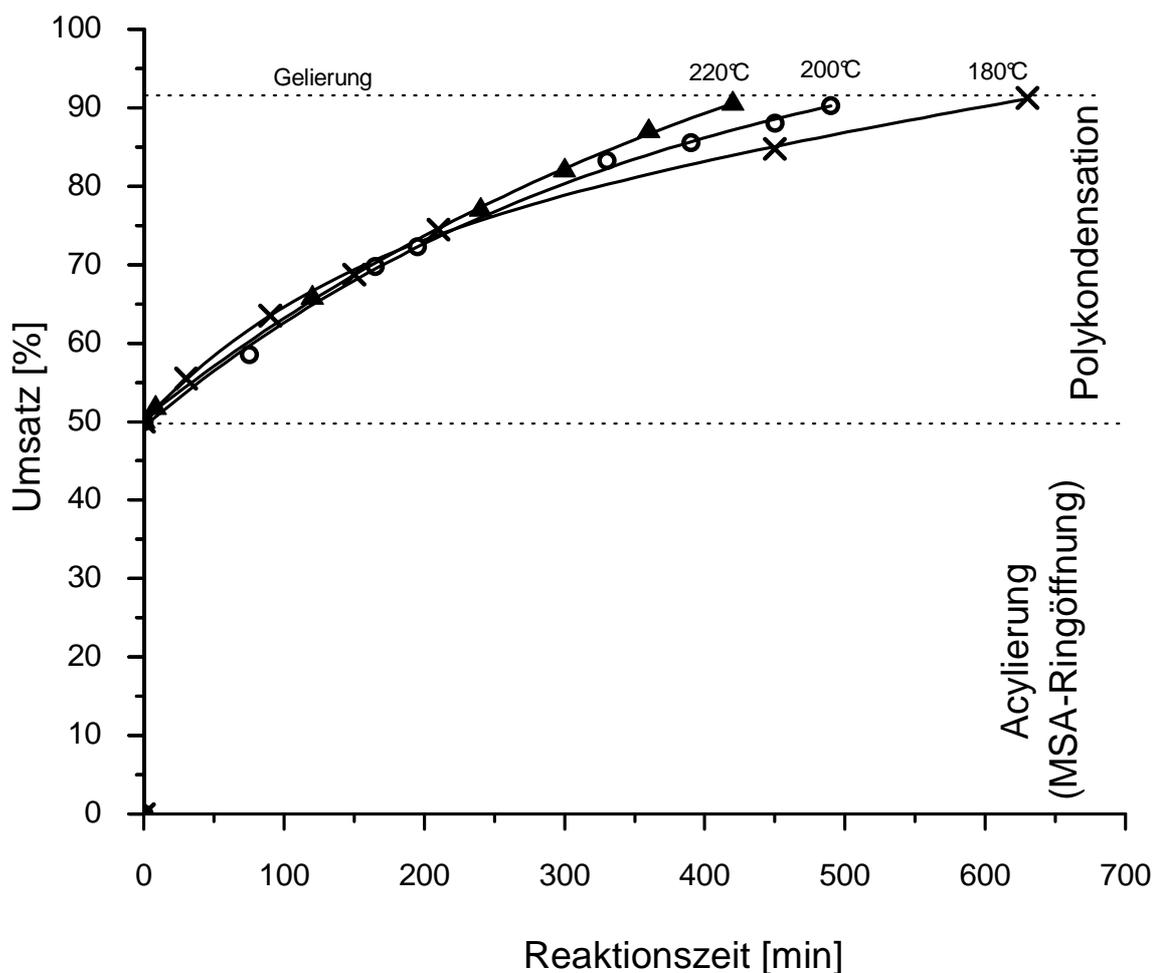


Abbildung 24: Zeit-Umsatz-Kurven der Polykondensation von MSA und TMP
(Ordelt-saturation-bereinigt, s. Kap. 3.2.4)

3.2.4 Nebenreaktionen: Isomerisierung Maleat/Fumarat und Ordelt saturation

Wie bei der Polykondensation von MSA und Diolen, finden auch bei der direkten thermischen Veresterung von MSA mit TMP Nebenreaktionen statt. Ab einer Reaktionstemperatur von ca. 100°C beginnen die Maleinsäureester bzw. -halbester zu den entsprechenden Fumarestern zu isomerisieren. In den vergangenen Jahrzehnten wurden

zahlreiche kinetische Untersuchungen zu diesem Thema durchgeführt^{14,15,16}), allerdings wurden dabei nur Diole eingesetzt. Das Monomerpaar MSA/TMP war auch in dieser Hinsicht bis jetzt unerforscht.

Der Mechanismus dieser Isomerisierung ist bereits seit mehreren Jahrzehnten weitgehend aufgeklärt¹⁵). Die C-C- π -Bindung wird zeitweise aufgelöst, wodurch freie Rotation um die C-C- σ -Bindung ermöglicht wird (Abb. 25). Die dafür notwendige Protonierung kann entweder autokatalytisch durch Malein- bzw. Fumarsäureprotonen oder durch eine andere im Reaktionsgemisch vorhandene Säure erfolgen.

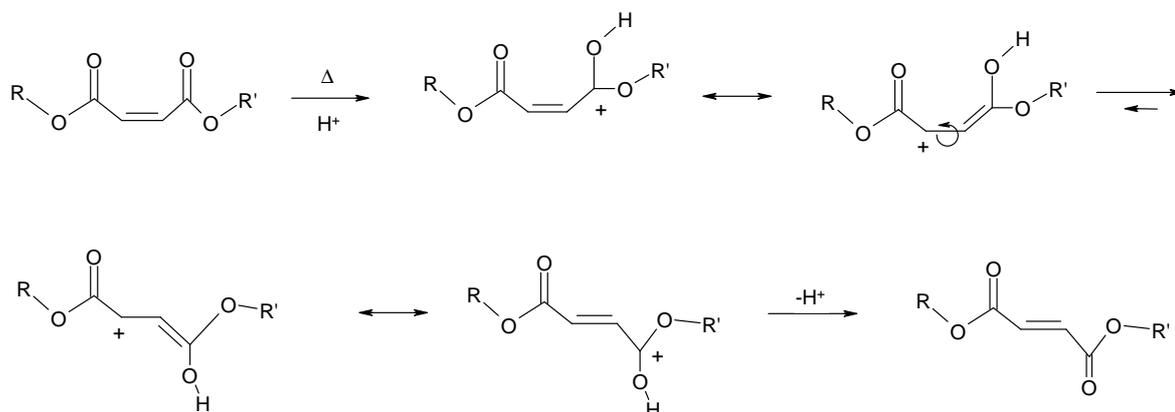


Abbildung 25: Mechanismus der Isomerisierung Maleat/Fumarat

Die Aktivierungsenergie für die Isomerisierungsreaktion wird mit 21 ± 4 kcal/mol (88 ± 17 kJ/mol) angegeben und ist abhängig vom eingesetzten Diol¹⁴). In Tab. 5 ist gezeigt, wie der Isomerisierungsgrad vom verwendeten Diol und der Polykondensationstemperatur abhängt¹⁷).

Tabelle 5: Isomerisierungstendenz von Maleat zu Fumarat in Abhängigkeit vom eingesetzten Diol und von der Polykondensationstemperatur nach Vancso Szmercsanyi et al.¹⁷ (direkte, nicht katalysierte Polykondensation von Maleinsäureanhydrid mit verschiedenen Diolen)

Diol	Isomerisierungsgrad in %				
	105°C	120°C	140°C	160°C	180°C
1,2-Dipropylenglycol	35	56	80	93	95
Ethylenglycol	0	8	41	59	65
Diethylenglycol	0	6	21	43	55
1,6-Hexandiol	0	0	13	27	35

Diole, bei denen die OH-Gruppen sehr nah bei einander liegen und die somit zu sterisch stärker gehinderten Polyestern führen (1,2-Dipropylenglycol oder Ethylenglycol), begünstigen die Isomerisierung zu Fumarat am stärksten. Beim Einsatz langkettiger α,ω -Dirole, wie dem 1,6-Hexandiol, entstehen dagegen Polyester, bei denen die C-C-Doppelbindungen weit voneinander entfernt sind. In diesem Fall ist der Zwang, in die sterisch und somit thermodynamisch günstigere *trans*-Konformation zu wechseln, schwächer ausgeprägt.

Über das Verhältnis der Integralfächen der $^1\text{H-NMR}$ -Signale bei 6,38 ppm (Olefin-Protonen der Maleinsäureester) und 6,78 ppm (Olefin-Protonen der Fumarsäureester) wurde der Isomerisierungsgrad zu verschiedenen Zeitpunkten der Polykondensation bestimmt. Die in Abb. 26 dargestellten Kurven zeigen, dass die Isomerisierung erwartungsgemäß bei höheren Reaktionstemperaturen schneller abläuft. Bei der Polykondensation mit TMP neigen die Maleinsäureester deutlich weniger zur *cis-trans*-Isomerisierung, als mit den meisten Diolen (vgl. Tab. 5). Die Isomerisierungstendenz ist größenordnungsmäßig mit der von 1,6-Hexandiol vergleichbar.

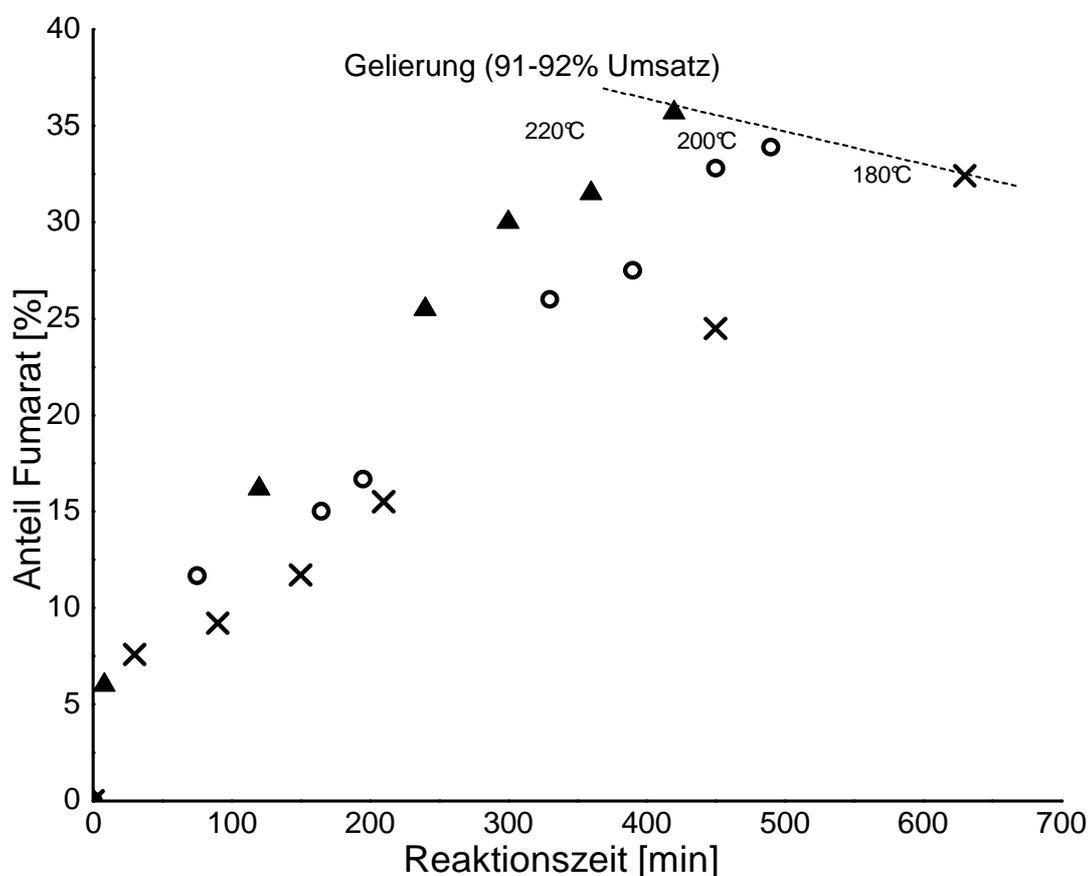


Abbildung 26: *cis-trans*-Isomerisierung bei der Polykondensation von MSA und TMP

Das Ergebnis ist insofern erstaunlich, dass man im Falle von TMP aufgrund der kompakteren Molekülstruktur eine wesentlich größere sterische Hinderung der Estergruppen im Polymer erwarten würde. Möglicherweise ist die sterische Hinderung in diesem Fall so groß, dass der Energiegewinn durch die Isomerisierung zu Fumarat nicht so groß ist, wie im Falle der in Tab. 5 dargestellten Diole.

Während der Polykondensation bei hohen Temperaturen findet die Ordeltsaturation an Maleat- und Fumarat-Doppelbindungen statt. Je nach Reaktionstemperatur liegt der Verlust an Doppelbindungen zwischen 10 und 15%. Er kann anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des entstandenen Polyesters bestimmt werden. Vor dem Polykondensationschritt sind die Doppelbindungen noch vollständig erhalten. Dies kann man anhand des Integrals vom Signal E (Olefin-Protonen der Maleinsäure) in Abb. 27 erkennen. Die Summe der Methylenprotonen (C+D) in TMP (6) entspricht dem molaren Verhältnis der Monomere. Mit fortschreitender Reaktion addieren sich OH-Gruppen des TMP an die Doppelbindung. Ein Teil der vormals olefinischen Protonen (6,3-6,8 ppm) verschiebt sich dadurch um ca. 2,5 ppm in Richtung Hochfeld. Leider überlagern sich die Signale der Protonen E' und E'' (Abb. 28) mit den Signalen der der Methylenprotonen C und D.

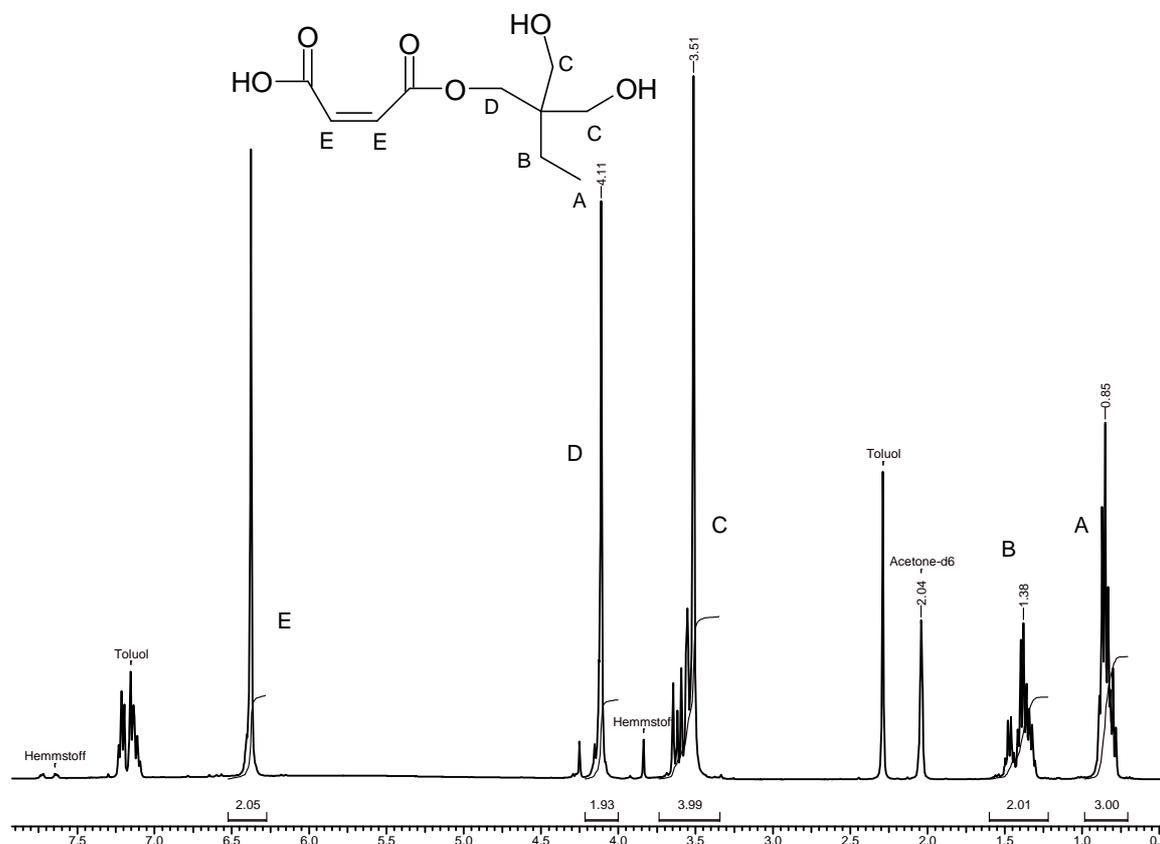


Abbildung 27: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsgemisches MSA/TMI:1 unmittelbar nach dem Acylierungsschritt (Ringöffnung von MSA)

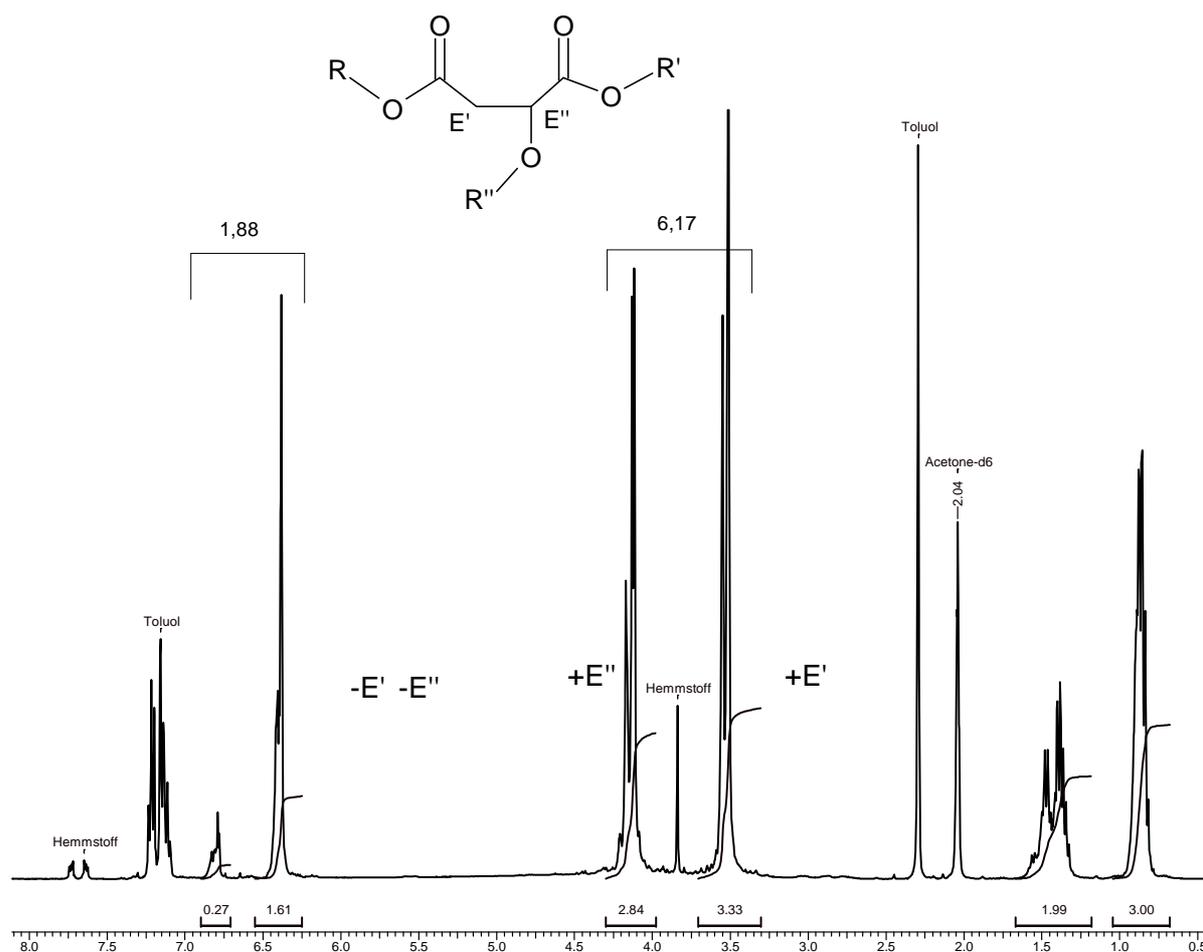


Abbildung 28: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsgemisches MSA/TMP 1:1 nach 3h Polykondensation bei 180°C

Die Zunahme der Summe von Integralwerten der Peaks C und D entspricht immer in etwa der Abnahme der Integralwerte der Olefin-Protonen E. Bei über 30 durchgeführten Versuchen lag dieser Wert stets zwischen 10 und 15%. Eine direkte Identifizierung der neuen Signale E' und E'' ist aufgrund der Überlagerung leider nicht möglich. Als Modellverbindung kann beispielsweise die 2-Ethoxybernsteinsäure (Abb. 29) dienen. Argade et al. haben diese Verbindung isoliert und mittels $^1\text{H-NMR}$ in Aceton-d6 charakterisiert⁵²⁾.

Die Lage der Peaks von entsprechenden Protonen (in Abb. 29 fett unterlegt) geben sie wie folgt an: ...3.40–3.60 (m, 1 H), 3.65–3.85 (m, 1 H), 4.27 (dd, $J = 8, 4$ Hz, 1 H). Dies ist der ppm-Bereich, in dem die Signale der Methylenprotonen von TMP auftreten.

Die Anwesenheit von Orelt-Addukten konnte außerdem mittels MALDI-TOF-MS direkt nachgewiesen werden. In Abb. 30 und 31 ist das Massenspektrum des MSA-TMP-Polyesters nach 3 h Polykondensation bei 180°C gezeigt.

Erwartungsgemäß dominieren Signale der OH-terminierten linearen Oligo- und Polyestermoleküle (La). Außerdem sind OH/COOH-terminierte Spezies (Lab) und einfache Zyklen (C) zu beobachten.

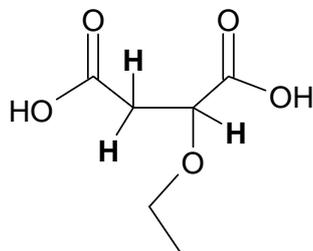


Abbildung 29: 2-Ethoxybernsteinsäure, eine Modellverbindung für Ordelt saturation am ungesättigten Polyester

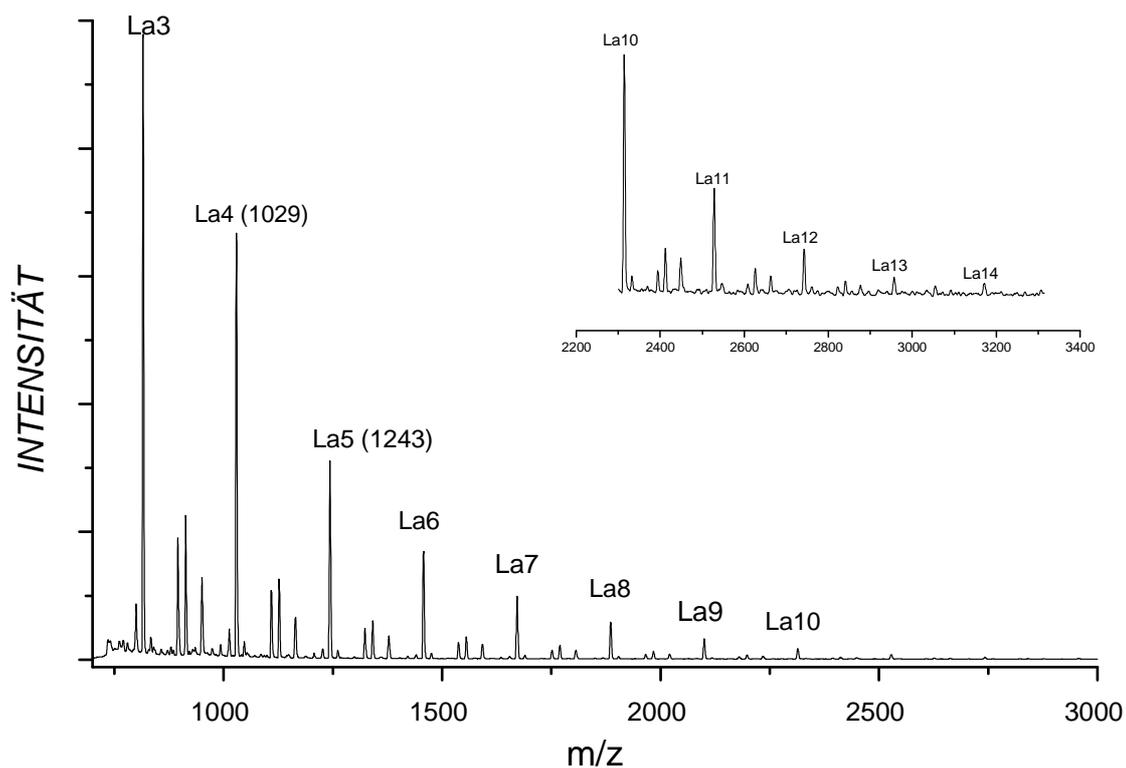


Abbildung 30: MALDI-TOF-Massenspektrum eines MSA/TMP (1:1)-Polyesters nach 3 h Polykondensation bei 180°C (Übersicht).

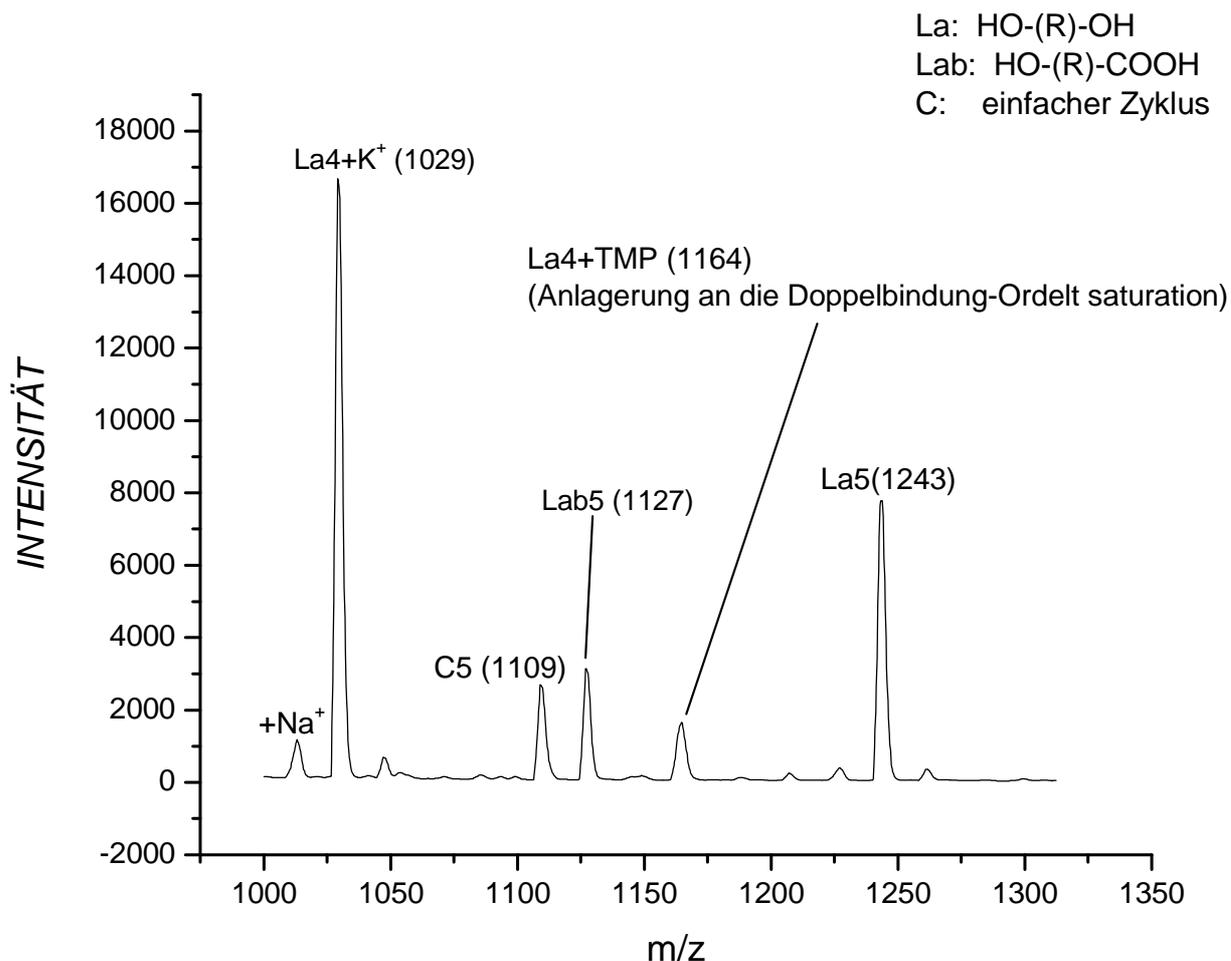


Abbildung 31: MALDI-TOF-Massenspektrum eines MSA/TMP (1:1)-Polyesters nach 3 h Polykondensation bei 180°C (Ausschnitt)

Der Peak bei 1164 Da entspricht einem OH-terminierten Oligoester mit 4 Wiederholungseinheiten und einem über Ordelt saturation angelagerten TMP-Molekül. Leider ist MALDI-TOF-MS keine Quantitativmethode, deshalb ist anhand des Massenspektrums nur eine Identifizierung der im Polymer vorhandenen Spezies möglich.

Zusammenfassung

In zahlreichen Polykondensationsversuchen von Maleinsäureanhydrid und Trimethylolpropan im molaren Verhältnis 1:1 (entspricht dem funktionellen Verhältnis von 2:3) wurde das System ausführlich charakterisiert. Der Gelpunkt der Reaktion wurde genau ermittelt (91-92% Umsatz). Es wurde gezeigt, dass die *cis-trans*-Isomerisierungstendenz bei diesem Monomerpaar zwar erwartungsgemäß

temperaturabhängig ist, jedoch bei Weitem nicht so stark ausgeprägt ist, wie bei der Polykondensation von MSA mit vielen kommerziell verwendeten Diolen. Der höchste Isomerisierungsgrad wurde bei der Polykondensation bei 220°C beobachtet und lag bei ca. 35%. Während der gesamten Reaktionsdauer gehen etwa 10 bis 15% der Maleat/Fumarat-Doppelbindungen durch die Ordel saturation verloren. Bricht man die Polykondensation vor Erreichen des Gelpunkts ab, erhält man einen hyperbranched ungesättigten Polyester mit zahlreichen Hydroxygruppen. Durch ihre nachträgliche Veresterung sollen die Eigenschaften des Präpolyesters nun so verändert werden, dass das Material sich als MF-Harz eignet.

3.3 Vom hyperbranched Polyester zum MF-Harz

Wie kann man einen bei RT festen hyperbranched Polyester chemisch so modifizieren, dass ein Harz mit einer möglich niedrigen Viskosität und guten thermischen Eigenschaften entsteht? Dies war die erste Frage, die sich stellte, nachdem hyperbranched Polyester auf der Basis von MSA erfolgreich synthetisiert worden waren. Die einfachste Möglichkeit ist eine direkte Veresterung der OH-Gruppen im Polyester mit einer Carbonsäure (Abb. 32). Die Auswahl an zur Verfügung stehenden Säuren ist groß, so dass die Eigenschaften des Produkts in einem sehr breiten Spektrum variiert werden können.

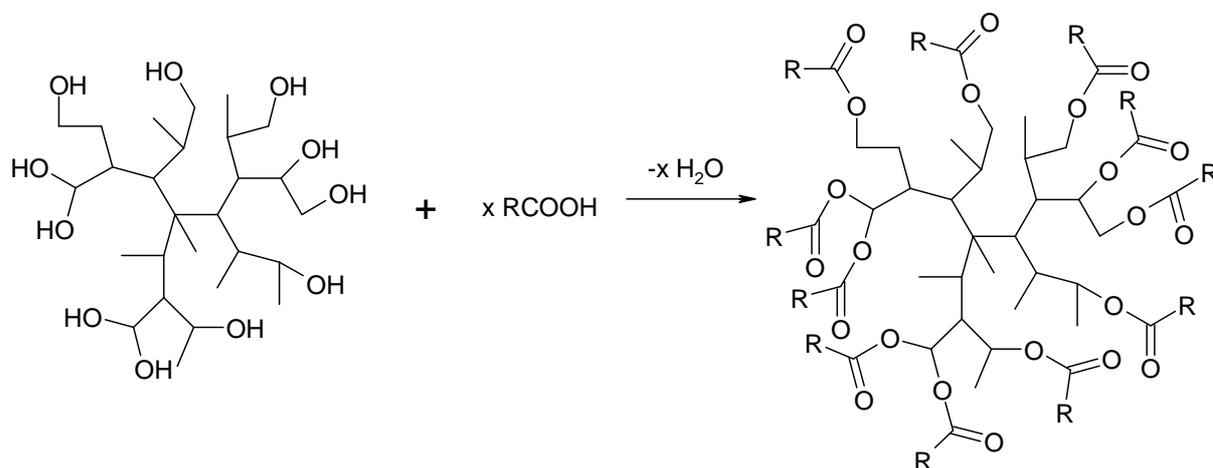


Abbildung 32: Schematische Darstellung der Modifizierung eines OH-terminierten hyperbranched Polyesters mit einer Carbonsäure

3.3.1 Fettsäuremodifizierte ungesättigte hyperbranched Polyester

Der Einsatz von Fettsäuren in Harzen⁵³⁻⁵⁶⁾ (vor allem in Alkydharzen) gehört seit mehreren Jahrzehnten zum Stand der Technik. Es ist bekannt, dass die Verwendung von Fettsäuren die Viskosität des Harzes reduziert werden kann. Hult et al. haben untersucht, wie sich die Veresterung der OH-Gruppen in einem hyperbranched Polyester vom Boltorn®-Typ auf die Materialeigenschaften auswirkt⁵⁷⁾. Sie haben Chloride von gesättigten aliphatischen Carbonsäuren (Kettenlänge C3-C16) mit dem Polyester umgesetzt und festgestellt, dass die Glasübergangstemperatur von ca. 30°C beim OH-terminierten Polyester auf unter 0°C beim alkylterminierten herabgesetzt werden kann. Allerdings neigen fettsäuremodifizierte Polyester (C12-C16) zur Kristallisation.

Die Kristallisation könnte jedoch vermieden werden, wenn man statt einer gesättigten eine ungesättigte Fettsäure einsetzen würde, z. B. Ölsäure (*cis*-9-Octadecensäure). Der Effekt ist aus der Natur bekannt: durch den „Knick“ in der Alkylkette (Doppelbindung in *cis*-Konformation) wird die Kristallisation von ungesättigten Fetten (Ölen) verhindert, gesättigte Fette sind dagegen teilkristallin und daher bei RT fest. Außerdem würde die Fettsäure-Doppelbindung eine zusätzliche vernetzbare Gruppe liefern. Die Ölsäure wird in großen Mengen durch Verseifung von natürlichen Ölen (z. B. Rapsöl oder Olivenöl) gewonnen und ist daher kostengünstig. Bei der technisch verwendeten Ölsäure handelt es sich um Fettsäuregemische. Neben 80-90% Ölsäure sind mehrfach ungesättigte (z.B. Linolsäure, Linolensäure) und in kleineren Mengen gesättigte Fettsäuren (z.B. Palmitinsäure) enthalten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst getestet, ob sich Ölsäure als Modifikator für hyperbranched Polyester eignet. Dazu wurde ein OH-terminierter Polyester aus MSA und TMP (1:1) mit einer (zu den beiden Komponenten) äquimolaren Menge Ölsäure thermisch bei 180°C umgesetzt (Abb. 33).

Es wurde ein gelbes, bei RT flüssiges Harz erhalten, das mit 2%_{Masse} Härter K2 (*tert*-Butylperbenzoat:Dimethylphthalat 50:50) radikalisch vernetzbar und rissarm oder rissfrei härtbar war. Leider endeten die Polykondensationen mit anschließender Modifizierung mit Ölsäure oft in Vernetzung, wenn die Reaktion nicht rechtzeitig abgebrochen wurde. Hohe Umsätze waren nicht möglich, weil die Polykondensation des hyperbranched Polyesters neben der Veresterung der OH-Gruppen mit Ölsäure natürlich weiterlief. Bei Überschreitung des Gelpunkts gelierten die Harze. Da eine solche Reaktionsführung gerade im industriellen Maßstab sehr riskant ist, musste nach

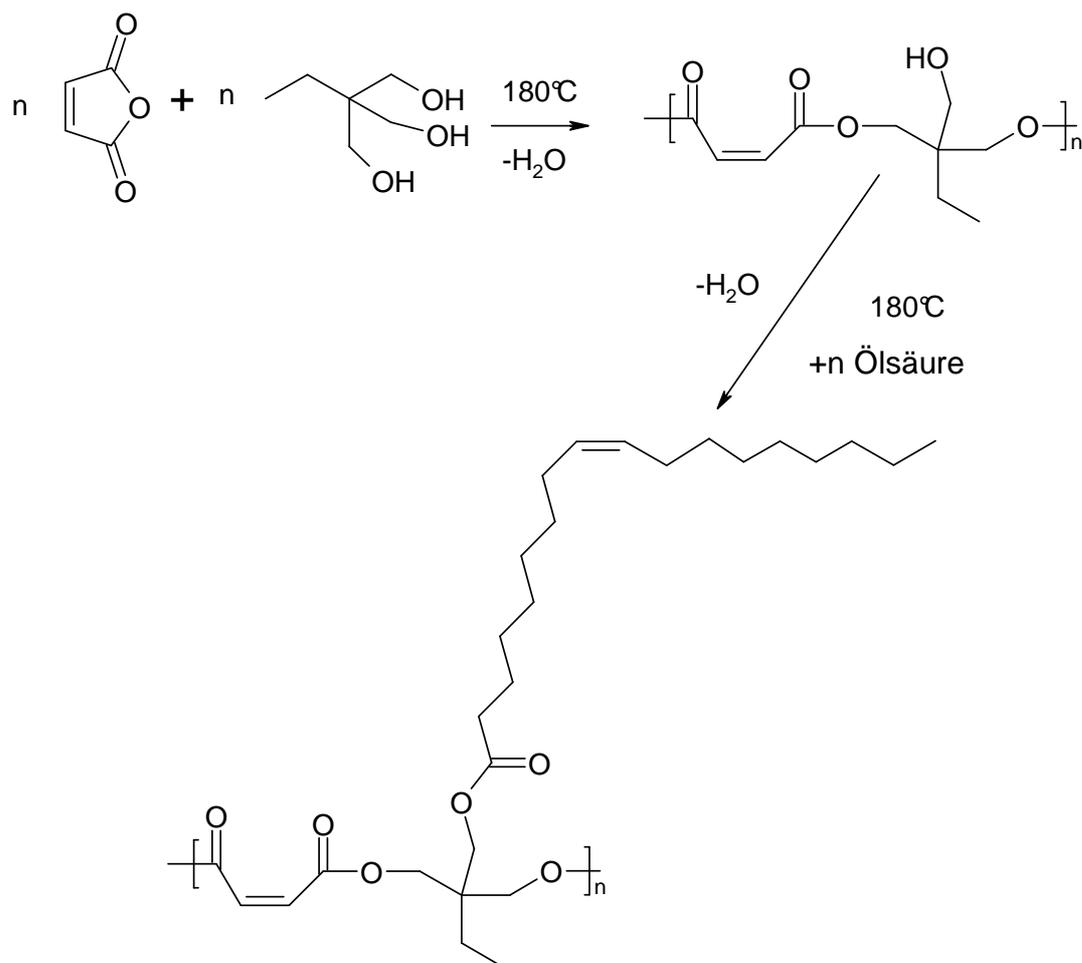


Abbildung 33: Modifizierung eines hyperbranched Polyesters aus MSA und TMP mit Ölsäure

Wegen gesucht werden, die Gelierung während der Polykondensation und der Modifizierung des Polyesters vollständig auszuschließen.

Ein möglicher Ansatz ist die Verwendung eines monofunktionellen Stoppers, in diesem Fall eines Fettalkohols. Der Stopper dient als Kettenabbrucher bei der Polykondensation. Der Siedepunkt dieses Alkohols sollte zwischen 150° und 200°C liegen, damit es leicht aus dem Reaktionsgemisch herausdestilliert werden kann. Der Einsatz von 1-Hexanol (Siedepunkt: 155° - 157°C) hat sich dabei als praktisch erwiesen. Durch den Einsatz von 1-Hexanol konnte die Gelierung auch bei Umsätzen nahe 100% verhindert werden. 1-Hexanol wurde im Überschuss (bezogen auf die im Reaktionsgemisch noch vorhandenen Säuregruppen) zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Rest-Hexanol aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert.

Über den Zeitpunkt der Zugabe des Stoppers konnte das mittlere Molekulargewicht und die daraus resultierenden Eigenschaften des Harzes beeinflusst werden. Es wurden vier Polyester nach dem in Abb. 34 dargestellten Reaktionsschema synthetisiert, wobei 1-Hexanol zu unterschiedlichen Zeitpunkt der Polykondensation zugegeben wurde.

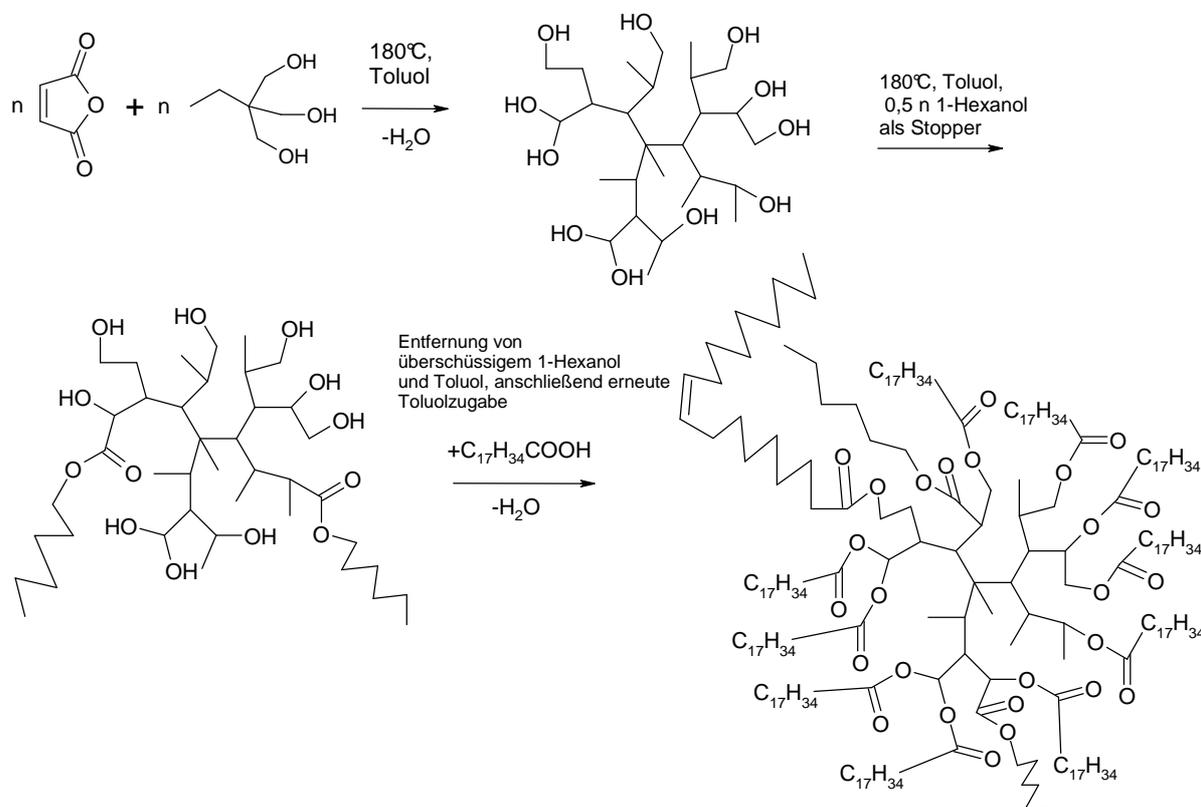


Abbildung 34: Darstellung eines stark verzweigten, fettsäuremodifizierten UP-Harzes unter Verwendung von 1-Hexanol als Stopper

Die GPC-Daten und die Eigenschaften der Harze sind in Tab. 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: GPC-Daten und Eigenschaften von hyperbranched UP-Harzen in Abhängigkeit vom Zeitpunkt der Stopper-Zugabe

Zugabe von <i>n</i> -Hexanol nach	Mp	Mn	Mw	PD	$\eta_{\text{dyn.}}$ [Pa·s] bei 23°C	Gelierungszeit [min], 2% _{Gew.} K2
3 h	1590	3317	12348	3,72	4,4	25,03
4,5 h	1620	3519	15971	4,54	6,6	20,55
6 h	1590	3778	19892	5,27	8,1	18,33
7,5 h	1590	3876	23612	6,09	9,2	15,35

In Abb. 35 sind die GPC-Kurven der vier Polyester gezeigt. Die Zusammensetzung des Endprodukts variiert nur im Bereich der hochmolekularen Anteile. Mit steigender

Reaktionszeit ohne Zugabe von Stopper nimmt die gewichtsgemittelte Molmasse M_w zu und die Polydispersität wird breiter (Tab. 6).

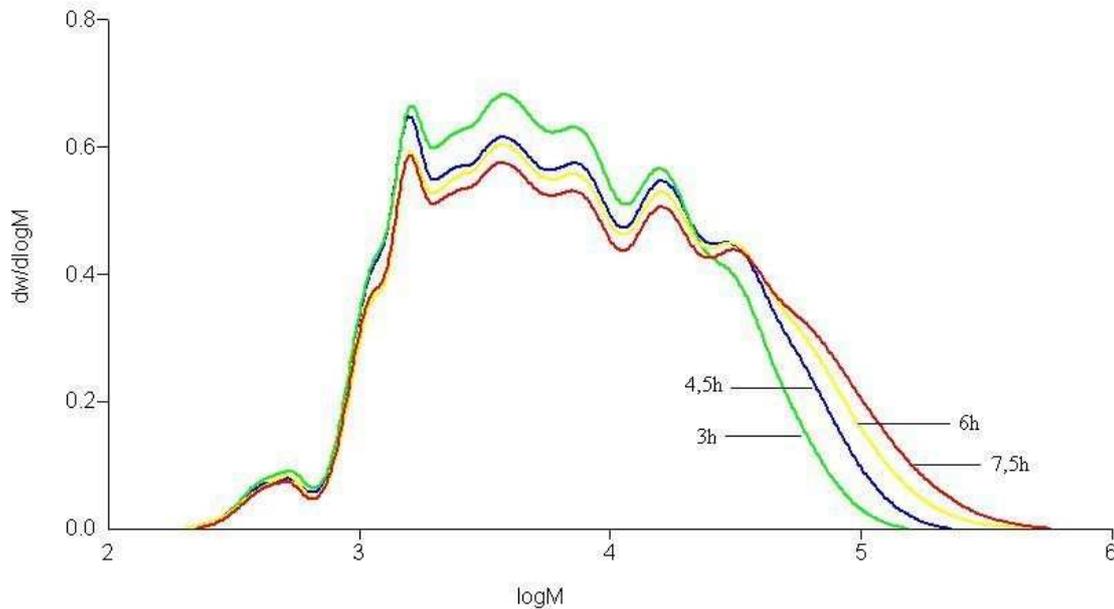


Abbildung 35: GP-Chromatogramme von vier UP-Harzen:
Einfluss des Zeitpunkts der Stopper-Zugabe

Die logarithmische Auftragung des zahlenmittleren Molkulargewichts M_w (Abb. 36) ermöglicht die Aufstellung der Mark-Houwink-Gleichung für das vorliegende Polymer.

$$\eta_0 = KM^a \text{ (Mark-Houwink-Gleichung)}$$

$$\log \eta_0 = a \log M + \log K \text{ (logarithmierte Form der Mark-Houwink-Gleichung)}$$

Durch den linearen Fit wurde folgende Geradengleichung erhalten:

$$y = 1,133x - 3,97.$$

Die Mark-Houwink-Gleichung für den vorliegenden hyperbranched Polyester lautet somit:

$$\eta_0 = 1,07 \cdot 10^{-4} M^{1,133}.$$

Die minimalen Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der Polyester fallen hierbei nicht stark ins Gewicht und könne vernachlässigt werden.

Der Wert der systemspezifischen Konstanten K ist mit anderen Polymeren nicht vergleichbar. Für den Exponenten α wurde, wie in der Einleitung bereits erwähnt, für hyperbranched Polymere anderer Klassen (z. B. Polystyrol, aromatisch-aliphatische Polyether) der Wert 1,1 ermittelt. Das Ergebnis korreliert mit früheren Ergebnissen anderer Forschungsgruppen sehr gut. Anhand von aliphatischen endgruppenmodifizierten hyperbranched Polyestern konnte nun die Aussage bestätigt werden, dass die Schmelzviskosität der hyperbranched Polymere sogar bei sehr hohen Molekulargewichten annähernd linear ansteigt. Diesen Vorteil von hyperbranched Polymeren gegenüber den linearen kann man anhand eines Zahlenbeispiels verdeutlichen.

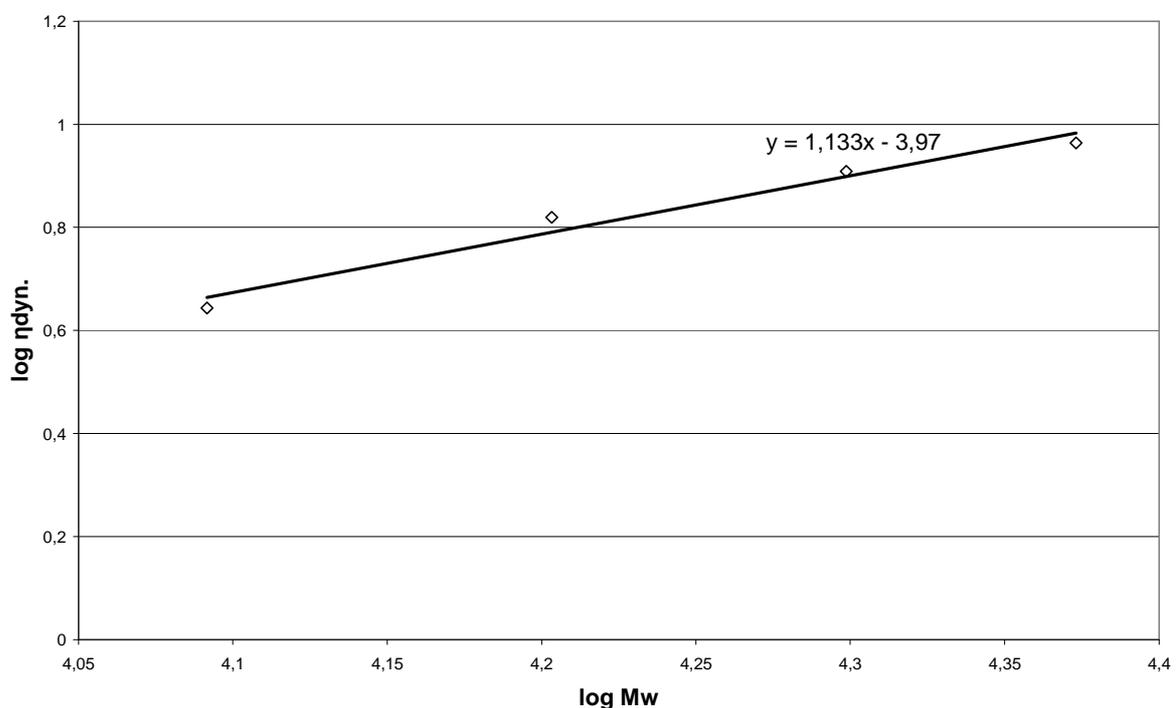


Abbildung 36: Doppelt-logarithmische Auftragung des zahlenmittleren Molekulargewichts gegen die dynamische Viskosität bei 23°C beim hyperbranched Polyester auf der Basis von MSA, TMP, 1-Hexanol und Ölsäure entsprechend Tab. 6

Nimmt man an, dass bei linearen Polymeren über dem kritischen zahlenmittleren Molekulargewicht M_c $\alpha=3,4$ ist, wäre die dynamische Viskosität bei einem M_w von 23600 Da (entspricht dem Polyester mit dem höchsten Molekulargicht aus Tab. 6) etwa bei $7,89 \cdot 10^{10}$ Pa·s liegen. Im Falle vom hyperbranched Polyester wurde ein Wert von 9,2 Pa·s ermittelt also ca. um den Faktor 10^{10} geringer.

In Abb. 37 ist die Abhängigkeit der Gelierzeit (120°C, 2%_{Masse} Härter K2) von M_w dargestellt. Die Schmelzviskosität nimmt zwar – wie zuvor gezeigt – mit steigendem Molekulargewicht zu. Die zunehmende mittlere Kettenlänge überkompensiert jedoch die abnehmende Molekülbeweglichkeit deutlich: die Anzahl der Vernetzungsstellen, die nötig sind, um ein dreidimensionales Netzwerk zu bilden, nimmt mit steigendem M_w ab, somit verkürzt sich die Gelierzeit der Polyester deutlich mit steigendem mittlerem Molekulargewicht. Die Doppelbindung innerhalb des Oleat-Restes spielt für die Gelierzeit keine Rolle, weil die Homopolymerisation der Maleat/Fumarat-Doppelbindungen wesentlich schneller verläuft. Als Beweis hierfür kann die Tatsache dienen, dass auch mit Caprylsäure (Octansäure) modifiziertes Harz eine Gelierzeit von etwa 15 Minuten bei gleichen Bedingungen aufwies.

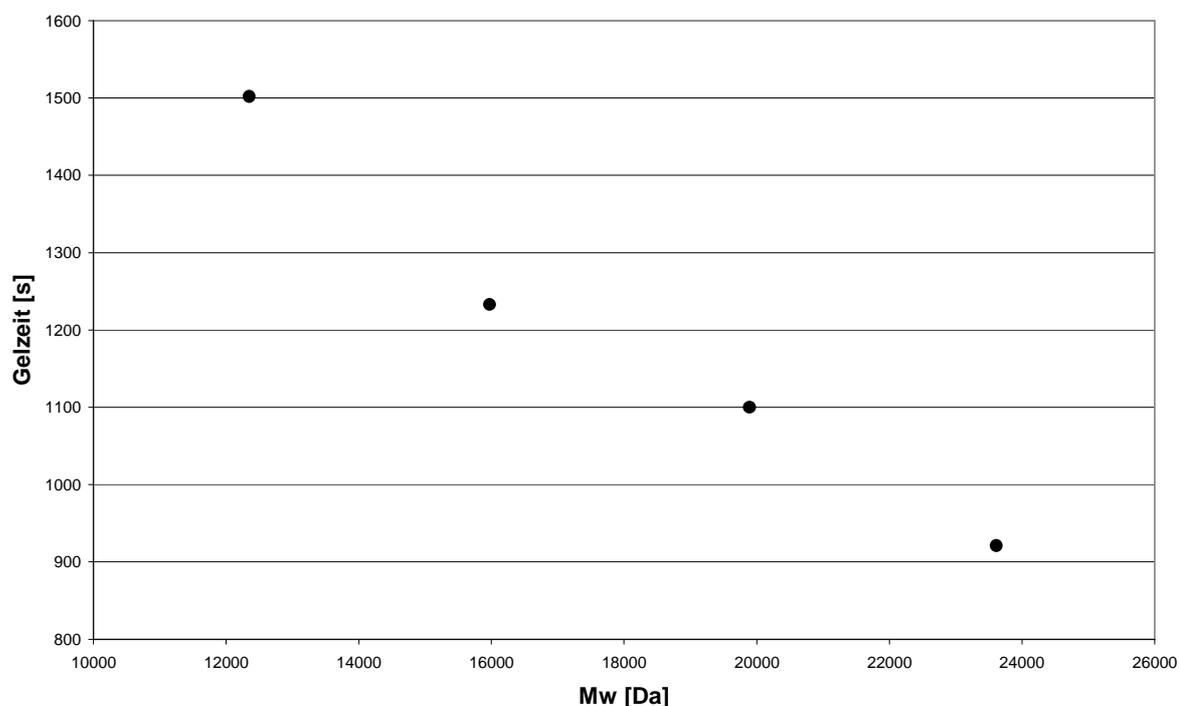


Abbildung 37: Abhängigkeit der Gelierzeit von M_w bei Ölsäure-modifizierten hyperbranched Polyestern

Ein sehr wichtiges Charakteristikum für ein UP-Harz ist das Härungsverhalten. Der erste und einfachste Test zur Überprüfung dieses Verhaltens ist die Härtung in dicker Schicht. Dazu wird ein rundes Wännchen aus Aluminiumblech mit aktiviertem (Härter-versetztem) Harz gefüllt und zuerst bei 120°C bis zur Gelierung in einem Ofen stengelassen.

Anschließend wird das Muster bei 160°C 4 h lang gehärtet. Nach dem Abkühlen wird die Probe organoleptisch untersucht. Dabei werden das Maß der Rissbildung innerhalb des Probekörpers, seine Härte, die Oberflächenbeschaffenheit, die Farbe sowie der Geruch überprüft. Außerdem wird beobachtet, wie stark sich das Volumen des Probekörpers durch das Härten verändert hat (Schrumpfung). Die Ergebnisse des Härtingsverhaltens sind in Tab. 7 zusammengefasst.

Es wurde festgestellt, dass die Ölsäure-modifizierte hyperbranched Harze rissfrei ausgehärtet werden können. Allerdings waren die ausgehärteten Probekörper relativ weich. Die mit Hilfe eines Durometers bestimmte Shore A-Härte liegt zwischen 68 und 76. Da weiche Harze die mechanischen Eigenschaften der Wicklung nicht verbessern können, eignen sie sich nicht als Tränkmittel. Es mussten Wege gefunden werden, diesen Nachteil unter Erhalt von positiven Eigenschaften des Harzes zu beseitigen.

*Tabelle 7: Eigenschaften der ausgehärteten Probekörper verschiedener
Ölsäure-modifizierter UP-Harze
International Electrotechnical Commission

Harz (Zugabe von 1- Hexanol nach)	Bewertung des Probekörpers nach IEC 60464-2*			Shore A-Härte bei RT
	Oberseite (S=surface)	Unterseite	Inneres	
3 h	S1	U1	I3.1	68±1
4,5 h	S1	U1	I3.1	71±1
6 h	S1	U1	I3.1	73±1
7,5 h	S1	U1	I3.1	76±1

Legende zur Beurteilung nach IEC 60464-2:

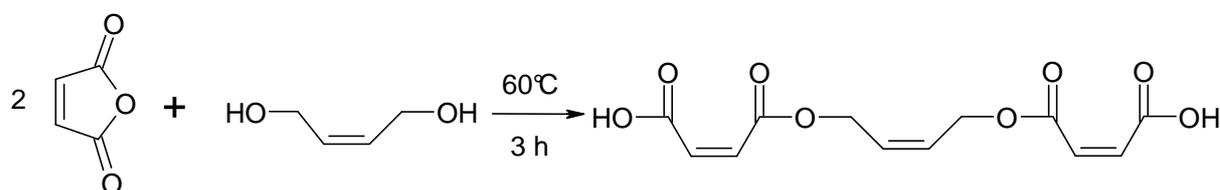
Oberseite: S1-glatt, S2-runzelig;

Unterseite: U1-nicht klebrig, U2-klebrig;

Inneres: I1-hart, I2-hornartig, spangebend verarbeitbar, I3-lederartig, I4-gummiartig, I5-gelartig, I6-flüssig; Blasen: .1-keine Lunker, .2-5 oder weniger Lunker, .3-5 oder mehr Lunker.

Dies kann man erreichen, indem man die Vernetzungsdichte innerhalb des ausgehärteten Materials erhöht. Das bedeutet, dass zusätzliche reaktive Doppelbindungen ins UP-Harz

eingeführt werden müssen. Dabei sind elektronenreiche Doppelbindung oft reaktive Copolymerisationspartner für die elektronenarmen Maleat- bzw. Fumarat-Doppelbindungen. Eine solche Doppelbindung besitzt das Molekül von 1,4-*cis*-Butendiol, mit dem bereits erste Erfahrungen bei der Modifizierung bestehender Rezepturen gesammelt werden konnten (s. Kap. 3.1). Aufgrund der intramolekularen Veretherung (Abb. 19) schien dieses Diol für den Einbau in ungesättigte Polyester zunächst nicht geeignet zu sein. Das Problem kann jedoch umgangen werden, wenn beide OH-Gruppen des 1,4-*cis*-Butendiol durch Acylierung mit Maleinsäureanhydrid verestert werden. Dies geschieht bereits bei niedrigen Temperaturen (ca. 60°C) (Abb. 38).



*Abbildung 38: Veresterung von 1,4-cis-Butendiol
durch Acylierung mit Maleinsäureanhydrid*

Das Hauptprodukt der Reaktion ist die in Abb. 38 dargestellte Dicarbonsäure (¹H-NMR-Spektrum in Abb. 39), die anschließend mit TMP polykondensiert werden kann.

Aus der erhaltenen Dicarbonsäure und TMP wurde anschließend ein hyperbranched Polyester nach bereits bekanntem Schema synthetisiert (Abb. 40). Durch den Einbau von 1,4-*cis*-Butendiol konnten die Gelierzeiten verkürzt werden: bei einem M_w von nur rund 8000 Da betrug die Gelierzeit etwa 12 Minuten, während ein entsprechendes Harz ohne Einbau von Butendiol beim einem M_w von etwa 12000 eine Gelierzeit von ca. 25 Minuten aufwies (vgl. Tab. 6 und 8). Die ausgehärteten Probekörper waren deutlich härter im Vergleich zum Grundharz (Shore A-Härte zwischen 87 und 90). Die Rissbildung nahm zwar etwas zu, lag aber nach wie vor in einem annehmbaren Bereich (vgl. Tab. 7 und 8).

Zusätzliche Doppelbindungen können nicht nur in die Hauptkette, sondern auch als Endgruppen in den Polyester eingeführt werden. Tetrahydrophthalsäureanhydrid-Derivate (s. Einleitung) können als Modifikatoren von hyperbranched Polyestern eingesetzt werden.

Die entsprechenden Imide sind relativ leicht zu synthetisieren. So wurde auf der Basis von 11-Aminoundecansäure *N*-(10-Carboxydecyl)tetrahydrophthalimid dargestellt (Abb. 41).

Diese Verbindung wurde zur Modifizierung von MSA/TMP-Grundpolyestern eingesetzt, indem Ölsäure sukzessiv durch das Imid ersetzt wurde. Es hat sich gezeigt, dass die

Verwendung von *N*-(10-Carboxydecyl)tetrahydrophthalimid zu einer Viskositätssteigerung des Endharzes führt: wurde die Ölsäure komplett ersetzt, erhielt man ein bei Raumtemperatur festes, schmelzbares Harz. Dies ist wahrscheinlich auf die starke intermolekulare Wechselwirkung zwischen den polaren Imidgruppen zurückzuführen.

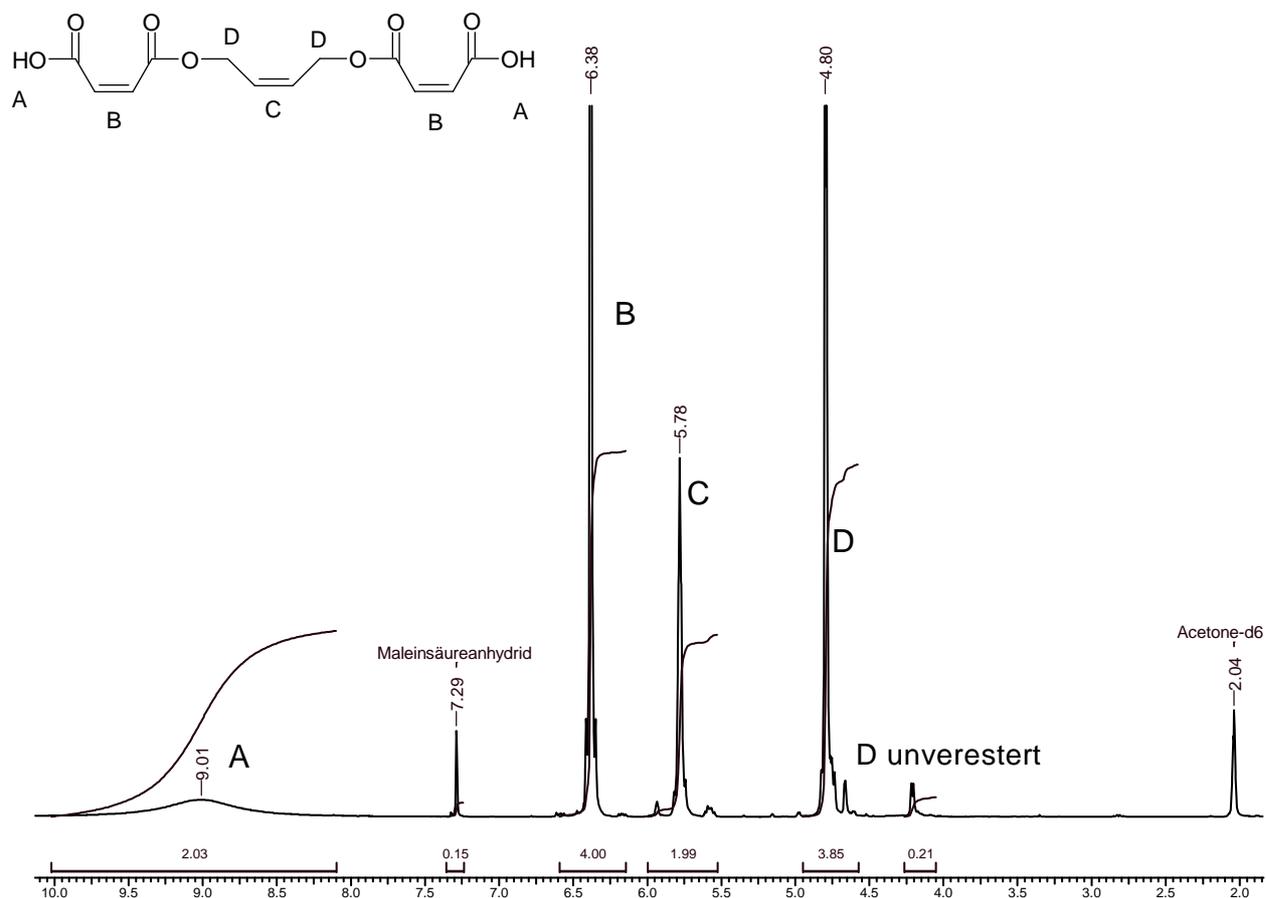


Abbildung 39: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vom 1,4-cis-Butendiol-MSA-Halbester (Rohprodukt)

Beim Verhältnis Ölsäure:Imid von 9:1 wurde keine nennenswerte Viskositätssteigerung des Endharzes beobachtet. Da Imidgruppen bekanntermaßen sehr thermostabil sind, war bei Harzen dieses Typs außerdem die Frage zu beantworten, wie sich die Anwesenheit der Imidgruppe auf die thermische Stabilität des Harzes auswirkt.

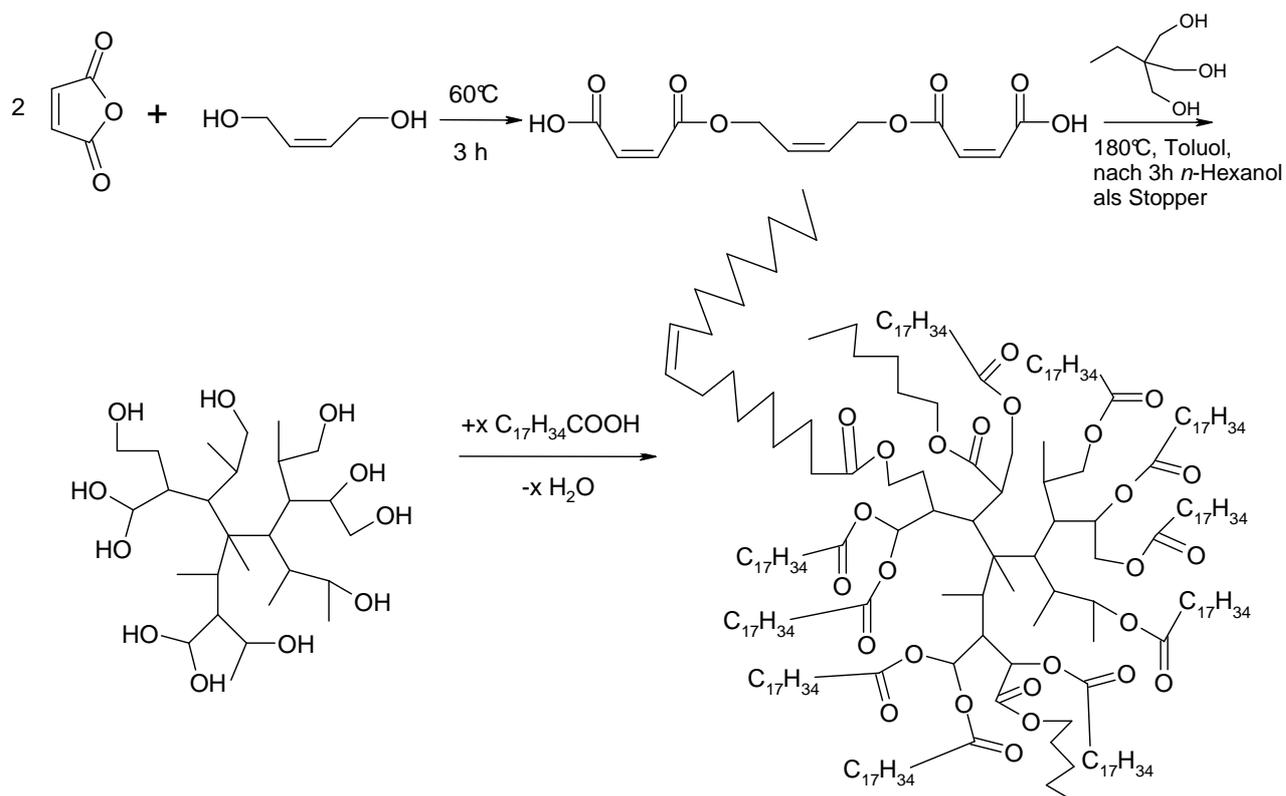


Abbildung 40: Darstellung eines mit 1,4-cis-Butendiol modifizierten UP-Grundharzes auf der Basis vom MSA, TMP und Ölsäure

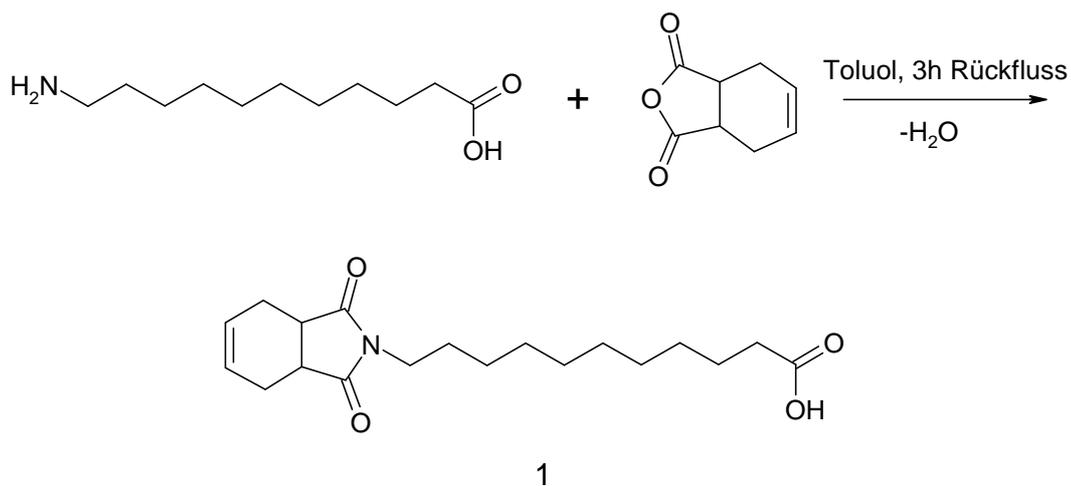


Abbildung 41: Darstellung von N-(10-Carboxydecyl)tetrahydrophthalimid (1)

3.3.2 Überprüfung von thermischen, mechanischen und elektrischen Eigenschaften von fettsäuremodifizierten hyperbranched UP-Harzen

Zur eingehenden Überprüfung der technologisch relevanten Eigenschaften wurden drei unterschiedlich modifizierte Harze auf der Basis von MSA und TMP in einer größeren Menge (ca. 1 kg) synthetisiert:

JS 219: MSA:TMP 1:1 + 0,5 eq. 1-Hexanol als Stopper nach 8h + 1 eq. Ölsäure (Abb. 34);

JS 222: MSA:1,4-*cis*-Butendiol 2:1 (60°C) + 1 eq. TMP + 0,5 eq. 1-Hexanol als Stopper nach 3h + 1eq. Ölsäure (Abb. 40);

JS 225: MSA:TMP 1:1, +0,5 eq. 1-Hexanol als Stopper nach 7h + 0,9 eq. Ölsäure + 0,1 eq. *I*.

Im Folgenden werden die Prüfergebnisse dargestellt und interpretiert.

In Tab. 8 sind GPC-Daten (GP-Chromatogramme in Abb. 42) sowie die Werte der dynamischen Viskosität und Gelierzeit der drei Polyesterharze zusammengefasst. Die Molekulargewichtsverteilung ist im Falle des 1,4-*cis*-Butendiol-haltigen Polyesters schmal, was für einen niedrigeren Verzweigungsgrad spricht, als im Falle der beiden anderen Harze, die nur TMP als Alkoholkomponente enthalten. Im Falle von JS 222 korreliert die gewichtsgemittelte Molmasse mit der Viskosität nicht in der Weise, wie es bei allen hyperbranched Harzen bisher beobachtet wurde. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass durch die Einführung eines Diols in den Polyester der Anteil an unverzweigten Segmenten zunimmt und das Polymer sich zunehmend wie ein lineares verhält.

Tabelle 8: GPC-Daten, Werte für dynamische Viskosität sowie Gelierzeiten von drei unterschiedlich modifizierten MF-Harzen

Harz	MP	Mn	Mw	PD	$\eta_{\text{dyn.}}$ [mPa·s] bei 23°C	Gelierzeit [min], 2% _{Masse} K2
JS 219	1590	3927	37225	9,48	15800	13,3±1
JS 222	1813	2234	8044	3,60	8200	12,0±1
JS 225	1474	2990	28707	9,60	11700	15,5±1

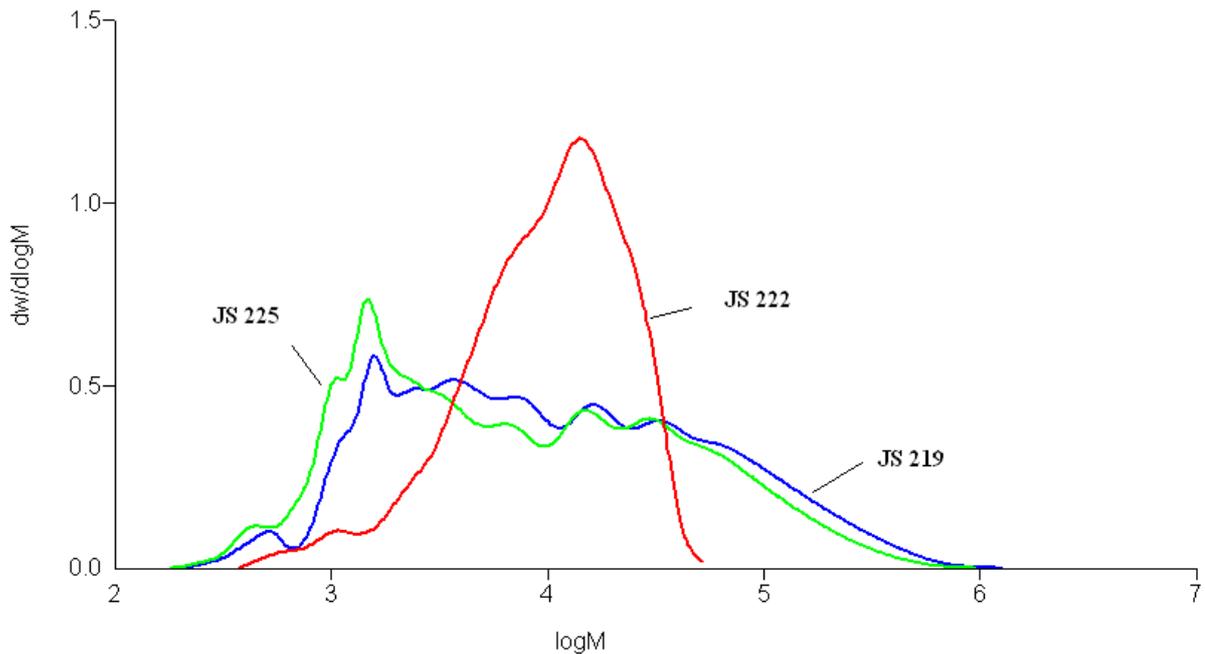


Abbildung 42: GP-Chromatogramme von JS219, 222 und 225

Härtungsverhalten

Zur Bestimmung der Härtungskinetik wurden DSC-Messungen an aktivierten Harzen durchgeführt. Dazu wurden die Harze mit 2%_{Masse} Härter K2 (*tert*-Butylperbenzoat:Dimethylphthalat 50:50) versetzt und Probekörper bei drei unterschiedlichen Temperaturen (120°, 140° und 160°C) in einem Ofen gehärtet. Zur Bestimmung des Aushärtungsgrades wurden in regelmäßigen Zeitabständen Proben genommen. Es wurde jeweils die Resthärtungsenthalpie mittels DSC bestimmt und mit der einer ungehärteten Probe (Nassmuster) verglichen. In Abb. 43 sind DSC-Kurven von fünf unterschiedlich lange gehärteten Harz-Proben (JS 219) dargestellt. Die Bestimmung der Reaktionsenthalpie erfolgt über die Integration des exothermen Peaks, der durch die Wärme der radikalischen Vernetzung der reaktiven Doppelbindungen entsteht. Um eine Vergleichbarkeit der Proben zu gewährleisten, wird die Enthalpiemenge pro Masseneinheit berechnet (J/g).

Der Reaktionsverlauf der radikalischen Polymerisation lässt sich auf diese Weise recht genau verfolgen. Mit Hilfe der DSC-Daten konnten Zeit-Umsatz-Kurven für die thermische Härtung der drei getesteten Harze erstellt werden. Es zeigt sich ein für MF-Harze typisches Verhalten: wegen der hohen Aktivierungsenergie ist ihre Härtung sehr stark temperaturabhängig (Abb. 44-46). Während JS 219 bei 120°C nach 30 min erst zu ca. 2 % ausgehärtet war, war es nach der gleichen Zeit bei 140°C zu ca. 91% und bei 160°C

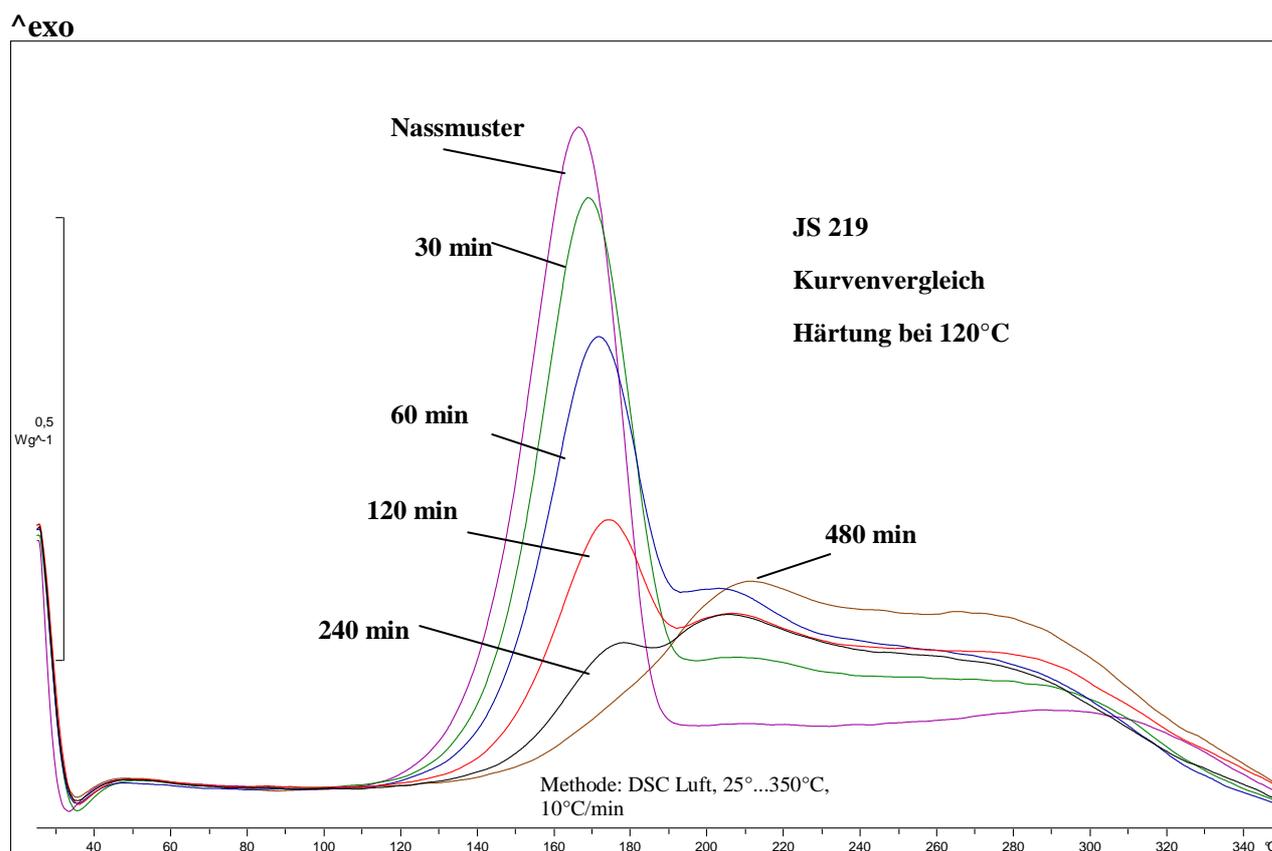


Abbildung 43: DSC-Kurven vom Nassmuster sowie von fünf unterschiedlich lang bei 120°C gehärteten Proben eines MSA/TMP/1-Hexanol/Ölsäure-Harzes (JS 219)

fast vollständig (zu 99,4 %) ausgehärtet. Die Messungen zeigten, dass die Anwesenheit einer weiteren reaktiven Doppelbindung durch das 1,4-*cis*-Butendiol die radikalische Vernetzung und somit die Aushärtung beschleunigt (s. Abb. 47). Es ist bekannt, dass die Homopolymerisation der Fumarat- bzw. Maleat-Doppelbindung langsam verläuft, die Copolymerisation mit anderen, insbesondere elektronenreichen Doppelbindungen jedoch deutlich schneller ist^{63, 64}. Dieser Effekt macht sich bei niedrigeren Härtungstemperaturen (120°C) besonders stark bemerkbar: während das „Basisharz“ nach 8 h nur zu knapp über 70% ausgehärtet ist, weisen die beiden anderen Harze (1,4-*cis*-Butendiol- und *N*-(10-Carboxydecyl)tetrahydrophthalimid-modifiziert) Werte von über 90% auf. Die Copolymerisation mit der jeweils anderen reaktiven Doppelbindung im Harz verläuft schneller, als die Homopolymerisation der Maleat/Fumarat-Doppelbindung im JS 219. (Abb. 47). Die Doppelbindung des Oleat-Restes ist aufgrund ihrer chemischen Umgebung sehr wenig reaktiv und liefert deshalb keine auswertbaren Peaks.

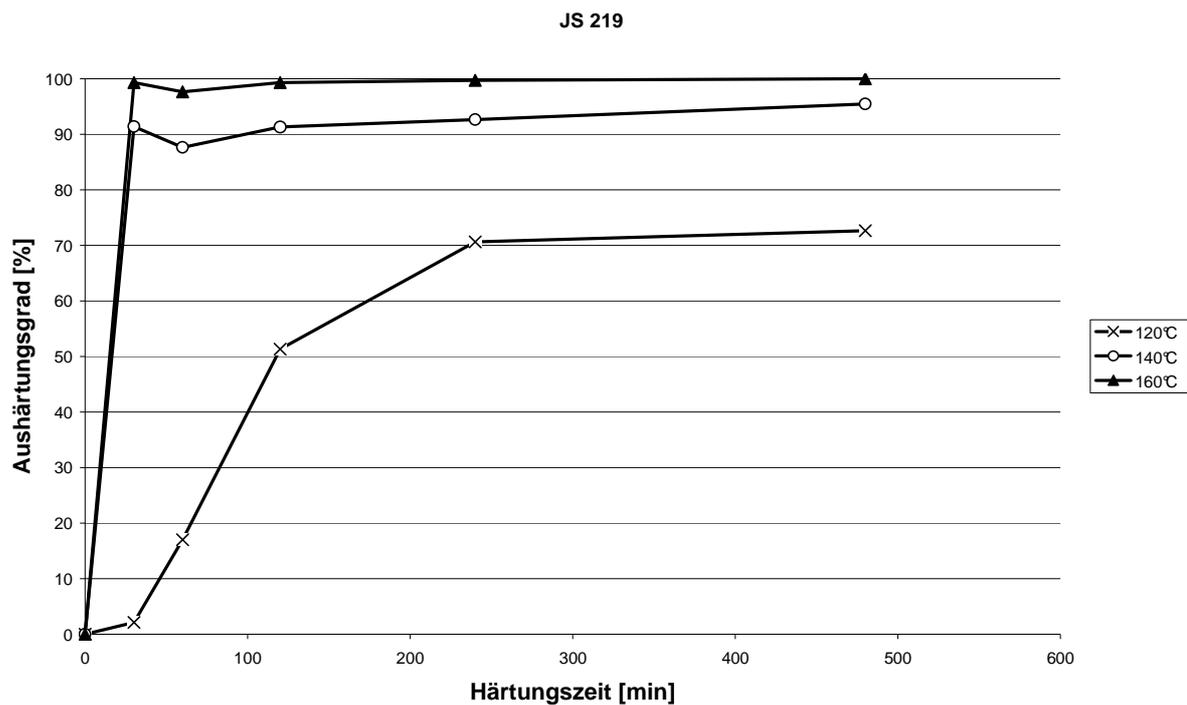


Abbildung 44: Zeit-Umsatz-Kurven der Härtung des hyperbranched MF-Harzes JS 219

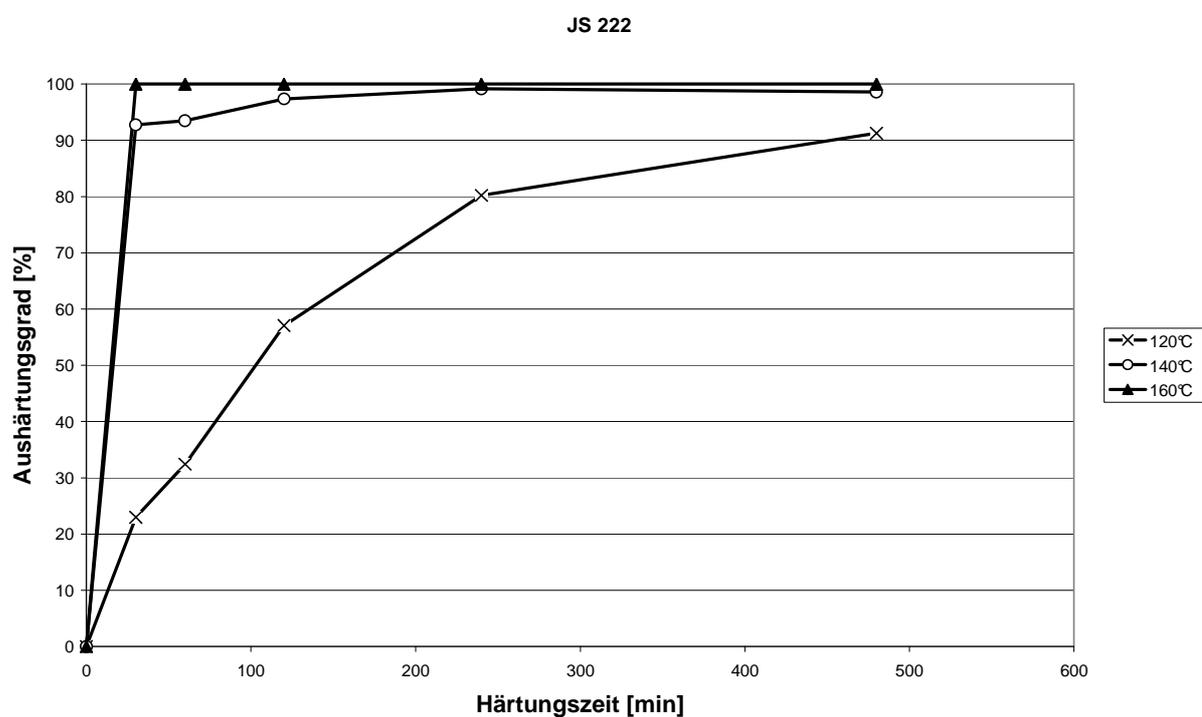


Abbildung 45: Zeit-Umsatz-Kurven der Härtung des hyperbranched MF-Harzes JS 222
(modifiziert mit 1,4-cis-Butendiol)

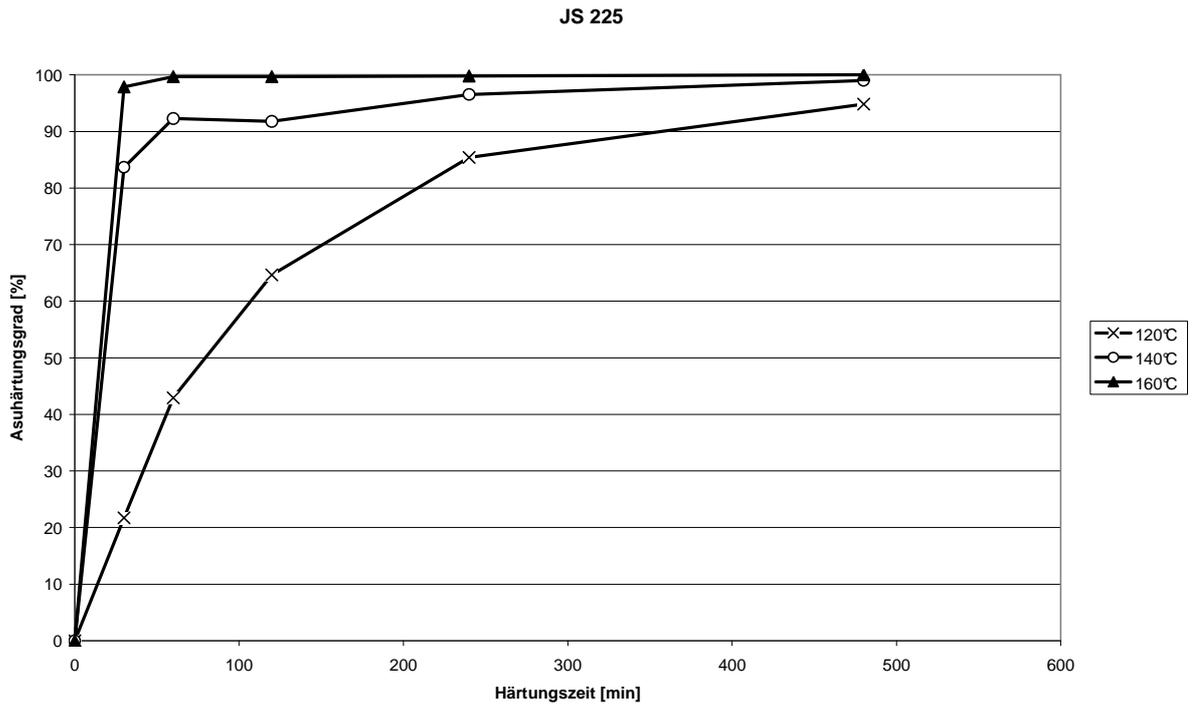


Abbildung 46: Zeit-Umsatz-Kurven der Härtung des hyperbranched MF-Harzes JS 225 (modifiziert mit **I**)

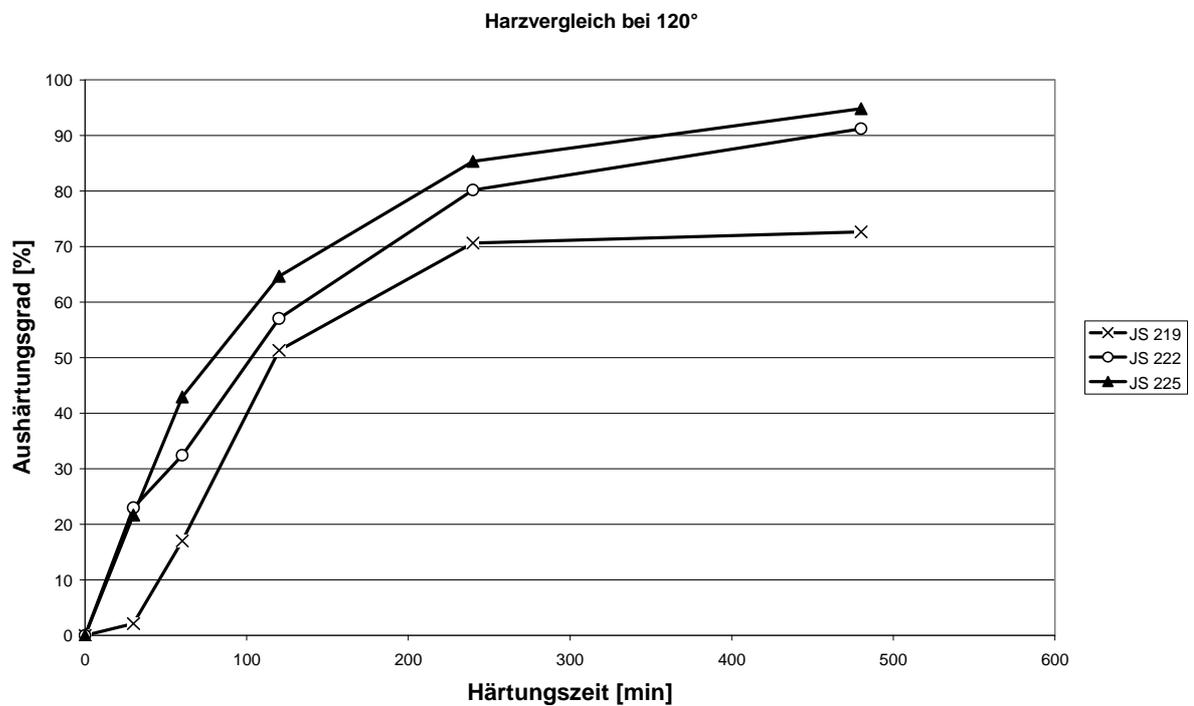


Abbildung 47: Vergleich der Härtungsgeschwindigkeiten von JS 219, 222 und 225 bei 120°C

Mechanische Eigenschaften

Die Härtung in dicker Schicht bietet unter Anderem die ersten Anhaltspunkte zur Beurteilung der mechanischen Eigenschaften eines Harzes. In Tab. 9 sind die entsprechenden Daten zur Bewertung der Probekörper der drei zu prüfenden hyperbranched Harze zusammengefasst. Zum Vergleich sind die entsprechenden Werte der MF-Harze dargestellt, die bereits durch die Firma Elantas Beck produziert und vertrieben werden⁶⁷⁾.

Tabelle 9: Daten zur Bewertung der Probekörper einiger kommerziell verwendeten MF-Harze sowie der neu entwickelten hyperbranched Harze nach der Härtung in dicker Schicht

Harz-bezeichnung	MF 8001 NV	MF 8001 UV 2	MF 8004	MF 8044	MF 8005	JS 219	JS 222	JS 225
Härtungsbedingungen	4h, 160°C	4h, 160°C	4 h, 160°C	2 h, 160°C	2 h, 150°C	4 h, 160°C	4 h, 160°C	4h, 160°C
Bewertung nach IEC 60464-2	S 1	S 1	S 1	S 1	S 1	S 1	S 1	S 1
	U 1	U 1	U 1	U 1	U 1	U 1	U 1	U 1
	I 2.1	I 2.1	I 2.1	I 1.1	I 2.2	I 3.1	I 2.2	I 3.1
Abdampfverlust bei Härtung [%Masse]	3,6	2	1,6	1,5	3,4	2,6	4,66	2,7
Shore A – Härte						70	85	71

Die hyperbranched Harze sind erwartungsgemäß sehr emissionsarm. Die Abdampfverluste liegen mit 2-5%_{Masse} im Bereich der kommerziell verwendeten Elantas Beck-MF-Harze. Die Doppelbindungsichte reicht bei JS 219 und JS 225 offensichtlich nicht aus, um gute mechanische Eigenschaften des Harzes im ausgehärteten Zustand zu gewährleisten. Im Falle von 1,4-*cis*-Butendiol-haltigen Harzes (JS 222) sind diese Eigenschaften, wie die Shore A-Härte zeigt, deutlich besser.

Um das Verhalten eines Harzes am zu tränkenden Objekt voraussagen zu können, sind weitere Prüfungen notwendig. Die Messung der Biegekraft eines mit Harz getränkten und ausgehärteten Drillstabs liefert exakte Messwerte und eine verlässliche Voraussage über die mechanische Festigkeit einer getränkten Wicklung. In Tab. 10 sind die entsprechenden Daten zu den drei neuen Harzen sowie zu den Verkaufsprodukten von Elantas Beck zusammengestellt. Die Werte zeigen, dass JS 219 und JS 225, im Gegensatz zu den anderen MF-Harzen, die mechanischen Eigenschaften des Drillstabs kaum verbessern. Das in dicker Schicht deutlich härtere JS 222 ist mit 180 N bei RT und 40 N bei 155°C auch am Drillstab deutlich fester, als die beiden hyperbranched Harze ohne Butendiol.

Die Überprüfung der mechanischen Eigenschaften machte deutlich, dass das Grundharz auf

Tabelle 10: Messergebnisse der Biegekraft am Drillstab bei verschiedenen Temperaturen in Anlehnung an IEC 61033 von kommerziell verwendeten MF-Harzen sowie den neuen hyperbranched Harzen

Harzbezeichnung															
MF 8001 NV		MF 8001 UV 2		MF 8004		MF 8044		MF 8005		JS 219		JS 222		JS 225	
T [°C]	F [N]	T [°C]	F[N]	T [°C]	F [N]	T [°C]	F [N]	T [°C]	F [N]						
RT		RT	210					RT	210	RT	83	RT	180	RT	80
130	90	130	45					130	70						
155	80	155	40	155	170			155	60	155	27	155	40	155	25
180	70	180	41			180	100	180	60	180	26	180	30	180	23
200	77					200	90	200	60	200	26	200	31	200	24
220								220	60						
										180	140 nach Lag. 14 d bei 200°C	180	160 nach Lag. 14 d bei 200°C	180	130 nach Lag. 14 d bei 200°C

der Basis von MSA, TMP und Ölsäure zwar rissfreie und schrumpfarme Probekörper liefert, die Vernetzungsdichte jedoch für gute mechanische Eigenschaften nicht ausreicht. Die Modifizierung mit *N*-(10-Carboxydecyl)tetrahydrophthalimid brachte keine Verbesserung dieser Eigenschaften mit sich. Die Einführung von 1,4-*cis*-Butendiol in die Hauptkette des Polyesters JS222 wirkte sich auf die Festigkeit des ausgehärteten Harzes positiv aus.

Elektrische Eigenschaften

Ein weiteres wichtiges Kriterium für die Beurteilung eines Tränklarzes ist sein Vermögen, die Wicklung zusätzlich zum Drahtlack (Primärisolation) elektrisch zu isolieren. Dabei werden in Anlehnung an IEC 60464-2 Kenngrößen bestimmt, deren Bedeutung im folgenden Glossar kurz erklärt wird.

$\tan\delta$ ist der Verlustfaktor eines elektrischen Bauteils. Er gibt an, wie viel elektrische Energie beim Betrieb dieses Bauteils verloren geht (meist durch Umwandlung in Wärme). Verlustwinkel δ ist der Winkel, um den die Phasenverschiebung bei Sinusschwingungen eines Kondensators vom idealen Verhalten (Phasenverschiebung $\varphi=90^\circ$) abweicht: $\delta=90^\circ - \varphi$.

Dielektrizitätszahl ϵ_r (moderne Bezeichnung „relative Permittivität“) ist der Faktor, um den die Spannung zwischen den Kondensatorplatten sinkt, zwischen denen sich ein isolierendes Material befindet. Hydrophobe Materialien (z. B. trockenes Holz oder hydrophobe

Polymere wie Polystyrol oder Poly(tetrafluorethylen) weisen bei RT ϵ_r -Werte zwischen 1 und 3 auf, Polymere mit polaren Gruppen zwischen 4 und 6. Mit steigender Temperatur sinkt die relative Permittivität, weil die Polarisierbarkeit der Ladungsträger im Material wegen ihrer zunehmenden Eigenbewegung abnimmt.

Spezifischer Durchgangswiderstand ρ ist die zur elektrischen Leitfähigkeit reziproke, materialspezifische physikalische Größe. Weist ein Stoff $\rho > 10^{11} \Omega\text{-cm}$ auf, spricht man von einem Nichtleiter. Bei Nichtleitern sinkt ρ mit steigender Temperatur, d. h. bei höheren Temperaturen isolieren solche Materialien schlechter.

Durchschlagsfestigkeit E_d gibt den Grenzwert für die elektrische Feldstärke in einem Material an, bei dessen Überschreitung es zu einem Spannungsdurchschlag kommt.

Die beschriebenen Größen wurden für die drei hyperbranched Polyesterharze bestimmt. Im Folgenden werden sie in tabellarischer Form vorgestellt und mit den kommerziell verwendeten MF-Harzen von Elantas Beck verglichen.

Es wurde sowohl die Frequenz-, als auch die Temperaturabhängigkeit von $\tan\delta$ bestimmt. Es wurden Messungen bei 50, 1000 und 10000 Hz durchgeführt. In Tab. 11-13 sind die Messergebnisse für diese drei Frequenzen gezeigt. Für die Praxis sind die Ergebnisse für 50 Hz am interessantesten, weil diese Frequenz bei allen üblichen Stromquellen vorzufinden ist. Die getesteten hyperbranched Harze weisen selbst bei Temperaturen bis zu 200°C einen guten bis annehmbaren Verlustfaktor auf und sind in dieser Hinsicht den Verkaufsprodukten von Elantas Beck deutlich überlegen.

Tabelle 11: $\tan\delta$ bei 50 Hz in Abhängigkeit von der Temperatur der neuen hyperbranched Polyesterharze sowie der MF-Harze der Firma Elantas Beck

Harzbezeichnung															
MF 8001 NV		MF 8001 UV 2		MF 8004		MF 8044		MF 8005		JS 219		JS 222		JS 225	
T [°C]	$\tan\delta$	T [°C]	$\tan\delta$	T [°C]	$\tan\delta$	T [°C]	$\tan\delta$	T [°C]	$\tan\delta$	T [°C]	$\tan\delta$	T [°C]	$\tan\delta$	T [°C]	$\tan\delta$
23	0,011	23	0,014	22	0,006	21	0,007	22	0,02	21	0,028	21	0,01	21	0,025
45	0,024	54	0,114	46	0,014	42	0,019	45	0,05	42	0,042	42	0,017	42	0,048
67	0,07	84	0,544	77	0,073	61	0,065	61	0,096	60	0,039	62	0,042	62	0,05
78	0,115			90	0,127	75	0,114	75	0,191	75	0,031	75	0,054	75	0,044
				105	0,261	90	0,269	91	0,422	93	0,034	93	0,07	93	0,053
						110	0,52			117	0,06	117	0,095	117	0,108
										131	0,106	131	0,157	131	0,224
										158	0,181	158	0,183	158	0,308
										178	0,292	178	0,371	178	0,536
										203	0,332	203	0,399	203	0,655
										210	0,408	210	0,397	210	0,693

Tabelle12: $\tan\delta$ bei 1000 Hz in Abhängigkeit von der Temperatur der neuen hyperbranched Polyesterharze sowie der MF-Harze der Firma Elantas Beck

Harzbezeichnung															
MF 8001 NV		MF 8001 UV 2		MF 8004		MF 8044		MF 8005		JS 219		JS 222		JS 225	
T [°C]	$\tan\delta$	T [°C]	$\tan\delta$	T [°C]	$\tan\delta$	T [°C]	$\tan\delta$	T [°C]	$\tan\delta$	T [°C]	$\tan\delta$	T [°C]	$\tan\delta$	T [°C]	$\tan\delta$
23	0,012	23	0,013	22	0,007	21	0,007	22	0,017	21	0,034	21	0,01	21	0,021
45	0,019	54	0,042	46	0,011	42	0,014	45	0,04	43	0,042	43	0,017	43	0,045
67	0,045	84	0,147	77	0,047	61	0,043	61	0,059	65	0,047	65	0,038	65	0,057
78	0,063			90	0,065	75	0,066	75	0,071	78	0,04	78	0,049	78	0,051
				105	0,083	90	0,085	91	0,099	95	0,028	95	0,054	95	0,035
				130	0,105	110	0,119	105	0,158	117	0,021	117	0,042	117	0,021
				155	0,233	129	0,174	130	0,313	132	0,014	132	0,04	132	0,024
										160	0,03	160	0,051	160	0,038
										178	0,056	178	0,114	178	0,074
										204	0,084	204	0,173	204	0,145
										211	0,117	211	0,274	211	0,211

Tabelle13: $\tan\delta$ bei 10000 Hz in Abhängigkeit von der Temperatur der neuen hyperbranched Polyesterharze sowie der MF-Harze der Firma Elantas Beck

Harzbezeichnung															
MF 8001 NV		MF 8001 UV 2		MF 8004		MF 8044		MF 8005		JS 219		JS 222		JS 225	
T [°C]	$\tan\delta$	T [°C]	$\tan\delta$	T [°C]	$\tan\delta$	T [°C]	$\tan\delta$	T [°C]	$\tan\delta$	T [°C]	$\tan\delta$	T [°C]	$\tan\delta$	T [°C]	$\tan\delta$
23	0,015	23	0,019	22	0,013	21	0,013	22	0,021	21	0,024	21	0,014	21	0,02
45	0,02	54	0,032	46	0,012	42	0,015	45	0,036	44	0,04	44	0,017	44	0,041
67	0,037	84	0,169	77	0,038	61	0,034	61	0,053	67	0,051	67	0,034	67	0,059
78	0,051	110	0,115	90	0,054	75	0,039	75	0,061	79	0,05	79	0,046	79	0,06
				105	0,065	90	0,071	91	0,066	96	0,04	96	0,054	96	0,049
				130	0,056	110	0,072	105	0,079	117	0,023	117	0,048	117	0,03
				155	0,066	129	0,063	131	0,195	133	0,015	133	0,039	133	0,02
								153	0,082			160	0,009	160	0,012
								180	0,222			180	0,01	180	0,013
										204	0,013	204	0,035	204	0,02
										211	0,017	211	0,047	211	0,027

In Abb. 48 sind die Werte des Verlustfaktors $\tan\delta$ bei 50 Hz für alle Harze graphisch dargestellt. Besonders gut schneiden die Harze JS 219 und JS 222 ab, die selbst bei über 200°C einen Verlustfaktor von etwa 0,4 aufweisen. Die MF-Harze von Elantas Beck übersteigen diesen Wert bereits bei Temperaturen zwischen 80° und 100°C. Bei höheren Frequenzen ändert sich das Verhalten der Harze erwartungsgemäß nicht: die besseren Werte für den Verlustfaktor der neuen hyperbranched Harze sind nach wie vor zu beobachten.

In Tab. 14-16 sind die Ergebnisse der Bestimmung der Dielektrizitätszahl ϵ_r für dieselben acht MF-Harze zusammengestellt. Gemessen wurde ebenfalls bei 50, 1000 und 10000 Hz. Hier ist der bereits erwähnte Trend weiterhin zu beobachten: die Isolationseigenschaften der hyperbranched Harze sind wesentlich besser, als die der „alten“ MF-Harze.

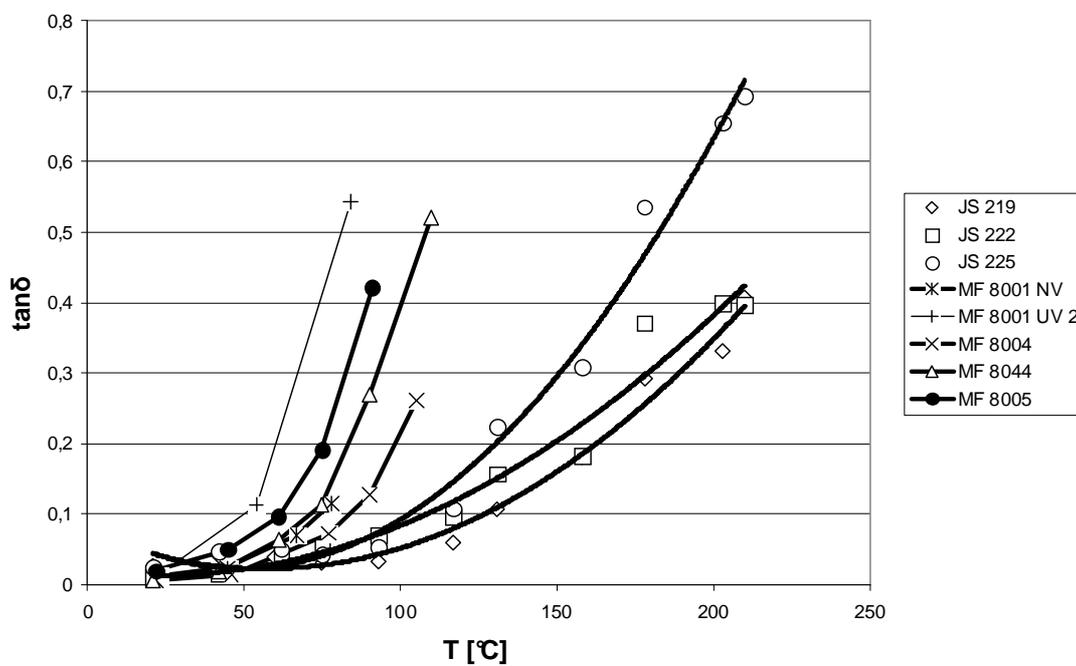


Abbildung 48: $\tan\delta/T$ -Diagramm bei 50 Hz der neuen hyperbranched Polyesterharze sowie der MF-Harze von Elantas Beck

Tabelle 14: ϵ_r bei 50 Hz in Abhängigkeit von der Temperatur der neuen hyperbranched Polyesterharze sowie der MF-Harze der Firma Elantas Beck

Harzbezeichnung															
MF 8001 NV		MF 8001 UV 2		MF 8004		MF 8044		MF 8005		JS 219		JS 222		JS 225	
T [°C]	ϵ_r	T [°C]	ϵ_r	T [°C]	ϵ_r	T [°C]	ϵ_r	T [°C]	ϵ_r	T [°C]	ϵ_r	T [°C]	ϵ_r	T [°C]	ϵ_r
23	3,6	23	3,3	22	2,4	21	4	22	3,5	21	4	21	3,1	21	3,8
45	4	54	4	46	2,5	42	4,3	45	4,4	42	4,6	42	3,2	42	4,6
67	4,7	84	8,7	77	3,1	61	5,3	61	5,3	60	5,2	62	3,8	62	5,5
78	5,3			90	3,6	75	6,3	75	6	75	5,3	75	4,1	75	5,6
				105	4	90	7,4	91	7,2	93	5,1	93	4,3	93	5,3
						110	8,8			117	3,4	117	3,3	117	3,8
										131	2,7	131	3,3	131	3,8
										158	3,1	158	3,7	158	3,8
										178	3,6	178	4,6	178	4,3
										203	3,2	203	4,1	203	5,1
										210	3,7	210	5,9	210	6,6

Tabelle 15: ϵ_r bei 1000 Hz in Abhängigkeit von der Temperatur der neuen hyperbranched Polyesterharze sowie der MF-Harze der Firma Elantas Beck

Harzbezeichnung															
MF 8001 NV		MF 8001 UV 2		MF 8004		MF 8044		MF 8005		JS 219		JS 222		JS 225	
T [°C]	ϵ_r	T [°C]	ϵ_r	T [°C]	ϵ_r	T [°C]	ϵ_r	T [°C]	ϵ_r	T [°C]	ϵ_r	T [°C]	ϵ_r	T [°C]	ϵ_r
23	3,6	23	3,2	22	2,3	21	4	22	3,4	21	3,8	21	3	21	3,7
45	6,8	54	3,6	46	2,4	42	4,2	45	4,1	43	4,3	43	3,1	43	4,2
67	4,3	84	4,5	77	2,8	61	4,8	61	4,7	65	4,8	65	3,5	65	5
78	4,7			90	3,1	75	5,5	75	5,1	78	5	78	3,8	78	5,2
				105	3,3	90	6,2	91	5,3	95	4,8	95	3,9	95	5
				130	1,7	110	5,8	105	4,9	117	3,6	117	2,9	117	3,6
				155	1,9	129	4,9	130	5,7	132	2,4	132	2,9	132	3,5
										160	2,7	160	3	160	3,2
										178	2,8	178	3	178	3,1
										204	2,6	204	2,7	204	3
										211	2,6	211	2,8	211	3

Tabelle 16: ϵ_r bei 10000 Hz in Abhängigkeit von der Temperatur der neuen hyperbranched Polyesterharze sowie der MF-Harze der Firma Elantas Beck

Harzbezeichnung															
MF 8001 NV		MF 8001 UV 2		MF 8004		MF 8044		MF 8005		JS 219		JS 222		JS 225	
T [°C]	ϵ_r	T [°C]	ϵ_r	T [°C]	ϵ_r	T [°C]	ϵ_r	T [°C]	ϵ_r	T [°C]	ϵ_r	T [°C]	ϵ_r	T [°C]	ϵ_r
23	3,5	23	3,1	22	2,3	21	3,9	22	3,3	21	3,7	21	3	21	3,6
45	3,7	54	3,5	46	2,4	42	4,1	45	3,8	44	4,1	44	3,1	44	4
67	4,1	84	4,7	77	2,7	61	4,6	61	4,3	67	4,5	67	3,4	67	4,6
78	4,3	110	3	90	2,9	75	4,1	75	4,7	79	4,7	79	3,5	79	4,8
				105	3	90	5,6	91	4,9	96	4,6	96	3,6	96	4,7
				130	1,5	110	5,2	105	4,3	117	3	117	2,8	117	3,6
				155	1,7	129	3,3	131	3,6	133	2,4	133	2,8	133	3,5
						153	3,3			160	2,7	160	3	160	3,2
						180	3,3			180	2,7	180	2,9	180	3,1
										204	2,5	204	2,5	204	2,9
										211	2,5	211	2,5	211	2,9

In Abb. 49 ist gezeigt, wie sich die Dielektrizitätszahl mit steigender Temperatur verändert. Die drei neuen hyperbranched Harze fallen dadurch auf, dass sie bei Temperaturen bis über 200°C ihre guten dielektrischen Eigenschaften beibehalten, während die meisten MF-Harze von Elantas Beck bereits bei Temperaturen um 100°C ϵ_r -Werte zwischen 7 und 9 erreichen.

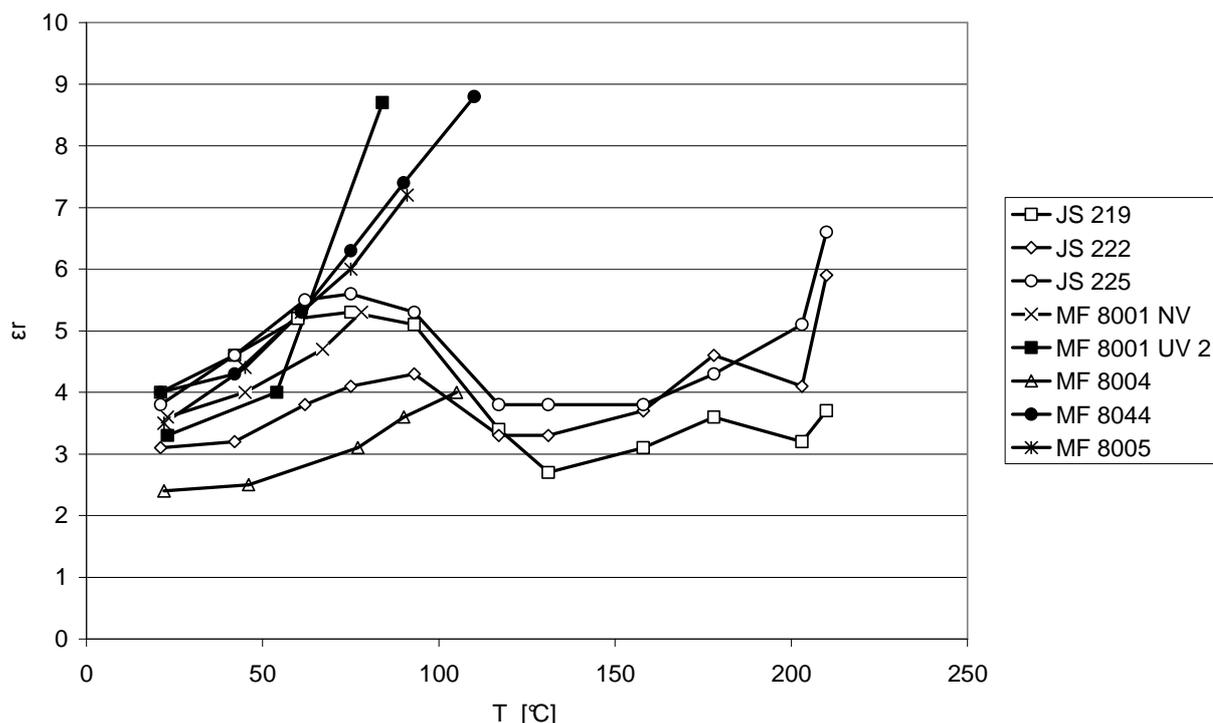


Abbildung 49: Abbildung 48: ϵ''/T -Diagramm bei 50 Hz für die neuen hyperbranched Polyesterharze sowie die MF-Harze von Elantas Beck

Tabelle 17: Durchgangswiderstand ρ nach Wasserlagerung sowie in Abhängigkeit von der Temperatur der neuen hyperbranched Polyesterharze sowie der MF-Harze von Elantas Beck

		Harzbezeichnung																
		MF 8001 NV		MF 8001 UV 2		MF 8004		MF 8044		MF 8005		JS 219		JS 222		JS 225		
		T [°C]	ρ [Ω -cm]	T [°C]	ρ [Ω -cm]	T [°C]	ρ [Ω -cm]	T [°C]	ρ [Ω -cm]	T [°C]	ρ [Ω -cm]	T [°C]	ρ [Ω -cm]	T [°C]	ρ [Ω -cm]	T [°C]	ρ [Ω -cm]	
ρ Ausgang		RT	6E+15	RT	4,3E+14	RT	1,1E+15	RT	1,7E+16	RT	1,8E+15	RT	3,7E+16	RT	2,8E+16	RT	9,2E+15	
nach 7 d Wasserlagerung bei 23°C		RT	1,1E+13	RT	3,7E+11	RT	1,6E+14	RT	8,7E+15	RT	1,4E+15	RT	2,7E+14	RT	3,8E+14	RT	3,5E+14	
ρ (T)		22	1,1E+15	23	5,5E+13	22	5,6E+15	21	1,2E+15	22	3,1E+14	21	5E+15	21	7,4E+15	21	3,3E+15	
		45	1,2E+13	59	3,7E+11	48	3,4E+14	42	5,1E+13	45	4,1E+12	45	6,7E+14	45	8,4E+14	45	3E+14	
		65	1,9E+11	90	1,6E+11	77	2,1E+12	62	4E+12	61	1,5E+12	57	1,1E+14	58	1,3E+14	58	2,6E+13	
		80	1,3E+11			90	6,4E+11	76	8,5E+11	75	3,1E+11	80	1,4E+13	80	7,2E+12	80	2,5E+12	
								92	2,8E+11	91	1,5E+11	97	3,5E+12	97	1,2E+12	97	8,9E+11	
								110	1,4E+11									
													133	2E+12	133	4,6E+11	133	2,6E+11
													151	8,3E+11	151	4,2E+11	151	1,5E+11
													180	4,2E+11	180	4,2E+11	180	2,1E+11
													199	2,5E+11	199	3E+11	199	1,2E+11
												211	2,5E+11	212	1,7E+11	212	8,3E+10	

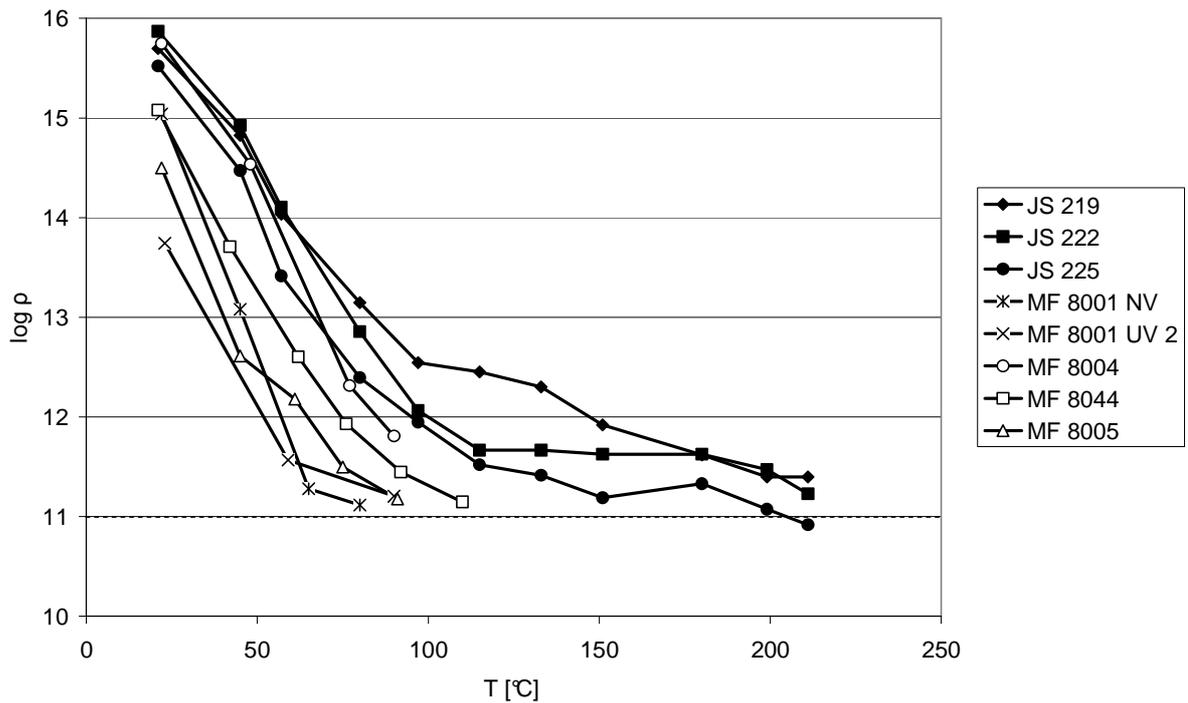


Abbildung 50: ρ/T -Diagramm für die hyperbranched Polyesterharze sowie der MF-Harze von Elantas Beck

In Tab. 17 sind die Ergebnisse der Messung des spez. Durchgangswiderstands ρ vor und nach 7 Tagen Wasserlagerung bei 23°C sowie die Daten für die Temperaturabhängigkeit von ρ ohne Wasserlagerung für die drei geprüften hyperbranched Harze sowie die MF-Harze von Elantas Beck zusammengestellt. Anhand der Tabelle und der Abb. 50 kann man erkennen, dass die neuen Harze auch in diesem Fall gut abschneiden: ρ sinkt zwar nach Wasserlagerung etwa um den Faktor 100, die isolierenden Eigenschaften bleiben jedoch gut. Selbst bei Temperaturen über 200°C sind die Harze noch als Dielektrika einzustufen (ρ -Werte $>10^{11} \Omega\cdot\text{cm}$). Die MF-Harze von Elantas Beck nähern sich dieser Grenze bereits bei Temperaturen um 100°C.

Ein weiteres Prüfkriterium für Tränklarze ist die Durchschlagfestigkeit E_d . In Tab. 18 sind E_d -Messwerte für die geprüften MF-Harze zusammengefasst. Die hyperbranched Harze sind etwa um den Faktor 2-3 weniger durchschlagfest, als die MF-Harze von Elantas Beck. Der Abfall von E_d mit steigender Temperatur ist bei den neuen Harzen jedoch wesentlich schwächer ausgeprägt.

Neben guten elektrischen Eigenschaften soll ein Imprägnierharz die Wicklung vor Einflüssen chemisch aggressiver Flüssigkeiten und Lösemitteldämpfe schützen. Dazu

Tabelle 18: Durchschlagfestigkeit E_d in Abhängigkeit von der Temperatur der neuen hyperbranched Polyesterharze sowie der MF-Harze der Firma Elantas Beck

Harzbezeichnung															
MF 8001 NV		MF 8001 UV 2		MF 8004		MF 8044		MF 8005		JS 219		JS 222		JS 225	
T [°C]	Ed [kV/mm]	T [°C]	Ed [kV/mm]	T [°C]	Ed [kV/mm]	T [°C]	Ed [kV/mm]	T [°C]	Ed [kV/mm]	T [°C]	Ed [kV/mm]	T [°C]	Ed [kV/mm]	T [°C]	Ed [kV/mm]
RT	163	RT	219	RT	353	RT	228	RT	280	RT	155	RT	165	RT	109
155	151	155	161	155	255	155	181	155	231	155	80	155	130	155	100
								180	173	180	95	180	127	180	99

Tabelle 19: Verhalten gegen Lösemitteldämpfe der neuen hyperbranched Polyesterharze sowie der MF-Harze der Firma Elantas Beck

	Harzbezeichnung							
Lösemittel	MF 8001 NV	MF 8001 UV 2	MF 8004	MF 8044	MF 8005	JS 219	JS 222	JS 225
Aceton	nicht beständig	nicht beständig	nicht beständig	beständig	nicht beständig	beständig	beständig	nicht beständig
Xylol	beständig	beständig	beständig	beständig	beständig	nicht beständig	beständig	nicht beständig
Hexan	beständig	beständig	beständig	beständig	beständig	nicht beständig	beständig	nicht beständig
Methanol	nicht beständig	nicht beständig	beständig	beständig	beständig	beständig	beständig	beständig

Tabelle 20: Verhalten gegen Flüssigkeiten (Gewichtsveränderung des Probekörpers in mg) der neuen hyperbranched Polyesterharze sowie der MF-Harze der Firma Elantas Beck

	Harzbezeichnung							
Lösemittel	MF 8001 NV	MF 8001 UV 2	MF 8004	MF 8044	MF 8005	JS 219	JS 222	JS 225
Toluol	11,3	15	11	14	4	nicht geprüft	20	nicht geprüft
Isooktan	1,1	2	10	0,9	1,1	nicht geprüft	1	nicht geprüft
Esso Univolt T 56	3	5	2	4	7	nicht geprüft	6	nicht geprüft
Midel 7131	5	4	4	1,9	10	nicht geprüft	3	nicht geprüft
Waschlauge	113	73	20	3	-5	nicht geprüft	3,7	nicht geprüft
NH ₃ , 10%	nicht beständig	nicht geprüft	16	nicht geprüft				
Essigsäure 1%	5	7	5	4	-10	nicht geprüft	7	nicht geprüft
NaOH, 1%	nicht beständig	nicht geprüft	nicht beständig	nicht geprüft				
HCl, 10%	-13	-30	1	-9	-21	nicht geprüft	2,6	nicht geprüft
H ₂ SO ₄ , 30%	37	20	11	25	20	nicht geprüft	10	nicht geprüft
Wasser 24h bei RT	5	2,2	2,3	1,9	2,1	nicht geprüft	1,9	nicht geprüft
Wasser 0,5 h bei 100°C	-2	-4,1	4,8	3,1	1,7	nicht geprüft	2,7	nicht geprüft

werden die Isolierharze auf ihre chemische Beständigkeit hin geprüft, indem ein mit Harz überzogenes Blech Lösemitteldämpfen ausgesetzt wird oder in chemisch aggressive Flüssigkeiten getaucht wird. In Tab. 19 und 20 sind die entsprechenden Daten für die neuen hyperbranched Harze sowie die Standard-MF-Harze von Elantas Beck zusammengestellt.

Die Ergebnisse zeigen, dass JS 219 und JS 225 im Gegensatz zu den Harzen von Elantas Beck gegen Dämpfe unpolarer Lösemittel nicht beständig sind. Da diese Harze aufgrund ihrer Modifizierung mit Ölsäure hydrophob sind und außerdem eine geringe mechanische Festigkeit (=geringe Vernetzungsdichte) aufweisen, ist diese Ergebnis nicht überraschend. Dagegen ist das 1,4-*cis*-Butendiol-modifizierte JS 222 gegen Dämpfe aller für die Prüfung relevanten Lösemittel beständig. Ein solches Ergebnis wird nur von einem MF-Harz von Elantas Beck (MF 8044) erreicht.

Wegen ihrer geringen Beständigkeit gegen Dämpfe von organischen Lösemitteln wurden JS 219 und JS 225 nicht weiter auf ihre chemische Resistenz gegen Flüssigkeiten geprüft. JS 222 zeigt eine gute Beständigkeit gegen organische Flüssigkeiten und gegen Säuren auf. Besonders positiv fällt sein Verhalten gegen schwach alkalische Lösungen auf. Während die meisten MF-Harze von Elantas Beck in der Waschlauge stark quellen und gegen 10%-ige Ammoniak-Lösung alle nicht beständig sind, zeigt JS 222 eine erhöhte Resistenz gegen diese Flüssigkeiten (Tab. 20).

Thermische Beständigkeit

Die thermische Beständigkeit eines Imprägnierharzes wird unter anderem über den Massenverlust durch thermischen Abbau ausgedrückt. Dazu wird eine Harzprobe bei hohen Temperaturen in einem Ofen gelagert. Ihre Massenveränderung wird anschließend überprüft. Die Temperatur, bei der eine Probe in einem festgelegten Zeitraum 50% ihres Gewichts verliert, ist der Temperaturindex (TI). Diese Größe ist immer relativ, weil sie stets auf ein Standardmaterial mit einem bekannten TI bezogen wird. Diese Methode ist leider sehr zeitaufwendig, weil es bei den meisten Materialien Monate bis Jahre dauert, bis sie 50% ihrer Masse verloren haben. Mit Hilfe von thermogravimetrischen Messungen (TGA) kann in einer kurzen Zeit ein TI-Schätzwert bestimmt werden, der meist eine gute Näherung darstellt⁶⁷⁾. Im Falle der neuen hyperbranched Harze wurde die so genannte Siemens-Methode verwendet. Anhand der TGA-Daten wird der TI mit Hilfe einer empirisch abgeleiteten Formel berechnet. In Tab. 21 sind die TI-Werte für die drei geprüften MF-Harze sowie für die MF-Harze von Elantas Beck dargestellt. Leider sind die Werte aus Tab. 21 nicht uneingeschränkt vergleichbar, weil sie aus zwei verschiedenen Messmethoden stammen. Zumindest kann jedoch festgestellt werden, dass die thermische Beständigkeit

der neuen Harze in derselben Größenordnung liegt wie die der Standard-MF-Harze von Elantas Beck.

Tabelle 21: Temperaturindex der MF-Harze von Elantas Beck (Dauerlagerung im Ofen) und der neuen hyperbranched Harze (Schätzwert nach Siemens**)*

Harzbezeichnung							
MF 8001 NV	MF 8001 UV 2	MF 8004	MF 8044	MF 8005	JS 219	JS 222	JS 225
127*	keine Angaben	129*	128*	118*	148**	147**	148**

Zusammenfassung

Nach der Überprüfung von mechanischen, elektrischen und thermischen Eigenschaften der fettsäuremodifizierten hyperbranched Harzen lässt sich Folgendes feststellen.

- Die Anwesenheit der Maleat/Fumarat-Doppelbindungen als reaktive Vernetzungsstellen reicht nicht aus, um in einer annehmbaren Zeit feste Probekörper zu erzielen.
- Die Einführung einer zusätzlichen reaktiven Doppelbindung (1,4-*cis*-Butendiol) kann die mechanischen Eigenschaften deutlich verbessern.
- Alle getesteten Harze härten sehr stark nach, d. h. die mechanischen Eigenschaften verbessern sich bei einer längeren Aushärtungszeit deutlich.
- Die elektrischen Eigenschaften der neuen hyperbranched Harze sind wesentlich besser als die der Standard-MF-Harze von Elantas Beck. Selbst sehr bei hohen Temperaturen behalten sie ihre Eigenschaften eines Dielektrikums bei.
- Die Einführung von 1,4-*cis*-Butendiol ins hyperbranched Harz wirkt sich ebenfalls positiv auf die Durchschlagfestigkeit und die Chemikalienresistenz aus.
- Die thermische Beständigkeit der neuen Harze ist mit der von Elantas Beck-Standard-Produkten vergleichbar.

Die guten elektrischen Eigenschaften der untersuchten Harze sind wahrscheinlich auf das vergleichsweise hohe mittlere Molekulargewicht und einen geringen niedermolekularen Anteil in den Harzen zurückzuführen. Außerdem spielt hierbei vermutlich ihre stark ausgeprägte Hydrophobie eine Rolle, die durch die Modifizierung mit Ölsäure zustande kommt.

Die mechanische Stabilisierung einer Wicklung ist eines der entscheidenden Kriterien für die Beurteilung der Güte eines Imprägnierharzes. Die folgenden Kapitel sind der

Fragestellung gewidmet, wie die mechanischen Eigenschaften im Falle der neuen hyperbranched Harze verbessert werden können. Da die Einführung einer zusätzlichen reaktiven Doppelbindungsart offensichtlich ein vielversprechender Ansatz ist, wird dieser Aspekt in verschiedene Richtungen ausgeweitet. Außerdem soll an der weiteren Verbesserung und Vereinfachung der Synthesemethode gearbeitet werden.

3.3.3 Modifizierung der Grundrezeptur der hyperbranched Harze unter Verzicht auf monofunktionelle Stopper

In den zahlreichen Versuchen, die zur Synthese von hyperbranched Harzen durchgeführt wurden, hat sich eine sichere Vermeidung der Gelierung während der Polykondensation als eine große Herausforderung herausgestellt. Der Zeitpunkt der Zugabe des monofunktionellen Stoppers (1-Hexanol) ist für das mittlere Molekulargewicht des Harzes entscheidend (s. Kap. 3.3.1). Dieses wiederum beeinflusst die wesentlichen Eigenschaften des Harzes. Wird der Stopper zu früh zugegeben, ist das mittlere Molekulargewicht des Harzes zu niedrig, um gute Eigenschaften zu erzielen. Wird es zu spät zugegeben, ist die Gefahr der Gelierung des Ansatzes groß. Für die industrielle Produktion wäre dies sehr kritisch, weil ein Misslingen des Ansatzes im Reaktor immer mit hohen Kosten verbunden ist.

Eine andere Möglichkeit, die Synthese von hyperbranched Harzen „gelierungssicher“ zu gestalten, ist der Einsatz einer der Komponenten im Überschuss. Dadurch wird das mittlere Molekulargewicht - im Vergleich zu einer äquimolaren Polykondensation - zwar reduziert, die Molekulargewichtsverteilung des Polymers wird aber auch schmalere. Gleichzeitig wächst naturgemäß die Anzahl der Endgruppen des im Überschuss verwendeten Monomers. Die Bestimmung des Überschusses, ab dem keine Vernetzung bei Umsätzen nahe 100% stattfindet, ist eine rein empirische Aufgabe. Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese Grenze für die Systeme MSA/TMP sowie MSA/1,4-*cis*-Butendiol/TMP bestimmt. In Tab. 22 sind die Versuchsergebnisse sowie die GPC-Daten, die Werte für dynamische Viskosität der synthetisierten Harze und ihre Gelierzeiten zusammengefasst.

Anhand der GP-Chromatogrammen in Abb. 51 kann man erkennen, dass durch den Überschuss an TMP die Polydispersität des MSA/TMP/Ölsäure-Harzes und das mittlere Molekulargewicht deutlich geringer geworden sind, als im Falle der Verwendung von 1-Hexanol (vgl. Kap. 3.3.1). Im Falle des Butendiol-haltigen Harzes beobachtet man das

Gegenteil. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das stöchiometrische Verhältnis zugunsten der trifunktionellen Komponente verschoben wurde und somit die Anzahl an Verzweigungen und die Polydispersität zunahm.

Tabelle 22: Verschiedene stöchiometrische Verhältnisse für die Systeme

MSA/TMP sowie MSA/1,4-cis-Butendiol/TMP und die Eigenschaften der erhaltenen Harze

Harzzusammensetzung	Mp	Mn	Mw	PD	$\eta_{\text{dyn.}}$ [mPa·s] bei 23°C	Gelierzzeit [min] bei 120°C, 2% _{Masse} K2
MSA:TMP:Ölsäure 1 : 1,1 : 1,1	Vernetzung					
MSA:TMP:Ölsäure 1 : 1,2 : 1,2 (JS 324)	1151	1567	4904	3,13	2100	20,92±1
MSA:Butendiol:TMP:Ölsäure 2 : 1 : 1,2 : 1,2	Vernetzung					
MSA:Butendiol:TMP:Ölsäure 2 : 1 : 1,3 : 1,3	Vernetzung					
MSA:Butendiol:TMP:Ölsäure 2 : 1 : 1,5 : 1,5	Vernetzung					
MSA:Butendiol:TMP:Ölsäure 2 : 1 : 1,7 : 1,7 (JS 329)	1151	1996	18158	9,10	12400	8,30±1

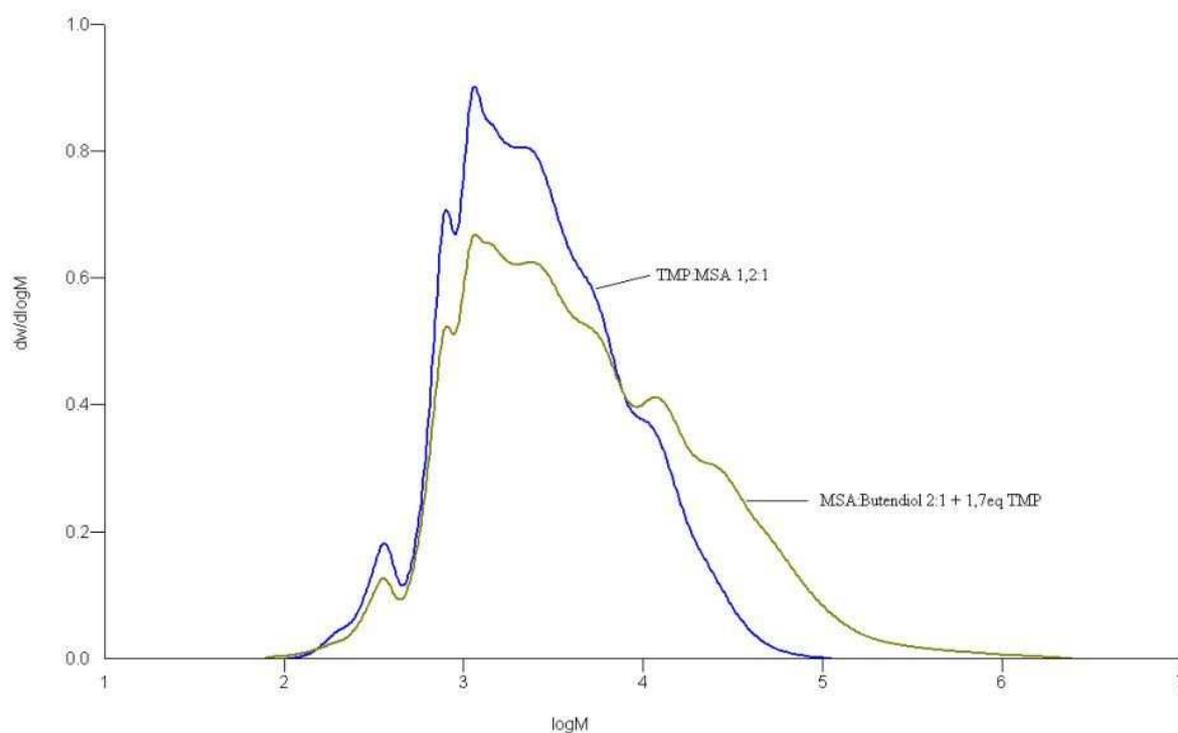


Abbildung 51: GP-Chromatogramme der hyperbranched Harze JS 324 (MSA:TMP:Ölsäure 1 : 1,2 : 1,2) und JS 329 (MSA:Butendiol:TMP:Ölsäure 2 : 1 : 1,7 : 1,7)

Die beschriebene Methode ist sehr „vernetzungssicher“, außerdem wird durch den Verzicht auf leichtflüchtige Verbindungen (z. B. 1-Hexanol) der Ansatz vor Unfällen bei Reaktionsführung (Temperatur, Vakuum) geschützt.

3.3.4 Versuche zur Modifizierung der Grundrezeptur der hyperbranched UP-Harze

Zwecks Erhöhung der Doppelbindungsichte im Endharz sollten neu synthetisierte Verbindungen als Endgruppen eingesetzt werden (Abb. 52).

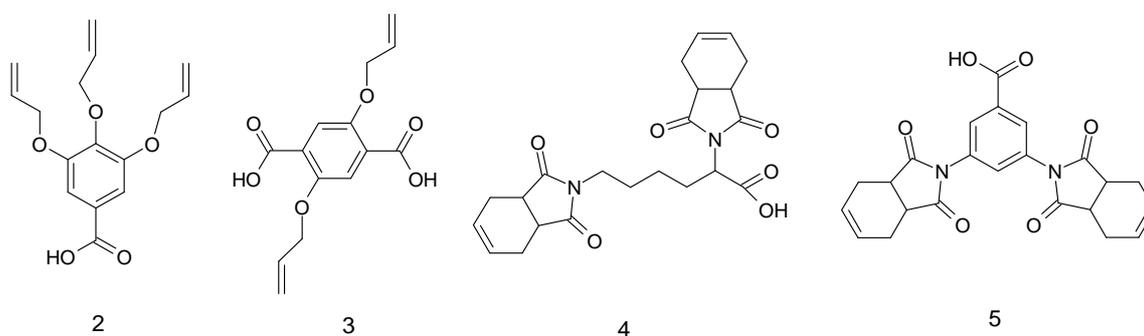


Abbildung 52: Neue Endgruppen und ein neues Monomer zur Modifizierung der hyperbranched MSA/-TMP-Polyester

Die Ölsäure im Grundharz sollte sukzessive durch **2**, **4** und **5**, MSA durch **3** ersetzt werden. In Tab. 23 sind die Ergebnisse dieser Versuche zusammengefasst. Unter „Standardrezeptur“ ist stets ein Harz auf der Basis von MSA, TMP, 1-Hexanol und Ölsäure gemeint (Abb. 34). Leider brachte der Einsatz der oben aufgeführten Verbindungen nicht den gewünschten Effekt. Alle Harze, die Allylarylether **2** und **3** enthielten, konnten radikalisch nicht vernetzt werden. Dies ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Tatsache zurückzuführen, dass **2** und **3** bei hohen Polykondensationstemperaturen die Claisen-Umlagerung vollziehen (Abb. 53). Dabei entstehen allylsubstituierte Diphenole, die bekanntermaßen radikalische Polymerisationsreaktionen inhibieren.

Die Imid-modifizierten Bausteine **4** und **5** haben sich insofern als ungeeignet erwiesen, als dass sie die Viskosität des Harzes drastisch erhöhen. Die Messung der Viskosität bei RT war nur bei einem Harz möglich (Ölsäure:**4** – 90:1, s. Tab. 23). Eine deutlich höhere Reaktivität des Harzes konnte durch den Einsatz von **4**, wie auch im Falle von **1**, nicht erzielt werden. Die Anwesenheit der stark polaren Imidgruppe führt dazu, dass die

Wechselwirkungen zwischen den Molekülendgruppen im Harz zunehmen. Dies ist die wahrscheinliche Ursache für den starken Anstieg der dynamischen Viskosität des Harzes.

Tabelle 23: Modifizierung der Standardrezeptur der hyperbranched UP-Harze mit neuen ungesättigten Endgruppen bzw. einem neuen Monomer sowie die dyn. Viskositäten und die Gelierzeiten der Harze

Harzzusammensetzung (Veränderung gegenüber Standardrezeptur)	$\eta_{\text{dyn.}}$ [mPa·s] bei 23°C	Gelierzeit [min], 2% _{Masse} K2
Ölsäure:2 - 70:30	ca. 5200	nicht härtbar
Ölsäure:2 - 90:10	ca. 3700	nicht härtbar
MSA:3 – 70:30	ca. 9200	nicht härtbar
MSA:3 – 90:10	ca. 7500	nicht härtbar
Ölsäure:4 - 70:30	bei RT fest	nicht bestimmt
Ölsäure:4 - 90:10	ca. 15500	14,0±1
Ölsäure:5 - 70:30	bei RT fest	nicht bestimmt
Ölsäure:5 - 90:10	bei RT fest	nicht bestimmt

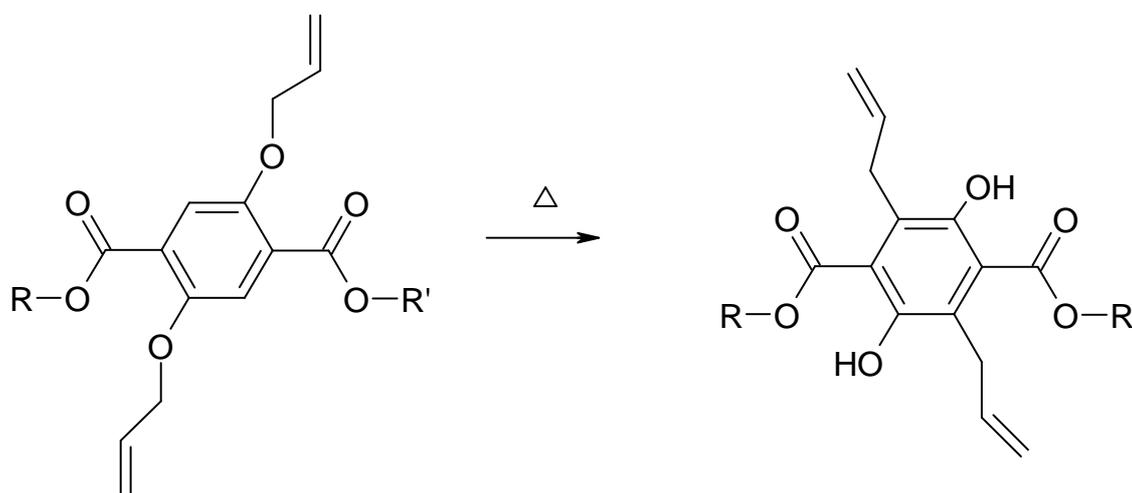


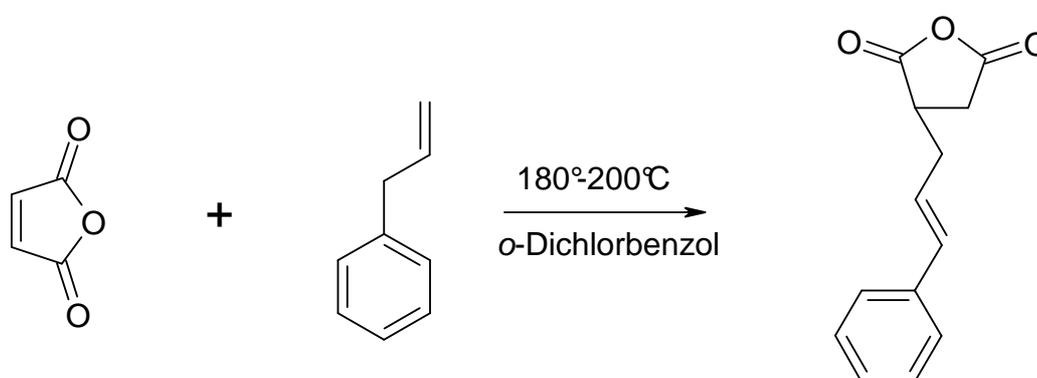
Abbildung 53: Claisen-Umlagerung am Beispiel von 3

Rezepturmodifizierung mit γ -Phenylallylbernsteinsäureanhydrid (6)

Ein weiteres in Frage kommendes Monomer für die Darstellung ungesättigter Polyester ist γ -Phenylallylbernsteinsäureanhydrid. Es wurde erstmals von Alder et al.⁵⁸⁾ dargestellt.

In dieser Publikation beschrieben die Autoren auch erstmals den Reaktionstyp, der heute als Alder-En-Reaktion bezeichnet wird. Diese Reaktion ist mit der Diels-Alder-Reaktion verwandt. Als Ene fungieren Verbindungen mit einem allylständigen Wasserstoffatom, als Enophile Verbindungen mit einer olefinischen Doppelbindung. Wie auch im Falle der Diels-Alder-Reaktion, verläuft die En-Reaktion dann besonders rasch, wenn ein elektronenreiches En mit einem elektronenarmen Enophil reagiert. Um genau diese Konstellation handelt sich bei der Reaktion zwischen Allylbenzol und Maleinsäureanhydrid (Abb. 54).

Über Polymere aus dieser Verbindung ist bislang wenig publiziert worden. Shaaban et al. haben Polyester aus **6** und verschiedenen Diolen synthetisiert^{60, 61}). Sie berichten, dass die



Mechanismus: [1,5]-C-H-sigmatrope Umlagerung
oder $[2\pi + 2\sigma, 2\pi]$ -Cycloaddition

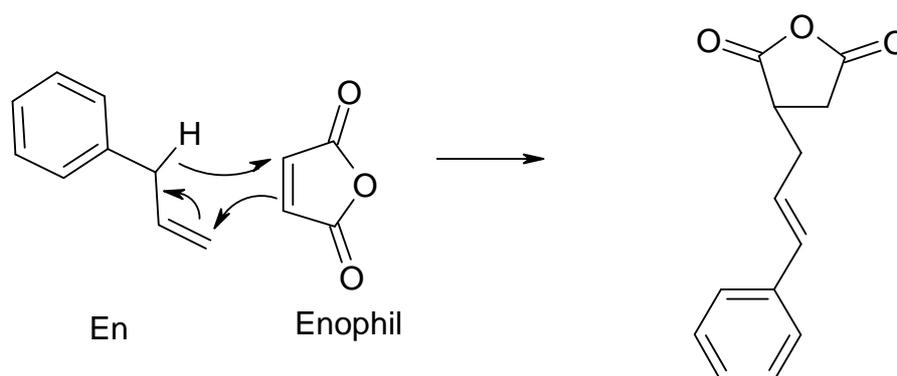


Abbildung 54: Darstellung von γ -Phenylallylbernsteinsäureanhydrid (**6**) nach Rondestvedt⁵⁹); Mechanismus der En-Reaktion zwischen Allylbenzol und MSA

erhaltenen Polyester mit Styrol härtbar sind. Tatsächlich kann γ -Phenylallylbernsteinsäureanhydrid als β -substituiertes Styrol betrachtet werden. Es ist bekannt, dass β -substituierte Styrole (z. B. β -Methylstyrol) radikalisch nicht homopolymerisiert werden können⁶²⁾. Dagegen lässt es sich mit Maleinsäureanhydrid copolymerisieren^{63, 64)}. Deshalb könnte **6** in Verbindung mit MSA als Monomer für ungesättigte Polyesterharze interessant sein.

Als Modellsubstanz sollte der Polyester aus **6** und 1,6-Hexandiol dienen. Die Monomere wurden direkt bei 180°-200°C polykondensiert (Abb. 55). In Abb. 56 ist das MALDI-TOF-Massenspektrum dieses Polyesters dargestellt. Es zeigt, dass eine Polykondensation von **6** ohne Nebenreaktionen möglich und die Doppelbindung von γ -Phenylallylbernsteinsäureanhydrid selbst bei hohen Temperaturen stabil ist.

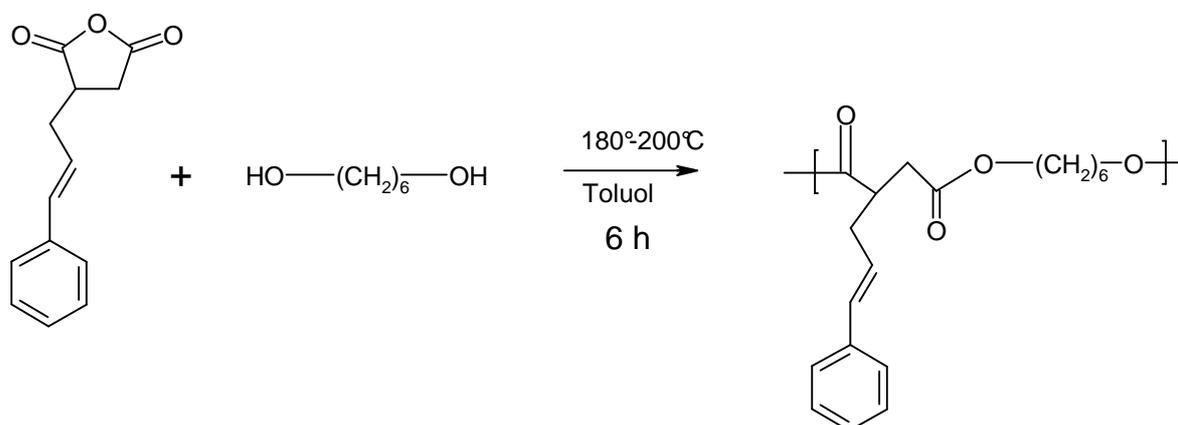


Abbildung 55: Polykondensation von γ -Phenylallylbernsteinsäureanhydrid mit 1,6-Hexandiol

Nun wurde das Standardpolyesterharz modifiziert, indem MSA durch γ -Phenylallylbernsteinsäureanhydrid sukzessive ersetzt wurde. Die Gelierzeit, die Viskosität und die Shore A-Härte der Probekörper nach Härtung in dicker Schicht wurden bestimmt. Die Daten sind in Tab. 24 zusammengefasst.

Auf die dynamische Viskosität wirkt sich die Modifizierung erwartungsgemäß nicht aus, weil das Polyestergrundgerüst rein aliphatisch blieb. Die Experimente haben gezeigt, dass der Einbau von **6** leider keine Erhöhung der Reaktivität (Verlängerung der Gelierzeit mit steigendem Anteil an **6**) und somit keine Erhöhung der Vernetzungsdichte mit sich bringt. Die Daten aus Tab. 24 sprechen dafür, dass die Doppelbindung von **6** nicht oder kaum in die radikalische Vernetzung involviert wird. Offensichtlich verläuft die radikalische

Copolymerisation der Maleat/Fumarat-Doppelbindung mit der Doppelbindung von γ -Phenylallylbersteinsäureanhydrid langsamer,

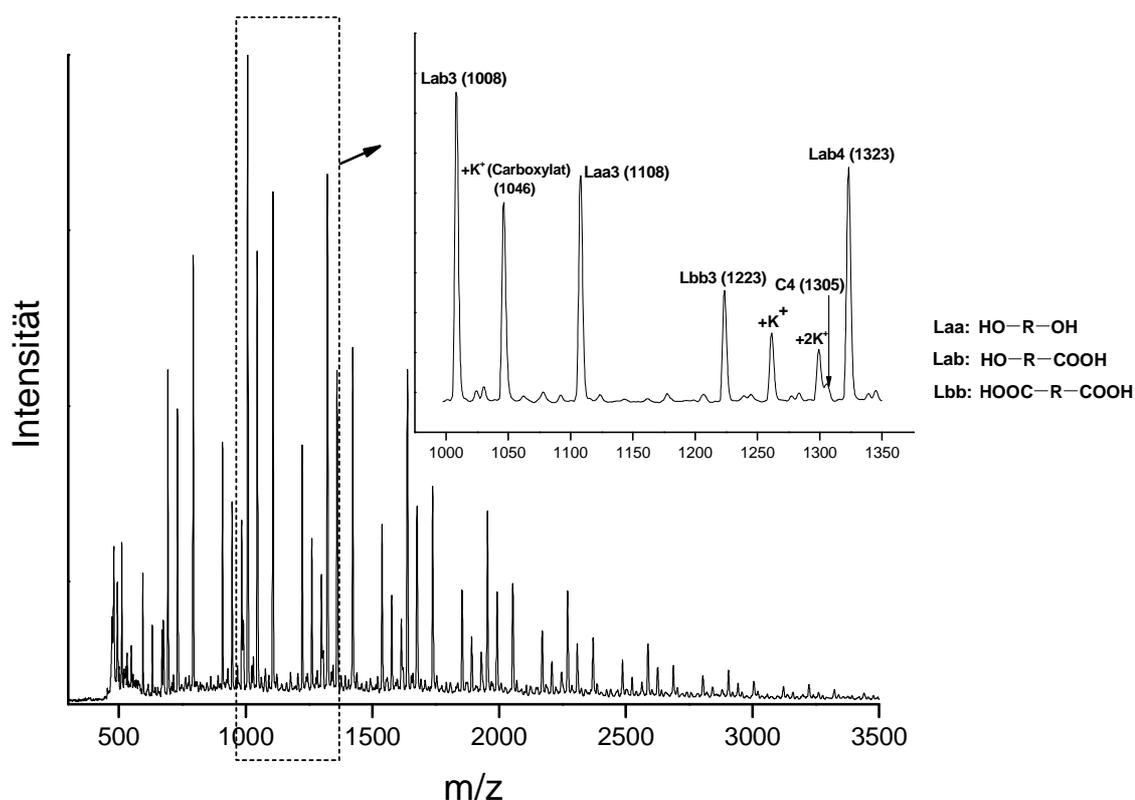


Abbildung 56: MALDI-TOF-Massenspektrum des Polyesters aus **6** und 1,6-Hexandiol

Tabelle 24: Daten zur dynamischen Viskosität und zum Härungsverhalten der γ -Phenylallylbersteinsäureanhydrid-modifizierten hyperbranched MF-Harze

Harzzusammensetzung	$\eta_{\text{dyn.}}$ [mPa·s] bei 23°C	Gelierzeit [min], 2% _{Masse} K2 bei 120°C	Shore A – Härte eines ausgehärteten Probekörpers
MSA: 6 – 100:0	ca. 6500	20,0±1	70±1
MSA: 6 – 70:30	ca. 6300	25,3±1	51±1
MSA: 6 – 50:50	ca. 6700	30,5±1	39±1
MSA: 6 – 30:70	ca. 6500	48,0±1	30±1
MSA: 6 – 0:100	ca. 6000	nicht härtbar	---

als die Homopolymerisation der Ersteren. Die Homopolymerisation der Ester von **6** findet erwartungsgemäß nicht statt. Mögliche Ursachen für die Reaktionsträgheit der Doppelbindung von **6** sind die gute Stabilisierung des Radikals durch den Methylene-Substituenten (Allyl-Radikal) sowie die sterische Abschirmung der Doppelbindung durch den Bernsteinsäure-Rest.

Eine weitere Möglichkeit, die Reaktivität eines Harzes zu erhöhen und gleichzeitig seine Viskosität zu reduzieren, ist die Verwendung eines schwer flüchtigen Reaktivverdünners. Kommerziell verwendete Reaktivverdünner wurden in der Einleitung bereits erwähnt. Zusätzlich sollten im Rahmen dieser Arbeit alternative Verbindungen auf ihre Eignung als Reaktivverdünner hin untersucht werden.

3.3.5 Verwendung von Reaktivverdünnern für hyperbranched UP-Harze

Ein hyperbranched Standardharz wurde mit einer Reihe von ungesättigten Reaktivverdünnern versetzt. Es wurde die Reaktivität der Mischungen sowie das Härungsverhalten in dicker Schicht untersucht. Die zum Einsatz gekommenen Substanzen sind in Abb. 57 dargestellt.

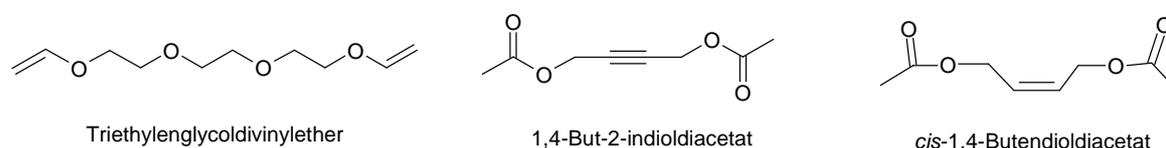


Abbildung 57: Als Reaktivverdünner für hyperbranched UP-Harze getestete Verbindungen

Es wurden jeweils 10 bzw. 20 %_{Masse} der drei Verbindungen mit einem hyperbranched Standardharz (TMP/MSA/1-Hexanol/Ölsäure) vermischt, bis ein homogenes Harz entstand. Als Initiator wurden 2%_{Masse} Härter K2 zugegeben. Es wurden die Gelierzeiten bei 120°C bestimmt und die Harze in dicker Schicht ausgehärtet. Leider ist bei keinem der Verdünner der gewünschte Effekt einer Reaktivitätssteigerung eingetreten. Im Gegenteil, die Gelierzeiten wurden zwei- bis dreimal länger und die Probekörper um etwa den gleichen Faktor weicher, als die vom reinen Grundharz.

Ester der Sorbinsäure (2,4-Hexadiensäure) können aufgrund ihrer beiden konjugierten Doppelbindungen in der aliphatischen Kette als Reaktionspartner für andere Doppelbindungen in einem MF-Harz interessant sein. Neben einer rein radikalischen

Vernetzung ist eine Vernetzung über den Diels-Alder-Mechanismus im Falle von Di- oder Triestern denkbar. Allerdings stellt die Synthese solcher Ester ein erhebliches Problem dar, weil die Sorbatreste bei Veresterungstemperaturen radikalisch vernetzt werden und man ein Gel erhält. In einigen Patenten wird die Synthese von Polysorbaten aus Polyolen und Sorbinsäure beschrieben^{65, 66}. Bevorzugt wird dabei die direkte säurekatalysierte (z. B. mit *p*-Toluolsulfonsäure) Veresterung bei Temperaturen über 120°C unter azeotroper Entfernung von Wasser mit Toluol. Dabei muss ein Inhibitor der radikalischen Polymerisation eingesetzt werden.

Für den Einsatz der Polysorbate in der Elektroisolation darf keine freie starke Säure im Harz vorhanden sein, weil sonst die Bauteile dadurch angegriffen würden. Die Entfernung der Säure aus dem Produkt ist allerdings aufwendig. In einem der Patente⁶⁵ wird vorgeschlagen, nach Beendigung der Veresterung zur Neutralisation des Reaktionsgemisches Ammoniak-Gas durchzuleiten. Dies macht eine ansonsten sehr einfache Synthesemethode aufwendig und teuer. Der Ersatz der Säuren durch andere Katalysatoren könnte eine Lösung des Problems sein. Metalltrifluormethansulfonate (Triflate) stellen in diesem Fall eine Alternative dar, weil sie Temperaturen ab 60°C Veresterungsreaktionen effektiv katalysieren. Auf ihre katalytische Wirkung wird in Kap. 3.4 in einem anderen Zusammenhang eingegangen.

Es wurden verschiedene Polyethylenglycoldisorbate aus PEG 200 bzw, PEG 400 mit Metalltriflaten als Katalysatoren dargestellt (Abb. 58). Die Ergebnisse sind in Tab. 25 zusammengefasst.

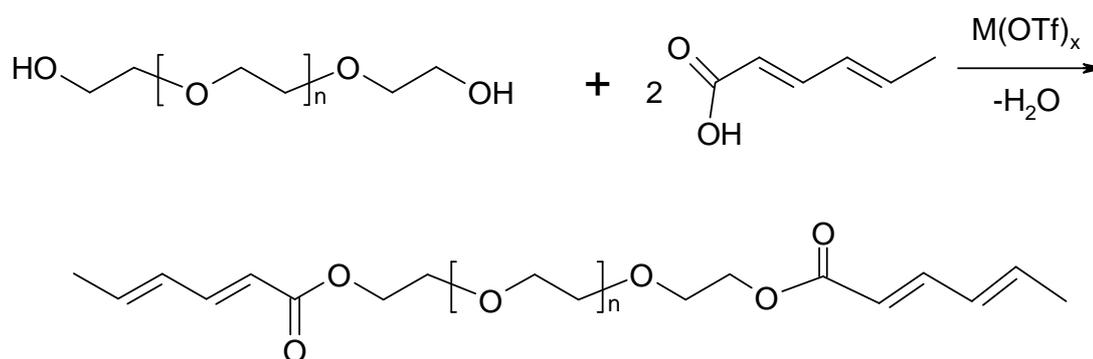


Abbildung 58: Darstellung eines PEG-Disorbats mit einem Metalltriflat als Katalysator

Wurde bei der Reaktion kein Radikalfänger verwendet, kam es unabhängig vom Diol, vom Katalysator oder der Reaktionszeit entweder während der Reaktion oder nach einigen Tagen bei RT zur Vernetzung des Disorbats.

Tabelle 25: Ergebnisse der Veresterung von PEG 200 und PEG 400 mit Sorbinsäure unter Verwendung von Metalltriflaten als Katalysatoren

Diol	Reaktionsbedingungen	Katalysator	Ergebnis
Polyethylenglykol 400	120°C, Schmelze	Al(OTf) ₃ , 1:200	Vernetzung während der Reaktion
Polyethylenglykol 400	140°C, Toluol, 16 h	Hf(OTf) ₄ , 1:200	Vernetzung nach einigen Tagen bei RT
Polyethylenglykol 400	140°C, Toluol, 16 h	Al(OTf) ₃ , 1:200	Vernetzung nach einigen Tagen bei RT
Polyethylenglykol 200	120°C, Schmelze	Al(OTf) ₃ , 1:200	Vernetzung während der Reaktion
Polyethylenglykol 200	140°C, Toluol, 16 h	Al(OTf) ₃ , 1:200 + 0,1% Masse des Gemischs Benzochinon: Hydrochinon:di-tert- Butylhydrochinon- 1:1:1	Keine Vernetzung
Polyethylenglykol 400	140°C, Toluol, 16 h	Al(OTf) ₃ , 1:200 + 0,1% Masse des Gemischs Benzochinon: Hydrochinon:di-tert- Butylhydrochinon- 1:1:1	Keine Vernetzung

Die so erhaltenen Disorbate wurden mittels ¹H-NMR charakterisiert (s. Experimenteller Teil). Es handelt sich um hoch siedende, bei RT mittelviskose Flüssigkeiten. Sie wurden bezüglich Ihrer Eignung als Reaktivverdünner für die hyperbranched UP-Harze überprüft. Die Ergebnisse werden im Folgenden zusammen mit den Resultaten für andere Reaktivverdünner vorgestellt.

Acrylatmodifizierte Polyole finden eine breite Anwendung in der Harzchemie. Es gibt eine Reihe von kommerziell verwendeten Polyetheracrylatharzen, die z. B. von der Firma BASF unter dem Handelsnamen Laromer® vertrieben werden. Als Reaktivverdünner für UP-Harze ist beispielsweise Laromer® PO 33F bekannt⁶⁷⁾, das im Datenblatt von BASF als alkoxyliertes Trimethylolpropantriacyrlat beschrieben wird (Abb. 59).

Die Firma Elantas Beck verwendet einen Reaktivverdünner (RV 9054) auf der Basis von 3-Methyl-3-buten-1-ol (Isoprenol) (Abb. 59).

Laromer® PO 33F und RV 9054 wurden als Reaktivverdünner für die neuen hyperbranched UP-Harze getestet. In Tab. 26 sind die Testergebnisse zusammen mit den Ergebnissen für PEG 200- und PEG 400-Disorbate vorgestellt.

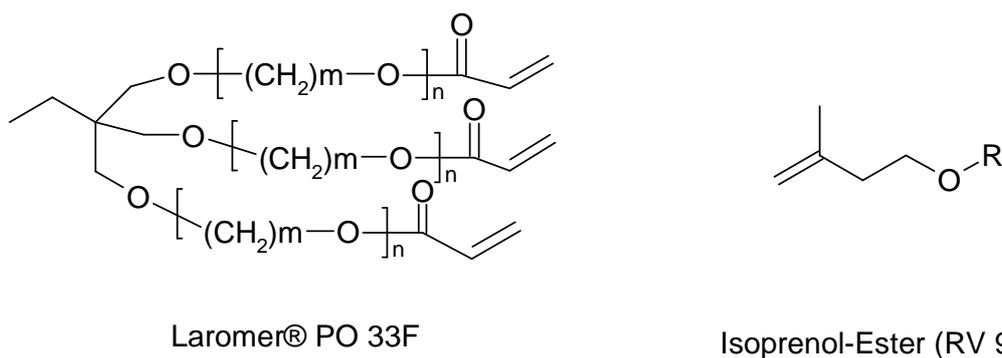


Abbildung 59: Strukturformel von Laromer PO 33F und eines Isoprenolesters (RV 9054)

Die größten Verbesserungen bezüglich der Reaktivität (Gelierzeit) der Harze sowie der Härte der Probekörper brachte erwartungsgemäß Laromer® PO 33F. Die schnelle Gelierung und die deutliche Steigerung der Shore A-Härte ist auf die sehr reaktive Acrylat-Doppelbindung zurückzuführen, die zu einer schnellen Bildung eines dichten dreidimensionalen Netzwerks innerhalb des Harzes führt.

Tabelle 26: Ergebnisse der Test verschiedener Reaktivverdünner für hyperbranched UP-Harze

Material	Viskosität [mPa·s] bei 23°C	Gelierzeit bei 120°C [min], 2% _{Masse} K2	Shore-Härte A	Beurteilung der Probekörper nach IEC464-2
JS 324 pur	2100	20,1	72	3.1
JS 324+10% Laromer PO33	1800	8,3	80	2.1
JS 324+20% Laromer PO33	1500	6,4	90	2.1
JS 324+10% RV 9054	2000	21,4	75	3.2
JS 324+20% RV 9054	1800	23,4	75	3.2
JS 324+10% PEG 200-Disorbat	1900	15,6	74	3.1
JS 324+20% PEG 200-Disorbat	1700	12,5	70	3.1
JS 324+10% PEG 400-Disorbat	1900	16,0	70	3.1
JS 324+20% PEG 400-Disorbat	1700	14,2	68	3.1
JS 329 pur	12400	8,3	88,5	2.1
Laromer PO33 pur	70-130	6	>100	1.3
JS 329+10% Laromer PO33	10500	7,5	95	2.1
JS 329+20% Laromer PO33	8200	7,2	97,5	2.1
JS 329+30% Laromer PO33	5500	5,5	98	2.1
JS 329+10% PEG 200-Disorbat	11100	7,3	85	2.1
JS 329+20% PEG 200-Disorbat	9700	6,9	84	2.1
JS 329+10% PEG 400-Disorbat	11000	7,5	80	2.1
JS 329+20% PEG 400-Disorbat	9500	7,0	79	2.1

Der Einsatz von RV 9054 hat sich dagegen selbst bei 20% Zusatz auf das Härungsverhalten von JS 324 kaum ausgewirkt, deshalb wurde es für JS 329 nicht weiter getestet. Im Falle der beiden PEG-Disorbate war eine Beschleunigung der Gelierung (ca. -4 min je 10% Reaktivverdünner) zu beobachten, leider führte ihre Verwendung jedoch nicht zu besseren mechanischen Eigenschaften der ausgehärteten Harze.

Es ist positiv anzumerken, dass bei der Verwendung von Laromer® PO 33F mit JS 3,24 und JS 329 komplett rissfreie Probekörper erhalten wurden, obwohl dieser Reaktivverdünner alleine zu einer starken Rissbildung neigt.

Zusammenfassung

Die Eigenschaften der hyperbranched UP-Harze können durch den Einsatz einiger Reaktivverdünner positiv beeinflusst werden. Neben dem positiven Effekt der Viskositätsreduzierung lässt sich durch die Verwendung von Polyacrylat- und Polysorbit-Reaktivverdünnern die Reaktivität der Harze steigern. Im Falle der Acrylatharze können die mechanischen Eigenschaften der ausgehärteten Harze ebenfalls deutlich verbessert werden.

3.4 Metalltrifluormethansulfonate als Katalysatoren für Polyesterdarstellung

3.4.1 Polykondensationen von Maleinsäureanhydrid mit verschiedenen Diolen

Wie bereits in Kap. 1.1.4 erwähnt, können für die Herstellung von ungesättigten Polyestern Katalysatoren von Vorteil sein, die Veresterungsreaktionen bei niedrigen Temperaturen effektiv katalysieren. Neben wirtschaftlichen und ökologischen Vorteilen könnten durch niedrige Polykondensationstemperaturen Nebenreaktionen an Doppelbindungen (Ordeltsaturation, Isomerisierung Maleat/Fumarat, radikalische Vernetzung) vermieden werden. Durch direkte Veresterung von MSA mit Di- oder Polyolen bei Temperaturen über 100°C ist es unmöglich, stereoreguläre Maleinsäurepolyester darzustellen, weil dann bereits die Isomerisierung zu Fumarat stattfindet. Die einzige in der Fachliteratur beschriebene Synthesemethode, die zu solchen stereoregulären Polyestern führt, basiert auf der nucleophilen Substitution von α,ω -Dibromalkanen durch Kaliummaleat⁶⁸⁻⁷⁰ (Abb. 60). Spassky et al. haben die physikalischen Eigenschaften stereoregulärer Malein – und Fumarsäurepolyester miteinander verglichen. Die Glasübergangstemperatur der Maleinsäurepolyester lag in allen Fällen deutlich niedriger als die der Fumarsäurepolyester. Die dynamische Viskosität bei 150°C war im Falle der Maleinsäurepolyester um den Faktor

10 niedriger als die der Fumarsäurepolyester⁶⁹⁾. Stereoreguläre Polyester auf der Basis von MSA könnten also einen möglichen Weg zur Synthese niedrigviskoser MF-Harze darstellen.

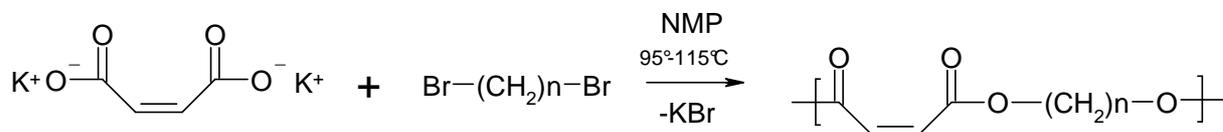


Abbildung 60: Synthese von stereoregulären Maleinsäurepolyestern nach Spassky et al⁶⁸⁻⁷⁰⁾

MSA wurde mit verschiedenen Diolen bei 60° bzw. 100°C in der Schmelze polykondensiert. Als Katalysatoren wurden Trifluormethansulfonate verschiedener Seltenerdmetalle verwendet (Abb. 61). Der Umsatz und der Isomerisierungsgrad zu Fumarat wurden mittels ¹H-NMR bestimmt. Abb. 62 zeigt exemplarisch das ¹H-NMR-Spektrum des Polyesters aus MSA und 1,6-Hexandiol mit Bi(OTf)₃ als Katalysator und einer Polykondensationstemperatur von 60°C. In Tab. 27 sind die Ergebnisse von Polykondensationen unter verschiedensten Bedingungen zusammengefasst. Bei allen verwendeten Diolen war der Umsatz nach 24 h nahe 100%. Der Einsatz des Diols in 2%igem molaren Überschuss bewirkte sowohl bei 1,6-Hexandiol, als auch bei 1,4-Butandiol eine Reduzierung des mittleren Molekulargewichts des Polyesters. Das höchste mittlere Molekulargewicht (M_n und M_w) wurde bei der Polykondensation von 1,6-Hexandiol mit MSA und Bi(OTf)₃ als Katalysator bei 100°C erhalten. Bei dieser Temperatur findet bereits die in Kap. 3.2.4 beschriebene Ordeltsaturation (Addition der Hydroxygruppe des Diols an die Maleat-/Fumarat-Doppelbindung) statt (Abb. 64). Die ¹H-NMR-Signale bei 3,68, 3,37 sowie zwischen 2,63 und 2,80 ppm stammen von den Protonen der Ordeltsaturation. Als Modellverbindung für diese Addukte kann Pentoxybernsteinsäure (Abb. 63) dienen.

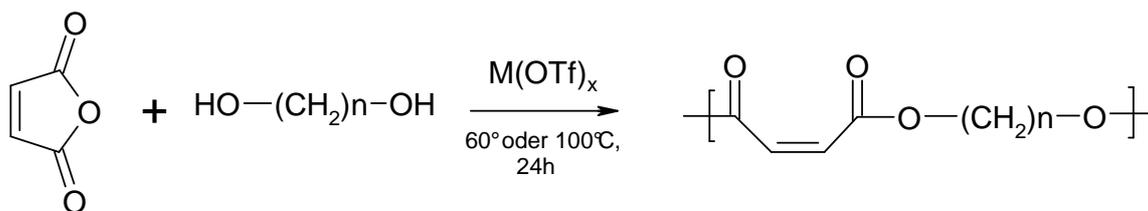
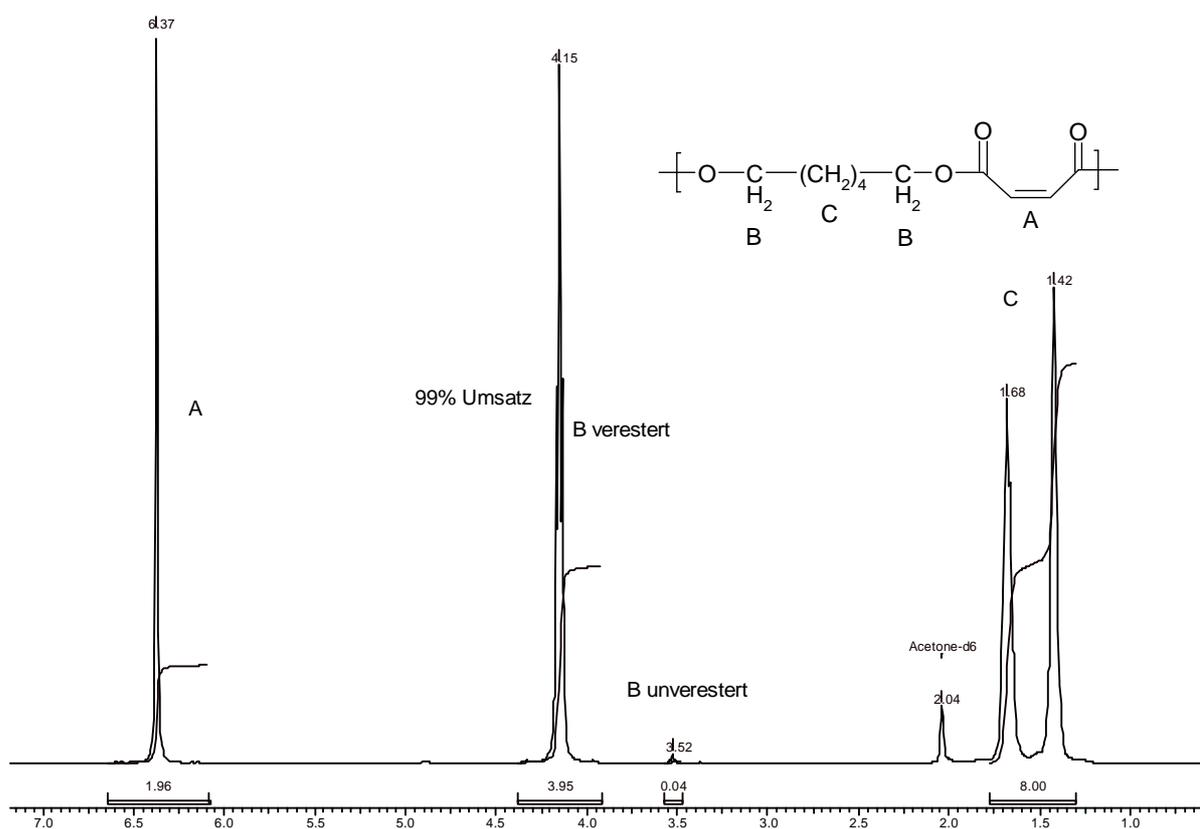


Abbildung 61 : Darstellung von Maleinsäurepolyestern unter Verwendung von Metalltriflaten als Katalysatoren

Abbildung 62: 1H -NMR des MSA/1,6-Hexandiol-Polyestersnach 24h Polykondensation in der Schmelze bei 60°C mit $Bi(OTf)_3$ als KatalysatorTabelle 27: Ergebnisse der Polykondensationen von MSA mit verschiedenen Diolen und $Bi(OTf)_3$ oder TfOH als Katalysator (Monomer/Katalysator-Verhältnis 200:1)

Diol	Katalysator	Reaktionsbedingungen	Umsatz (1H -NMR), %	Isomerisierung Maleat/Fumarat, %	Viskosität, [dL/g]	Mn, Mw
Hexandiol	$Bi(OTf)_3$	60°C, 24h	99,0	0	0,25	8164, 18016
Hexandiol	$Bi(OTf)_3$	100°C, 24h	99,5	3,0	0,30	14707, 53026
Hexandiol	$Bi(OTf)_3$	60°C, 24h, 2mol% Überschuss an Diol	95	0	0,15	4117, 11621
Hexandiol	TfOH	60°C, 24h	97,7	0	0,17	6544, 13321
Hexandiol	ohne	180°C, 24h, Toluol	93,5	23,9	0,09	3576, 7551
Ethylenglycol		60°C, 24h	Vernetzung			
Butandiol	$Bi(OTf)_3$	60°C, 24h, 2mol% Überschuss an Diol	97,3	0	0,11	3305, 10839
Butandiol	$Bi(OTf)_3$	100°C, 24h	100,0	0	0,23	5043, 18016
Butandiol	$Bi(OTf)_3$	60°C, 24h	99,3	0	0,16	4239, 12785
Decandiol	$Bi(OTf)_3$	60°C, 24h	97,3	0	0,15	4530, 10762
Octandiol	$Bi(OTf)_3$	60°C, 24h	98,8	0	0,15	5124, 11697

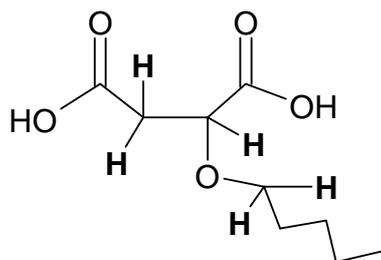


Abbildung 63: Pentoxybernsteinsäure, eine Modellverbindung für die Ordelet saturation bei der Polykondensation von MSA mit 1,6-Hexandiol

Argade et al⁵²⁾ haben Pentoxybernsteinsäure dargestellt und charakterisiert. Sie geben die ¹H-NMR-Daten dieser Verbindung in Aceton-d₆ wie folgt an: ... 2.63 (dd, 1 H), 2.80, (dd, 1 H)-, 3.46 (q, 1 H), 3.70 (q, 1H), 4.26 (dd, 1 H) (fett unterlegte Protonen). Diese Angaben stimmen mit den Daten aus Abb. 64 sehr gut überein.

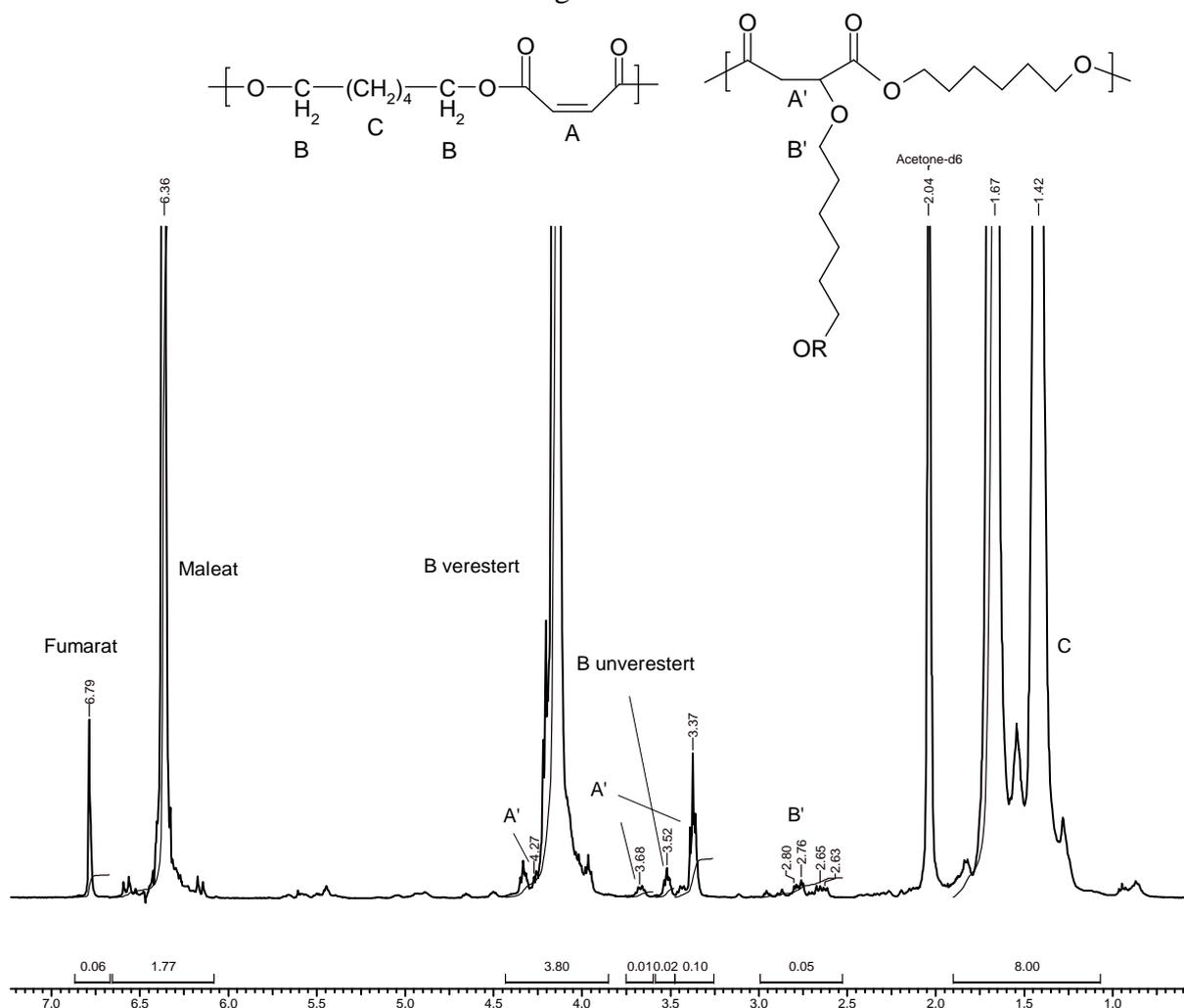


Abbildung 64: ¹H-NMR des MSA/1,6-Hexandiol-Polyesters nach 24h Polykondensation in der Schmelze bei 100°C mit Bi(OTf)₃ als Katalysator

Durch die Ordelt saturation kommt es zu Verzweigungen im Polyester, wodurch die Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n) breiter wird. Bei 60°C entsteht ein Polyester mit einer Polydispersität von 2,2, was dem Idealwert für ein lineares Polymer von 2 nahekommt. Das 100°C-Produkt hat eine Polydispersität von ca. 3,6. Dieses Ergebnis deutet ebenfalls auf Verzweigungen in der Polymerkette hin. Die Ordelt saturation kann sogar zur Vernetzung des Polyesters führen, wie das am Beispiel von Ethylenglycol (Tab. 27) deutlich wird. Die Wirksamkeit der Metalltriflate als Veresterungskatalysatoren wird deutlich, wenn man die Ergebnisse der Polykondensationen mit einer nicht katalysierten Polykondensation vergleicht (Tab. 27). Nach 24h bei 180°C ohne Katalysator unter Verwendung von Toluol als Schlepplmittel erhält man einen Umsatz von ca. 94%. Ca. 10% der Maleat-/Fumarat-Doppelbindungen gehen durch die Ordelt saturation verloren wie das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Abb. 65 zeigt.

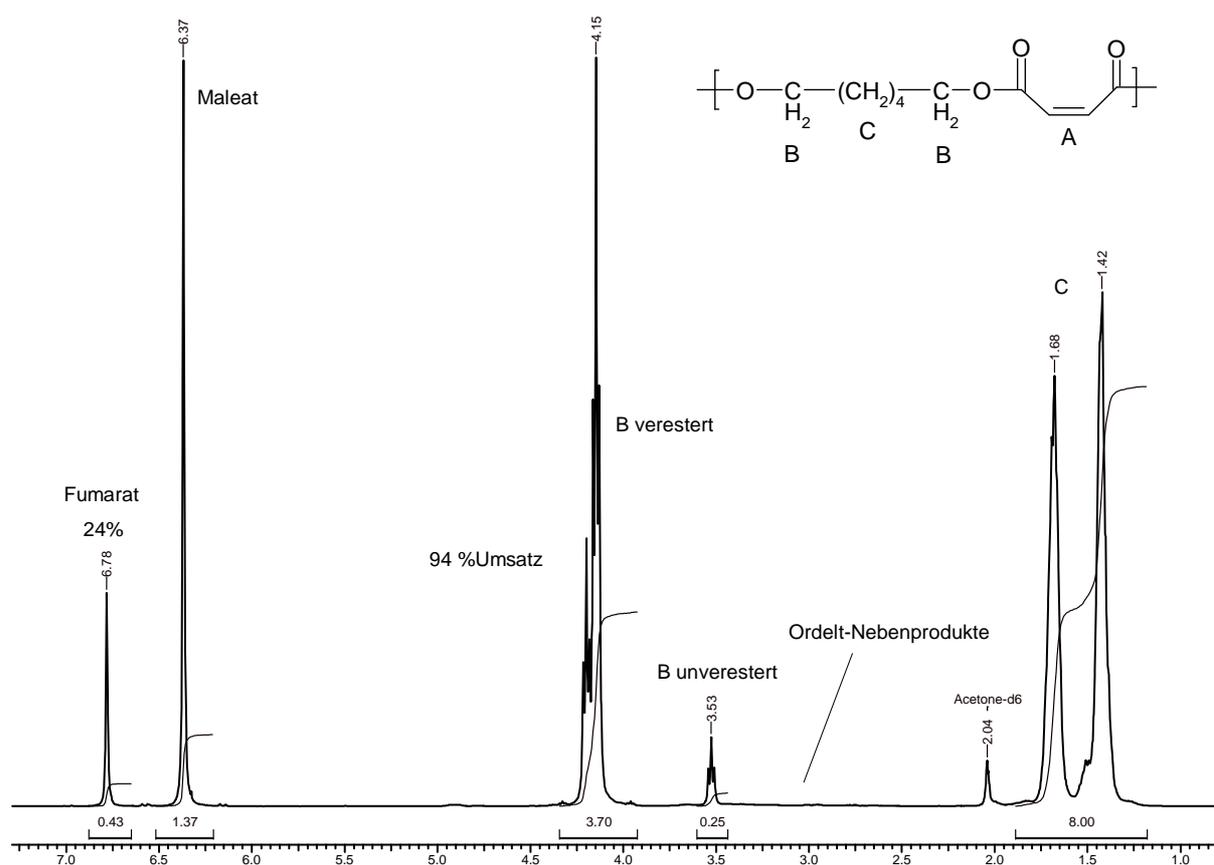


Abbildung 65: $^1\text{H-NMR}$ des MSA/1,6-Hexandiol-Polyesters
nach 24h Polykondensation in der Schmelze bei 180°C ohne Katalysator

Vergleicht man dieses Ergebnis mit den katalysierten Polykondensationen bei 60°C bzw. 100°C, so wird deutlich, dass die Ordelt saturation ein säurekatalysierter Vorgang ist. Bei

100°C und Bi(OTf)₃ als Katalysator gehen etwa genau so viele Doppelbindungen verloren wie bei 180°C ohne Katalysator (jeweils ca. 10%). Selbst bei 60°C sind es immer noch ca. 2%. Die Isomerisierung Maleat/Fumarat hängt dagegen wesentlich stärker von der Reaktionstemperatur ab. Bei 60°C erhält man ein streng stereoreguläres Maleinsäurepolyester, bei 100°C beträgt der Isomerisierungsgrad im Falle von 1,6-Hexandiol ca. 3%, bei 180°C ohne starke Säure als Katalysator ca. 24%. Im Falle von 1,4-Butandiol erhält man sogar einen stereoregulären Maleinsäurepolyester.

Viele Indizien sprechen dafür, dass die katalytisch wirksame Spezies bei den Polykondensationen mit Metalltriflaten die Trifluormethansulfonsäure (TFOH) ist. Sie entsteht in situ und wird langsam während der ganzen Reaktion abgegeben. Marko et al.⁷¹⁾ haben gezeigt, dass die Acylierung von Alkoholen mit Benzoesäureanhydrid und Acetanhydrid unter Verwendung von Metalltriflaten durch die in situ entstehende Trifluormethansulfonsäure katalysiert wird. Wurde eine sterisch gehinderte Base (Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin) zur Neutralisation der Trifluormethansulfonsäure eingesetzt, gingen die Umsätze von 100% auf unter 10% zurück. Das Dissoziationsgleichgewicht des Salzes ist wahrscheinlich für die katalytische Wirkung entscheidend. Je stärker dieses Gleichgewicht auf der Seite der freien Säure liegt, desto schneller verläuft die Veresterung. Um diese Hypothese zu bestätigen, wurde eine Polykondensation mit Trifluormethansulfonsäure durchgeführt (Tab. 27). Der Umsatz und das mittlere Molekulargewicht waren mit den Polykondensationen mit Bismuthtriflat vergleichbar. Außerdem wurden zum Vergleich drei andere Metalltriflate als Katalysatoren verwendet (Tab. 28).

Tabelle 28: Ergebnisse der Polykondensationen von MSA und 1,6-Hexandiol unter Verwendung von Metalltriflaten als Katalysatoren

Katalysator	Umsatz (¹ H-NMR), %	pH-Wert (wässrige Lösung, c=0,023mol/L*)	Isomerisierung Maleat/Fumarat, %	Viskosität, [dL/g]	Mn, Mw
Bi(OTf) ₃	99,0	1,05	0	0,25	8164, 18016
Hf(OTf) ₄	99,3	0,90	0	0,25	9231, 22393
Al(OTf) ₃	97,0	3,4	0	0,16	5026, 9945
Sc(OTf) ₃	96,7	3,25	0	0,13	4561, 8452

**entspricht in etwa der Konzentration des Metalltriflats in der Polyesterschmelze bei einem Monomer:Katalysator-Verhältnis von 200:1*

Die Ergebnisse zeigen, dass die katalytische Wirksamkeit des Metalltriflats mit seinem pH-Wert in wässriger Lösung korreliert. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die Veresterung durch die Protonen der Trifluormethansulfonsäure katalysiert wird. Mit einem pKs-Wert von ca. -15 ist sie eine der stärksten Säuren überhaupt und somit ein sehr effizientes Protonierungsmittel. Deshalb ist es nicht überraschend, dass schon bei 60°C fast vollständige Umsätze erreicht werden. Das Kation im Salz spielt offensichtlich nur insofern eine Rolle, als dass das Dissoziationsgleichgewicht vom Gegenion abhängt.

Bei der Verwendung einer starken Säure bei der Darstellung von Polyestern finden vermehrt Umesterungsreaktionen statt, weil Säureprotonen auch die Alkoholyse oder die Acidolyse der Esterbindung katalysieren. So genannte back-biting-Reaktionen gehören ebenfalls zu den Umesterungsreaktionen. Dabei reagiert eine funktionelle Endgruppe mit einer Estergruppe in der Kette unter Entstehung eines Makrozyklus und einer um diesen Makrozyklus verkürzten Polyesterkette (Abb. 66).

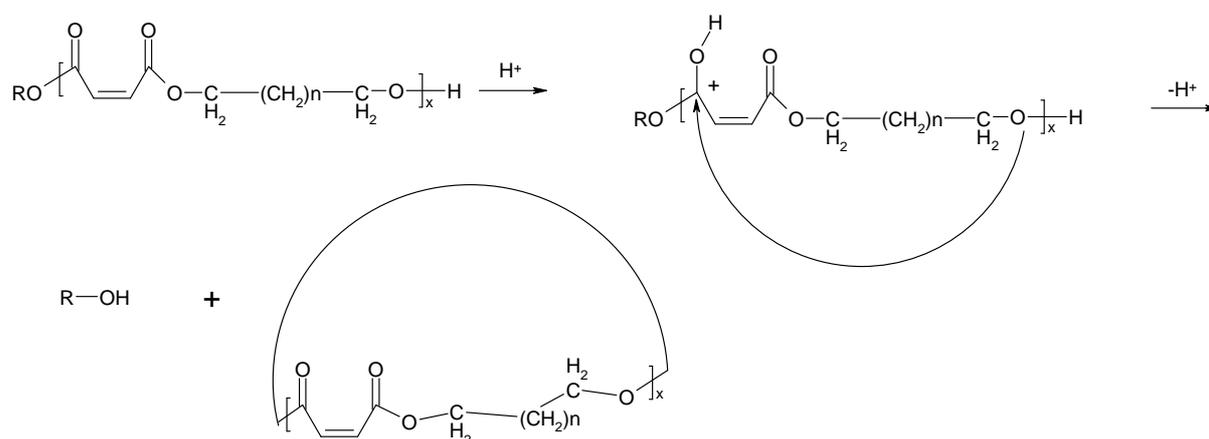


Abbildung 66: Säurekatalysierte alkoholische back-biting-Reaktion
am Beispiel eines MSA/Diol-Polyesters

Die Anwesenheit von Back-biting-Produkten im Polymer kann mit Hilfe von MALDI-TOF-Massenspektrometrie nachgewiesen werden, die die Unterscheidung zwischen linearen und zyklischen Spezies anhand der Molekülmasse erlaubt. Grundsätzlich sind zwei Wege zur Entstehung von zyklischen Oligomeren und Polymeren möglich. Zyklen können durch Reaktion zweier Endgruppen einer Polymerkette miteinander entstehen oder durch back-biting-Reaktionen. Letztere sind nur bei Polymeren möglich, die durch eine Gleichgewichtsreaktion entstehen (z. B. Polyester). Die erste Variante wird meist in verdünnten Lösungen beobachtet, weil dann die Wahrscheinlichkeit der Reaktion der

Kettenenden eines Moleküls miteinander größer ist, als bei hohen Konzentrationen. In der Schmelze dominiert dagegen naturgemäß das Kettenwachstum.

In Abb. 67 ist das MALDI-TOF-Massenspektrum des MSA/1,6-Hexandiol-Polyesters nach 24h Polykondensation bei 60°C in der Schmelze mit Bi(OTf)₃ als Katalysator dargestellt. Makrozyklen können auf dem Spektrum als Hauptprodukte identifiziert werden. Nebenprodukte sind lineare Spezies mit unterschiedlichen Kombinationen von Endgruppen. Auffällig ist die kontinuierliche Abnahme der Peakintensität der Zyklen, während die Peakintensität der linearen Spezies nicht in diesem Maße abnimmt. Dies ist ein Indiz dafür, dass kleinere Zyklen bevorzugt gebildet werden, weil sie gegenüber den linearen Spezies stärker thermodynamisch begünstigt sind, als größere Zyklen. Dies ist ein für back-biting-dominierte Polykondensationen typisches Peak-Muster.

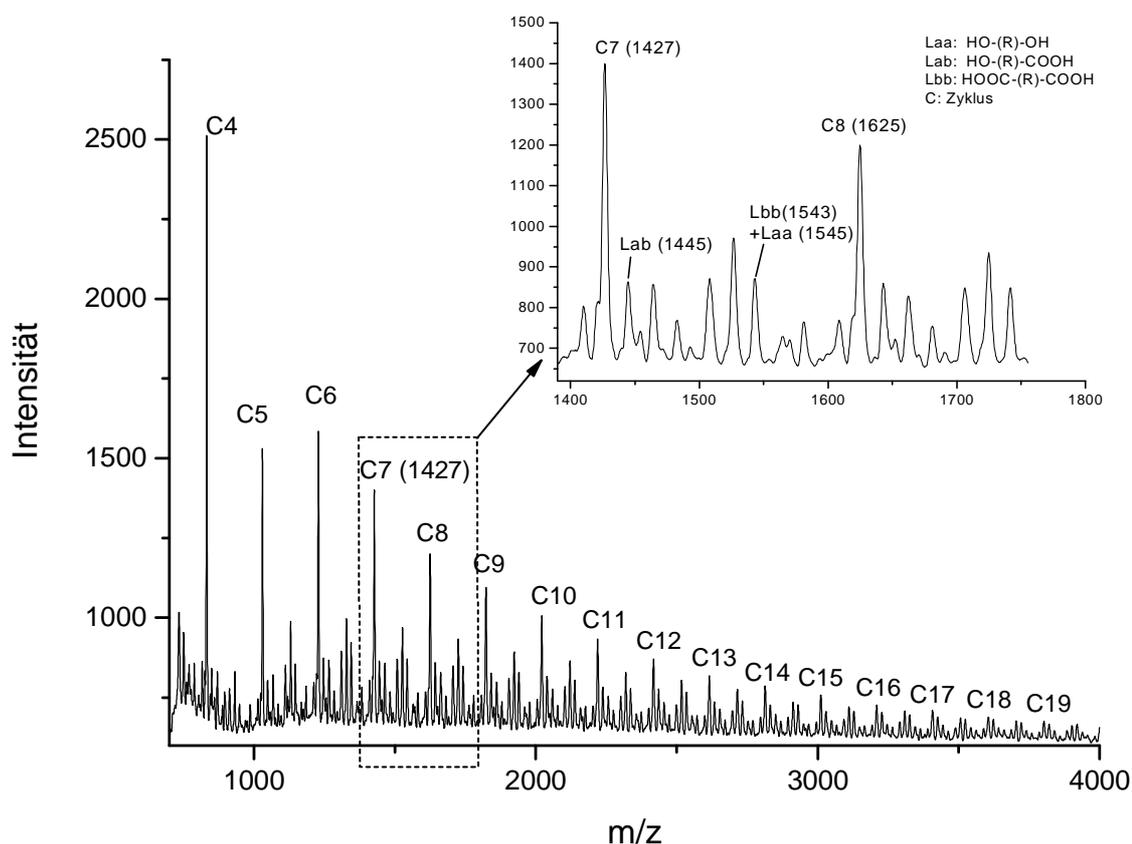


Abbildung 67: MALDI-TOF-Massenspektrum des MSA/1,6-Hexandiol-Polyesters nach 24h Polykondensation in der Schmelze bei 60°C mit Bi(OTf)₃ als Katalysator

Im Falle der Polykondensation bei 100°C ist dieses Muster noch stärker ausgeprägt (Abb. 68). Die Peakintensität der linearen Spezies verändert sich von kleinen zu größeren

Molekülmassen hin kaum, während die Peakintensität der Zyklen mit steigender Molekülmasse sehr stark abnimmt. An dieser Stelle ist anzumerken, dass MALDI-TOF-MS zwar keine genaue und absolute Quantitativmethode ist. Die Peakintensitäten innerhalb eines Spektrums spiegeln aber durchaus die relativen quantitativen Verhältnisse im Polymer wider.

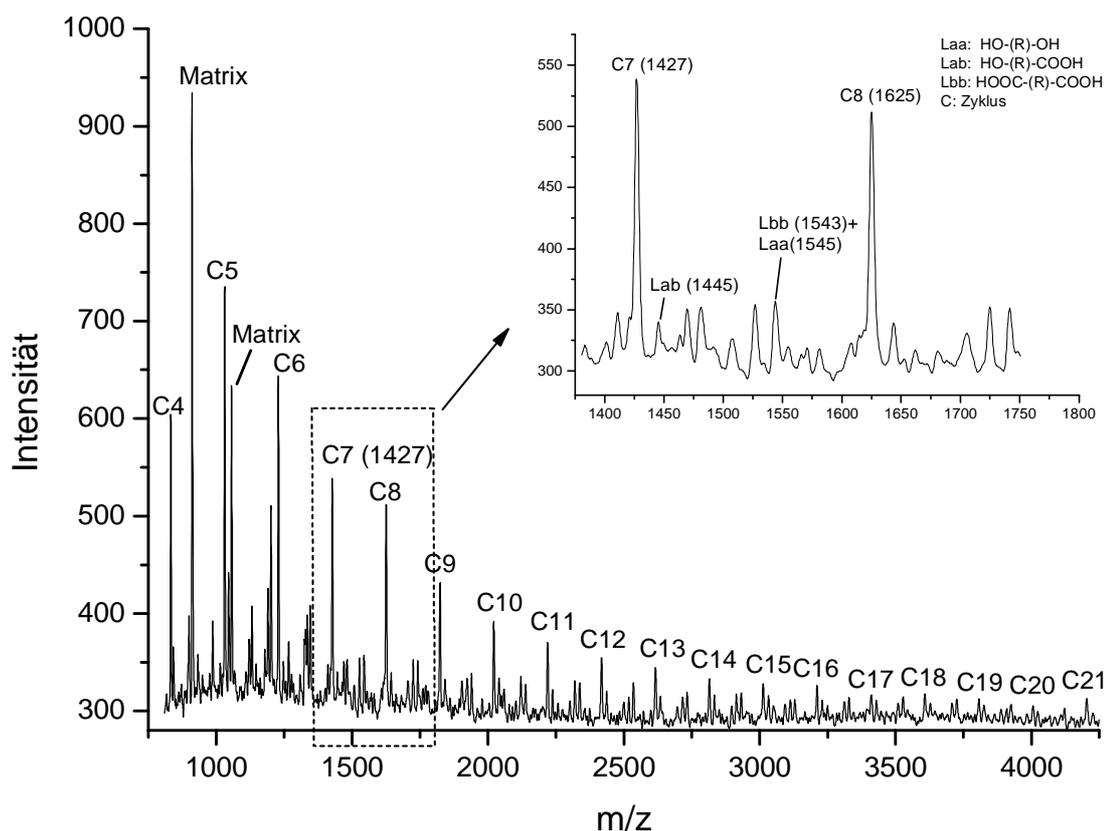


Abbildung 68: MALDI-TOF-Massenspektrum des MSA/1,6-Hexandiol-Polyesters nach 24h Polykondensation in der Schmelze bei 100°C mit $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ als Katalysator

Bei der Polykondensation von 1,4-Butandiol und MSA mit $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ als Katalysator dominieren back-biting-Reaktionen noch stärker, als im Falle von 1,6-Hexandiol. In Abb. 69 ist das entsprechende MALDI-TOF-Massenspektrum gezeigt. Wie man sieht, besteht das Polymer bei niedrigen Molekulargewichten fast ausschließlich aus Zyklen, während bei höheren Molekülmassen der Anteil der linearen Spezies deutlich größer wird. Es ist also anzunehmen, dass im hochmolekularen Anteil des Polymers, der leider durch MALDI-TOF-MS nicht erfasst werden kann, lineare Spezies dominieren.

Die MALDI-TOF-MS-Untersuchungen sind ein weiteres Indiz dafür, dass die eigentliche katalytisch aktive Spezies die Trifluormethansulfonsäure ist und die Umesterungs- sowie auch die Polykondensationsreaktionen protonenkatalysiert ablaufen. Umesterungsreaktionen, die mit Hilfe von MALDI-TOF-MS festgestellt werden konnten, laufen bei solch niedrigen Temperaturen in dem beobachteten Ausmaß nur dann ab, wenn ein effizienter Umesterungskatalysator anwesend ist. Dieser Katalysator ist in diesem Fall offensichtlich die Trifluormethansulfonsäure.

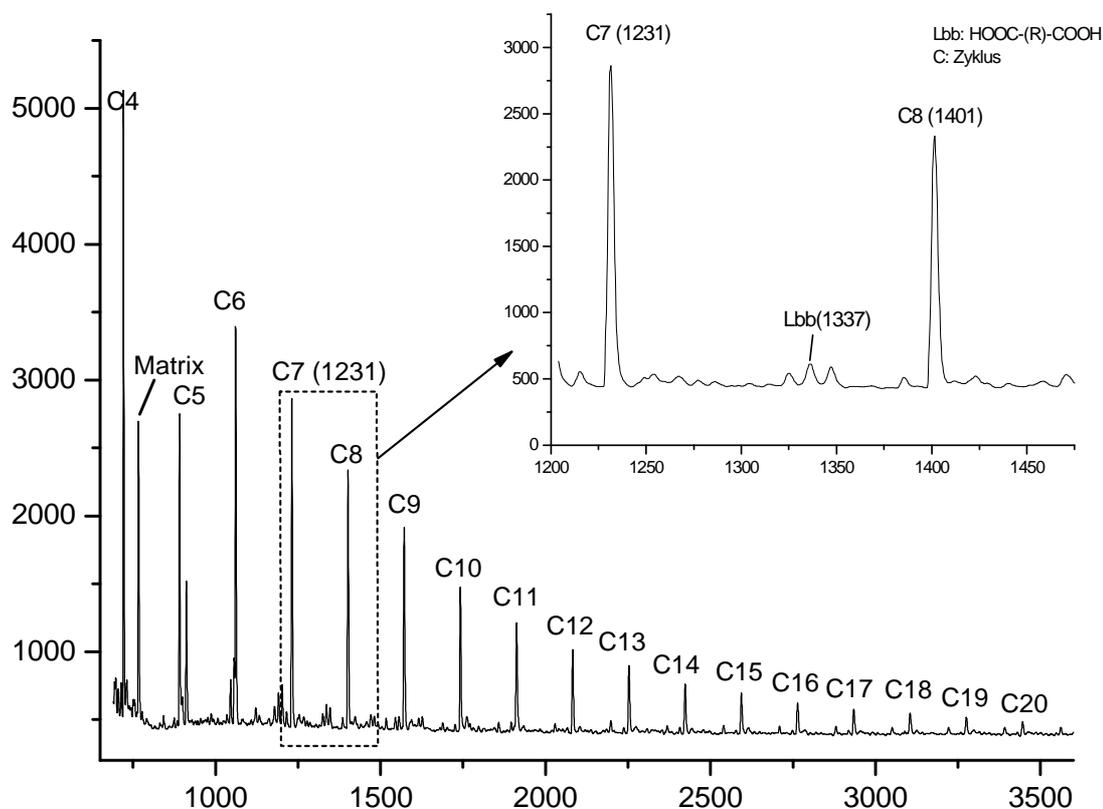


Abbildung 68: MALDI-TOF-Massenspektrum des MSA/1,4-Butandiol-Polyesters nach 24h Polykondensation in der Schmelze bei 100°C mit $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ als Katalysator

3.4.2 Polykondensationen mit anderen aliphatischen Anhydriden

Im Rahmen der Untersuchungen der Polykondensation von MSA mit verschiedenen Diolen war die Frage zu beantworten, welche Rolle das verwendete Anhydrid für den Verlauf der Polykondensation spielt. Dafür wurden Diole mit verschiedenen aliphatischen Dicarbonsäure-anhydriden unter Verwendung von $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ als Katalysator (Monomer-

Katalysator-Verhältnis 200:1) polykondensiert. Die Ergebnisse der Polykondensationen sind in Tab. 29 zusammengefasst. Es hat sich gezeigt, dass die Reaktivität aller untersuchten methylsubstituierten MSA-Derivate deutlich geringer ist, als die des MSA selbst. Der Umsatz der Polykondensation von Citraconsäureanhydrid (2-Methylmaleinsäure-anhydrid) mit 1,6-Hexandiol bei 60°C war mit ca. 85% deutlich geringer als im Falle von MSA. 2,3-Dimethyl-maleinsäureanhydrid konnte selbst bei 100°C nicht zur Reaktion mit 1,6-Hexandiol gebracht werden. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Methylsubstituenten die positive Teilladung der Carboxylgruppe der beiden Anhydride herabsetzten. 2,3-Dichlormaleinsäureanhydrid wies dagegen keine Reaktivitätseinbußen gegenüber MSA auf. Dies war durch die Anwesenheit von elektronenziehenden Chlor-Substituenten zu erwarten, weil sie die positive Teilladung der Carboxylgruppe des Anhydrids bzw. der entsprechenden Säure eher erhöhen. Die Reaktivität von Tetrahydrophthalsäureanhydrid war ebenfalls wesentlich geringer als die von MSA. Dies kann durch die Anwesenheit der Elektronendonator-Substituenten sowie durch die gegenüber MSA herabgesetzte Ringspannung (Abwesenheit einer C-C-Doppelbindung im Anhydrid-Ring) erklärt werden. Die Polykondensationen von γ -Phenylallylbernsteinsäureanhydrid mit 1,6-Hexandiol und Ethylenglycol führten zu einem vernetzten Produkt. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Doppelbindung in diesem Anhydrid kationisch polymerisiert werden kann. Dafür spricht die Tatsache, dass β -Methylstyrol, das als Modellverbindung für dieses Anhydrid herangezogen werden kann, kationisch homopolymerisierbar ist⁶².

Tabelle 29: Ergebnisse der Polykondensationen verschiedener Dicarbonsäureanhydride mit 1,6-Hexandiol bzw. Ethylenglycol unter Verwendung von Bi(OTf)₃ als Katalysator (Monomer-Katalysator-Verhältnis 200:1)

Anhydrid	Diol	Reaktionsbedingungen	Umsatz (¹ H-NMR), %	Viskosität, [dL/g]	Mn, Mw
Citraconsäureanhydrid (2-Methylmaleinsäure-anhydrid)	Hexandiol	60°C, 24h	84,6	0,07	1132, 2302
Tetrahydrophthalsäure-anhydrid	Hexandiol	100°C, 24h	93	0,10	2120, 4651
2,3-Dimethyl-maleinsäureanhydrid	Hexandiol	100°C, 24h	0		
2,3-Dichlormaleinsäure-anhydrid	Hexandiol	100°C, 24h	98	0,22	6548, 13549
γ -Phenylallyl-bernsteinsäureanhydrid	Ethylenglykol	100°C, 24h	Vernetzung		
γ -Phenylallyl-bernsteinsäureanhydrid	Hexandiol	100°C, 24h	Vernetzung		

Vermutlich kommt es zu einer kationischen Vernetzung der Doppelbindungen im Phenylallylbernsteinsäurepolyester.

Zusammenfassung

Im Rahmen der Untersuchungen zur katalytischen Wirkung von Metalltriflaten bei der Polykondensation von aliphatischen Dicarbonsäureanhydriden mit Diolen konnte gezeigt werden, dass fast vollständige Umsätze und relativ hohe Molekulargewichte selbst bei sehr niedrigen Temperaturen (60°C) in einer annehmbaren Reaktionszeit (24h) erreicht werden können. Im Falle von 1,6-Hexandiol konnten bei 60°C, im Falle von 1,4-Butandiol sogar bei 100°C stereoreguläre Maleinsäurepolyester dargestellt werden. Es wurde festgestellt, dass die in situ entstehende Trifluormethansulfonsäure die eigentliche katalytisch aktive Spezies ist. Vorteile von Metalltriflaten gegenüber der freien Säure als potentielle Veresterungskatalysatoren bestehen in ihrer bequemen und sicheren Handhabung (Trifluormethansulfonsäure ist eine stark rauchende und ätzende Flüssigkeit) sowie in der langsamen Freisetzung der Säure aus dem Salz während der gesamten Reaktionszeit.

3.5 Flüssigkristalline ungesättigte Polyester

Ein bereits in der Einleitung erwähnter Nachteil monomerfreier UP-Harze sind ihre großen Abtropfverluste bei der Härtung. Wegen ihrer im Vergleich zu styrolhaltigen Harzen geringeren Reaktivität sowie wegen der fehlenden physikalischen Trocknung durch Abdampfen des Verdünners tropft das Harz im Härtungssofen aus der Wicklung heraus. Neben den rein wirtschaftlichen Überlegungen spielt auch der Füllgrad der Wicklung eine wichtige Rolle für ihre mechanischen und elektrischen Eigenschaften.

Dieses Verhalten der MF-Harze, das übrigens alle Flüssigkeiten zeigen, ist durch die exponentielle Abnahme der Viskosität mit steigender Temperatur bedingt. Das Problem scheint kaum lösbar zu sein, gerade wenn man bedenkt, dass möglichst niedrige Viskositäten für die Verarbeitung der UP-Harze erwünscht sind. Der offensichtlichste Weg zur Lösung dieses Problems ist die Verkürzung der Gelierzeit des Harzes, d. h. die Erhöhung der Reaktivität. Dieser rein chemische Ansatz ist in den vorangegangenen Kapiteln bereits ausführlich diskutiert worden. Die Ausnutzung ungewöhnlicher Fließeigenschaften einiger Flüssigkeiten ist eine andere mögliche Herangehensweise an diese Aufgabe.

Thixotrope Additive (Flüssigkeiten, deren Viskosität bei Scherung niedriger ist, als ohne Scherung) konnten sich im Bereich der MF-Harze leider nicht durchsetzen⁷²⁾, weil die Viskosität des Harzes ohne Scherung so stark zunahm, dass es nicht nur in der Wicklung verblieb, sondern auch am Blechpaket des getränkten elektrischen Bauteils.

Es ist seit einigen Jahrzehnten bekannt, dass die Schmelzviskosität der nematischen LC-Phase eines Polymers deutlich niedriger ist, als die Viskosität der isotropen Schmelze desselben Polymers. Diese „Viskositätslücke“ wird zur Verarbeitung von LC-Polymeren ausgenutzt. In der nematischen Phase lassen sich solche Polymere z. B. wesentlich leichter spritzgießen. In Abb. 69 sind die Struktur sowie zwei Fließkurven bei Scherraten von 0,1 und 1,0 s⁻¹ eines Haupt/Seitenketten-LC-Polymers gezeigt, das zwischen 85° und 172°C in der nematischen Phase vorliegt⁷³⁾.

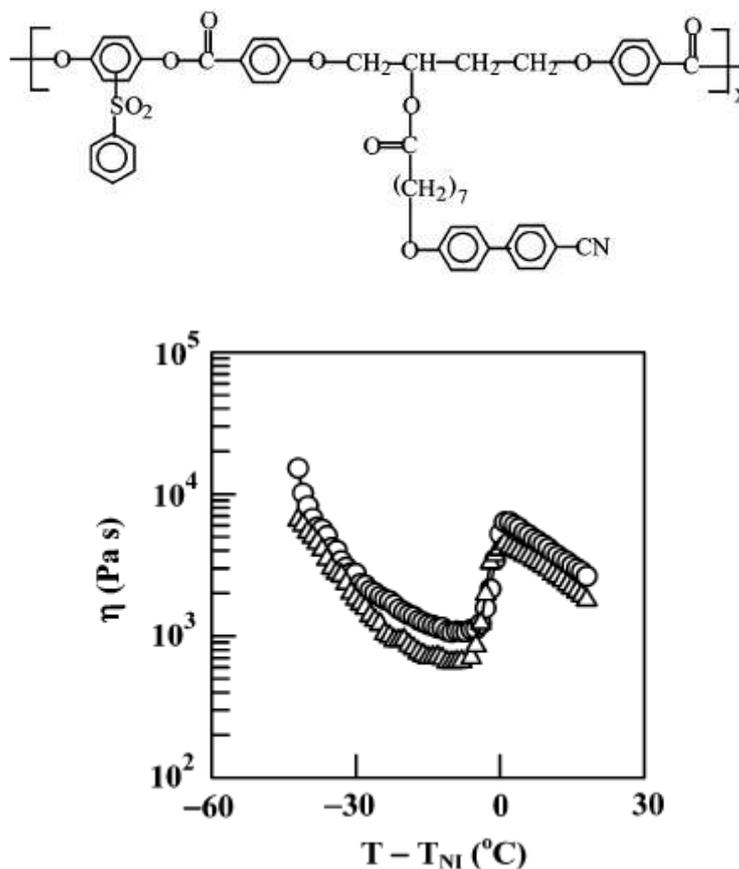


Abbildung 69: Struktur und Fließkurven eines LC-Polymers nach Han et al.⁷³⁾
bei zwei unterschiedlichen Scherraten: 0,1 s⁻¹ (○) und 1,0 s⁻¹ (Δ)

Die Polymerschmelze zeigt den „normalen“ exponentiellen Abfall der Viskosität bis zum Übergang in den isotropen Zustand. Beim Übergang aus der nematischen in die isotrope

Phase steigt die Schmelzviskosität etwa um den Faktor 10 an und fällt anschließend wieder exponentiell ab.

Der Effekt der steigenden Viskosität beim Übergang in die isotrope Phase kann dazu ausgenutzt werden, die Verluste durch Abtropfen aus der Wicklung zu reduzieren und den Füllgrad der Wicklung weiter zu erhöhen, indem man in der nematischen Schmelze trinkt und danach die Temperatur erhöht und in der isotropen Phase aushärtet. Dazu muss das Material folgende Bedingungen erfüllen:

- vernetzbare, hoch reaktive Doppelbindungen müssen im Polymer vorhanden sein (nach Möglichkeit Maleat- oder Fumarat-Einheiten)
- die anisotrope Phase sowie der Übergang in die isotrope Phase sollten nach Möglichkeit zwischen 100 und 160°C liegen (Härtungsbereich)

In der Fachliteratur sind nur wenige LC-Polymere (gemessen an der Gesamtzahl der Publikationen zu diesem Thema) mit einer leicht vernetzbaren Doppelbindung beschrieben worden. Polyesterimide auf der Basis von Aminozimtsäure wurden in der Arbeitsgruppe von Kricheldorf synthetisiert^{74, 75)} (Abb. 70). Die erhaltenen Polyesterimide bilden smektische Phasen und sind photovernetzbar. Allerdings liegt die anisotrope Phase in allen Fällen oberhalb von 200°C, deshalb sind sie für eine Anwendung im Bereich der Tränkmittel nicht geeignet.

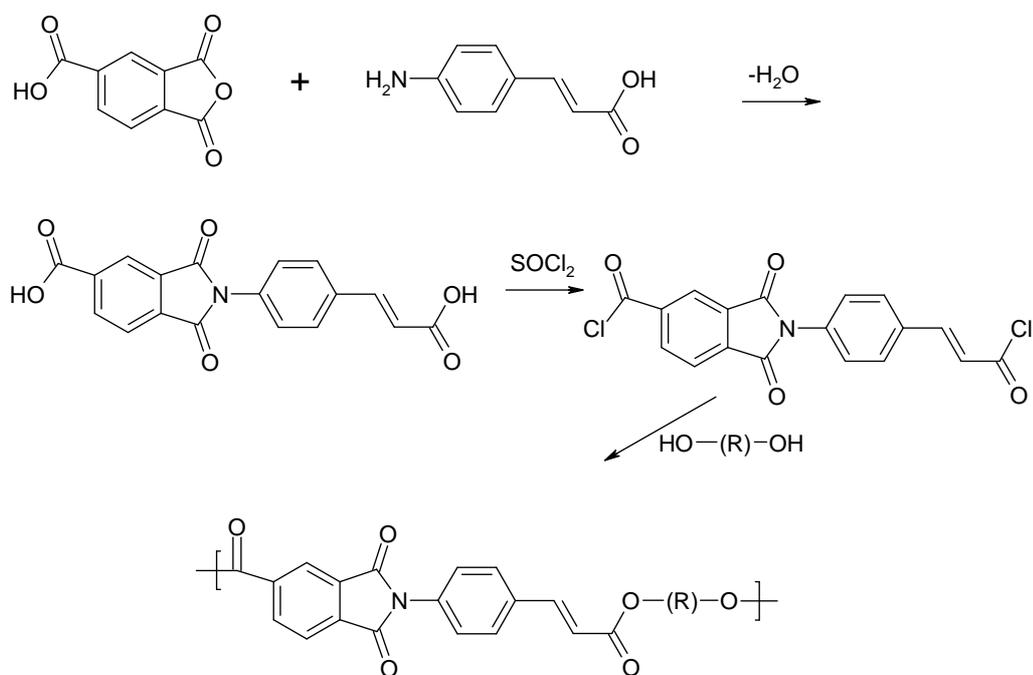


Abbildung 70: Darstellung von photovernetzbaren Polyesterimiden nach Kricheldorf et al.^{74,75)}

Chang et al.⁷⁶⁾ berichteten über LC-Polymere auf der Basis von Biphenylderivaten (Abb. 71). Die Autoren geben die Phasenübergänge wie folgt an: n=3/n=6 50:50 - 140 (T_N)-174 (T_I); n=3/n=6 40:60 - 128 (T_N)-170 (T_I). Da die Phasenübergänge angeblich in dem gewünschten Temperaturbereich liegen sollten, wurden die Polymere mit n=3 und n=6 (50:50 und 40:60 stat. Copolymere) nach der vorliegenden Vorschrift synthetisiert und mittels ¹H-NMR charakterisiert. Trotz erfolgreicher Synthese konnte bei keinem der dargestellten Polymere eine LC-Phase mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops identifiziert werden. Leider handelt es sich hierbei wahrscheinlich um einen Irrtum seitens der Autoren des Originalartikels. Es ist anzunehmen, dass die Länge des Mesogens für das Auftreten von flüssigkristallinen Eigenschaften in diesem Fall nicht ausreicht. Außerdem ist die Biphenyleinheit über eine Ethergruppe mit der aliphatischen Kette verbunden, was die Ausbildung von LC-Phasen ebenfalls häufig verhindert. Gute Mesogene sind dagegen mehrere aromatische oder zykloliphatische Einheiten, die über eine Estergruppe miteinander verknüpft sind.

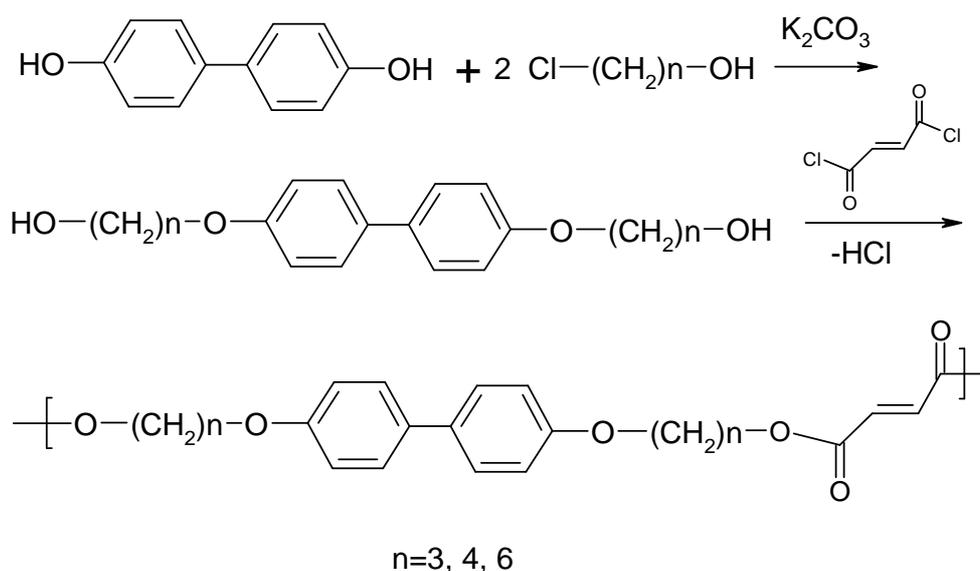


Abbildung 71: Darstellung ungesättigter Polyester auf der Basis von Biphenylderivaten nach Chang et al.⁷⁶⁾

Bilibin et al.⁷⁷⁾ beschrieben die Synthese von *trans*-4,4'-(1,4-Cyclohexandicarbonyldioxy)-dibenzoyldichlorid (Abb. 72), das zur Synthese von LC-Polyester als Mesogen eingesetzt wurde. Rätzsch et al.⁷⁸⁾ haben diese Verbindung mit Bis-(6-hydroxyhexyl)fumarat zu einem ungesättigten Polyester umgesetzt. Sie haben gezeigt, dass dieser Polyester zwischen 120°

und 150°C in der nematischen Phase vorliegt. Aufgrund der Anwesenheit der vernetzbaren Fumarat-Einheit sowie der Phasenübergänge im gewünschten Temperaturbereich war dieses Polymer eine interessante Modellsubstanz für die vorliegende Arbeit. Rätzsch et al.⁷⁸⁾ veresterten Fumarsäure mit einem sechsfachen Überschuss an 1,6-Hexandiol azeotrop unter Verwendung

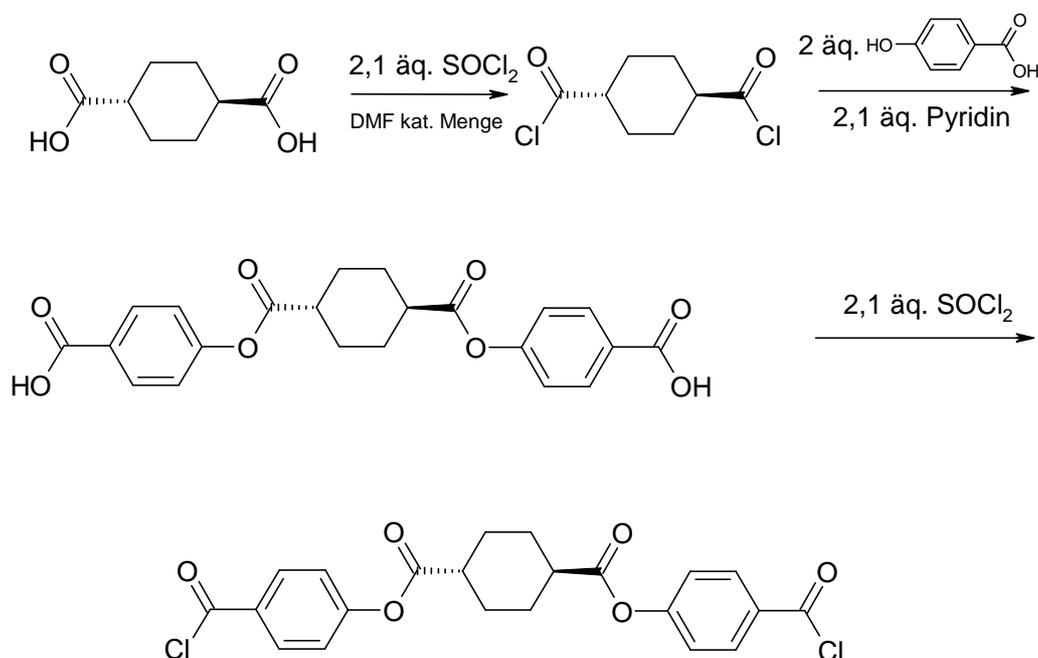


Abbildung 72: Darstellung von *trans*-4,4'-(1,4-Cyclohexandicarbonyldioxy)-dibenzoyldichlorid nach Bilibin et al.⁷⁷⁾

von *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator. Da trotz des Überschusses an Diol neben dem gewünschten Bis-(6-hydroxyhexyl)fumarat Oligomere entstehen, muss das Rohprodukt gereinigt werden. Die Autoren geben an, dass das Monomer durch Umkristallisation mit THF isoliert werden konnte. Dies ist im Rahmen dieser Arbeit nicht gelungen, weil THF sich als ein gutes Lösemittel sowohl für die Oligomere, als auch für das Zielmonomer erwiesen hat und das Monomer nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Es ist dagegen gelungen, Bis-(6-hydroxyhexyl)fumarat mit siedendem Wasser aus dem Oligomerengemisch zu extrahieren. Die Abwesenheit von Oligomeren im Produkt konnte mit Hilfe von FAB-Massenspektrometrie bestätigt werden.

Der Polyester wurde mit zwei verschiedenen Methoden dargestellt: In Chloroform mit Pyridin als Base sowie durch direkte Polykondensation in der Schmelze (Abb. 73). Es wurde festgestellt, dass die erste Methode keine hohen Molekulargewichte des Polyesters ermöglicht (Tab. 30). Über die Direktmethode (Abb. 73b) konnte dagegen ein Polyester mit

einem mittleren Molekulargewicht $M_w > 25000$ erhalten werden. Für alle weiteren Experimente wurde deshalb die Direktmethode angewendet.

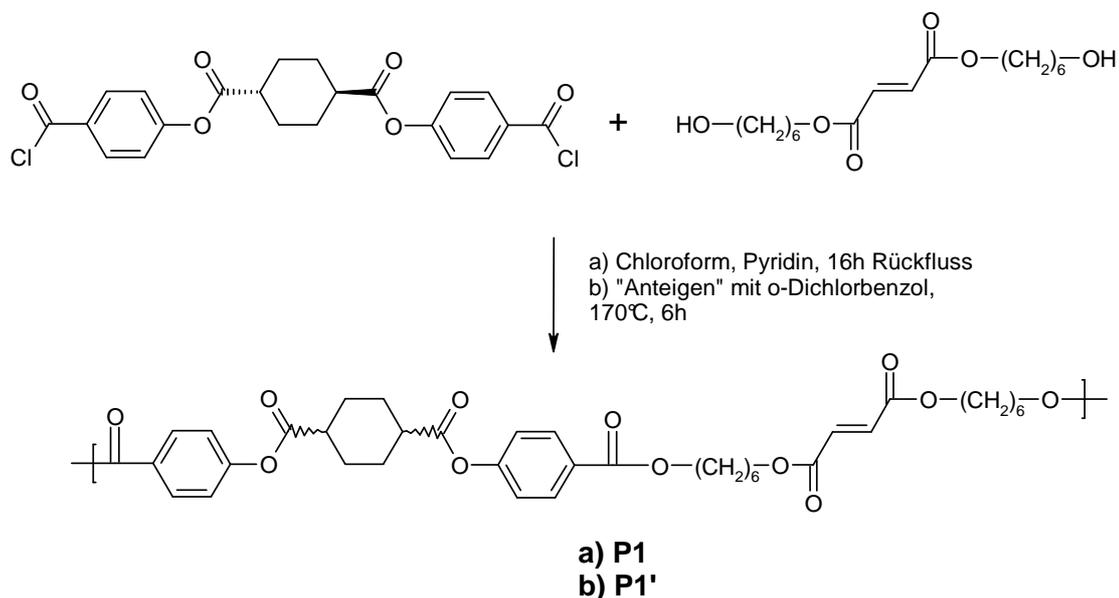


Abbildung 73: Darstellung des LC-Polyesters auf der Basis von *trans*-4,4'-(1,4-Cyclohexandicarboxyldioxy)-dibenzoyldichlorid und Bis-(6-hydroxyhexyl)fumarat

Außer den streng alternierenden Polyestern P1 und P1' (Abb. 73) wurden drei telechele Polyester gemäß Abb. 74 dargestellt, die anschließend mit Fumaroylchlorid kettenverlängert wurden, so dass Polyester mit M_w 's von ca. 10000 entstanden.

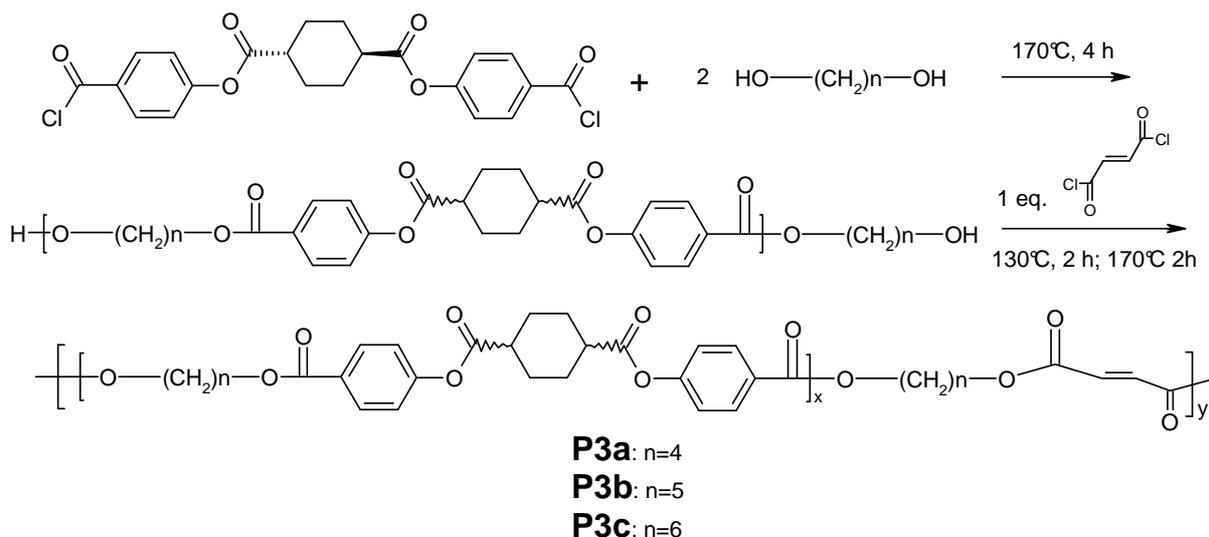


Abbildung 74: Darstellung Fumaroylchlorid-kettenverlängerter ungesättigter Polyester Auf der Basis von *trans*-4,4'-(1,4-Cyclohexandicarboxyldioxy)-dibenzoyldichlorid und verschiedenen Diolen

Weiterhin sollte überprüft werden, wie sich die Verwendung eines Diols mit einer Dreifachbindung in der aliphatischen Kette auf die flüssigkristallinen Eigenschaften der Polyester auswirken würde. Dazu wurde kommerziell verfügbares 1,4-Bis(2-hydroxy-ethoxy)-2-Butin als Diol eingesetzt (Abb. 75).

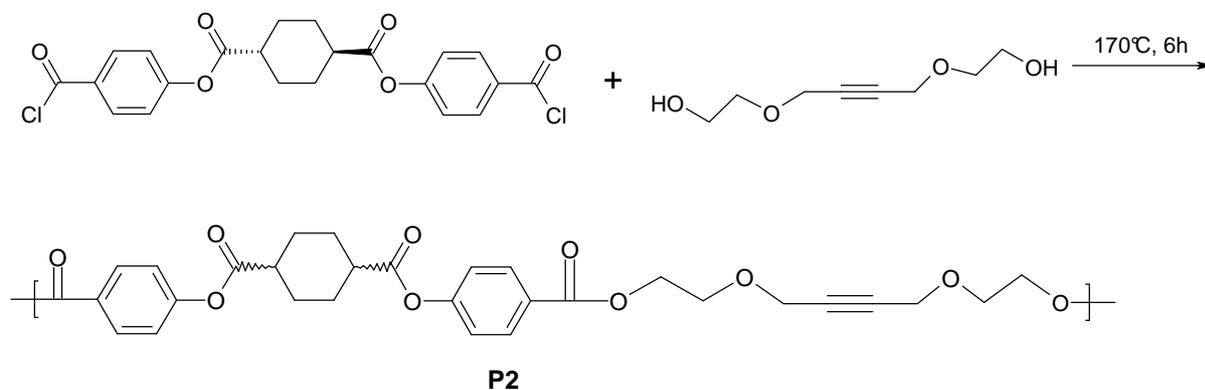


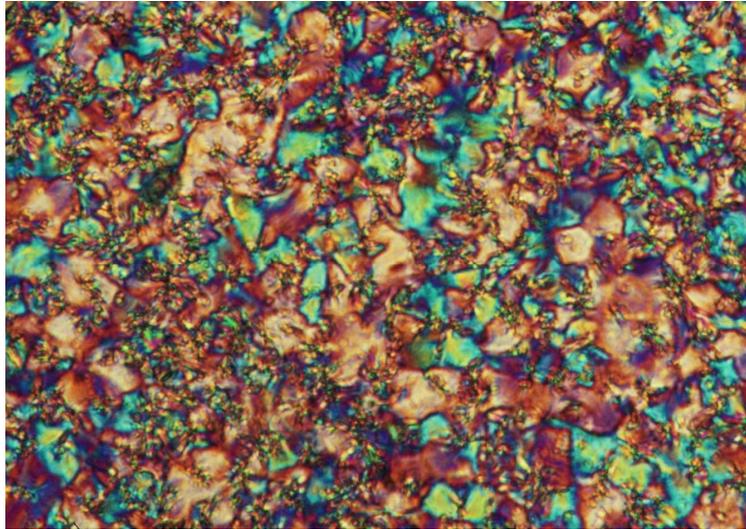
Abbildung 75: Darstellung eines LC-Polyesters auf der Basis von *trans*-4,4'-(1,4-Cyclohexandicarbonyldioxy)-dibenzoyldichlorid und 1,4-Bis(2-hydroxy-ethoxy)-2-Butin

Die Ergebnisse aller Polykondensationen sind in Tab. 30 zusammengefasst. Die flüssigkristalline Phase wurde zunächst optisch mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops identifiziert.

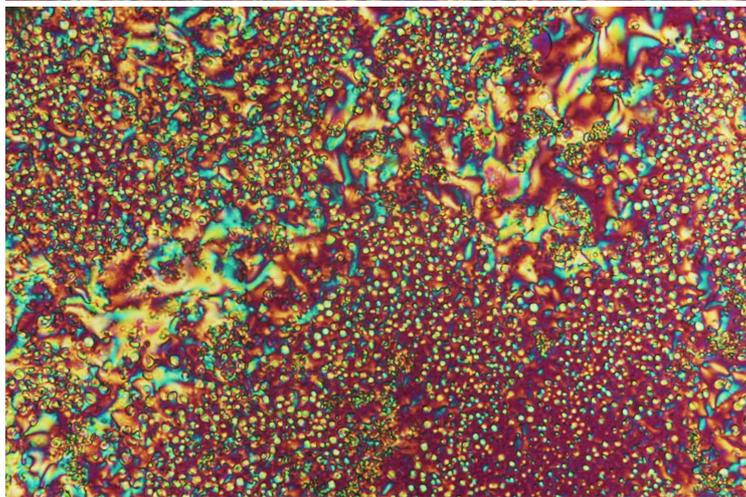
Bezeichnung	M_n, M_w (GPC)	$\eta_{inh.}, 20^\circ\text{C}$, [dL/g] in DCM	T_N-T_I [$^\circ\text{C}$] (Polarisationsmikroskop, Aufheizen mit 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$)
P1	1021, 3540	0,09	120-155
P1'	14144, 28147	0,39	140-175
P2	2031, 9121	0,24	60-125
P3a	4522, 9365	0,22	120-250
P3b	5432, 10807	0,25	unter RT-40
P3c	2700,7340	0,2	unter RT-100

Tabelle 30: GPC- sowie Polarisationsmikroskopie-Daten für ungesättigte LC-Polyester auf der Basis von *trans*-4,4'-(1,4-Cyclohexandicarbonyldioxy)dibenzoyldichlorid

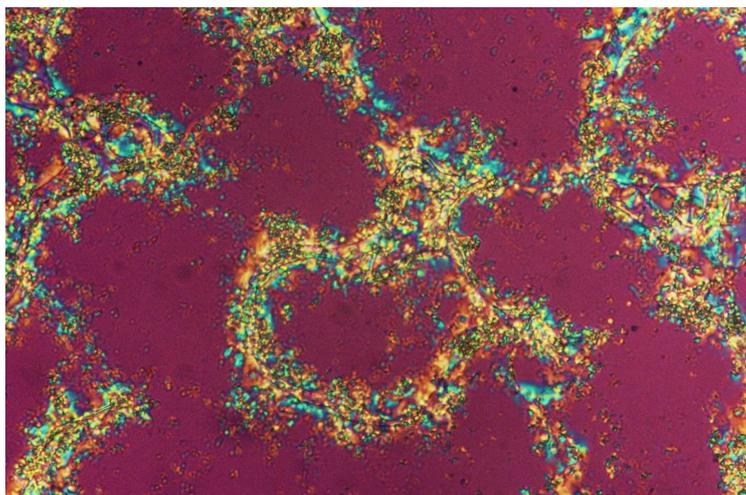
Bei allen dargestellten Polyestern wurde eine nematische Phase mit typischen Schlierentexturen beobachtet. Diese sind am Beispiel des Polyesters P1' in Abb. 76 gezeigt.



135°C



155°C



170°C

Abbildung 76: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen des Polyesters P1' bei drei verschiedenen Temperaturen

Wie man der Tab. 30 entnehmen kann, wirkt sich das mittlere Molekulargewicht des Polymers auf die Lage der seiner Phasenübergänge. Im Falle der chemisch identischen Polymeren P1 und P1' liegt die Isotropisierungstemperatur bei dem höhermolekularen P1' erwartungsgemäß etwa 10°C höher als bei P1. Ebenfalls fallen die hohe Isotropisierungstemperatur und die stark ausgedehnte LC-Phase von P3a auf der Basis von 1,4-Butandiol auf, während Polyester auf der Basis von 1,5-Pentandiol und 1,6-Hexandiol eine schon bei RT in der nematischen Phase vorliegen.

Da nur die Polyester P1, P1', P2 und P3c die Phasenübergänge im gewünschten Temperaturbereich aufwiesen, wurden rheologische Untersuchungen nur an diesen Polymeren durchgeführt. Mit Hilfe eines Platte-Kegel-Rheometers wurden Fließkurven der vier Polyester aufgenommen. Dazu wurde bei einer konstanten Scherrate die Schmelzviskosität in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. In den Abb. 77-80 sind die Fließkurven dargestellt.

Wie man anhand der Abb. 77 erkennen kann, zeigte das Polyester P1 nicht das erwartete Fließverhalten eines nematischen LC-Polymers: die Schmelzviskosität fällt exponentiell mit steigender Temperatur ab und es ist kein Viskositätsanstieg am Isotropisierungspunkt (155°C)

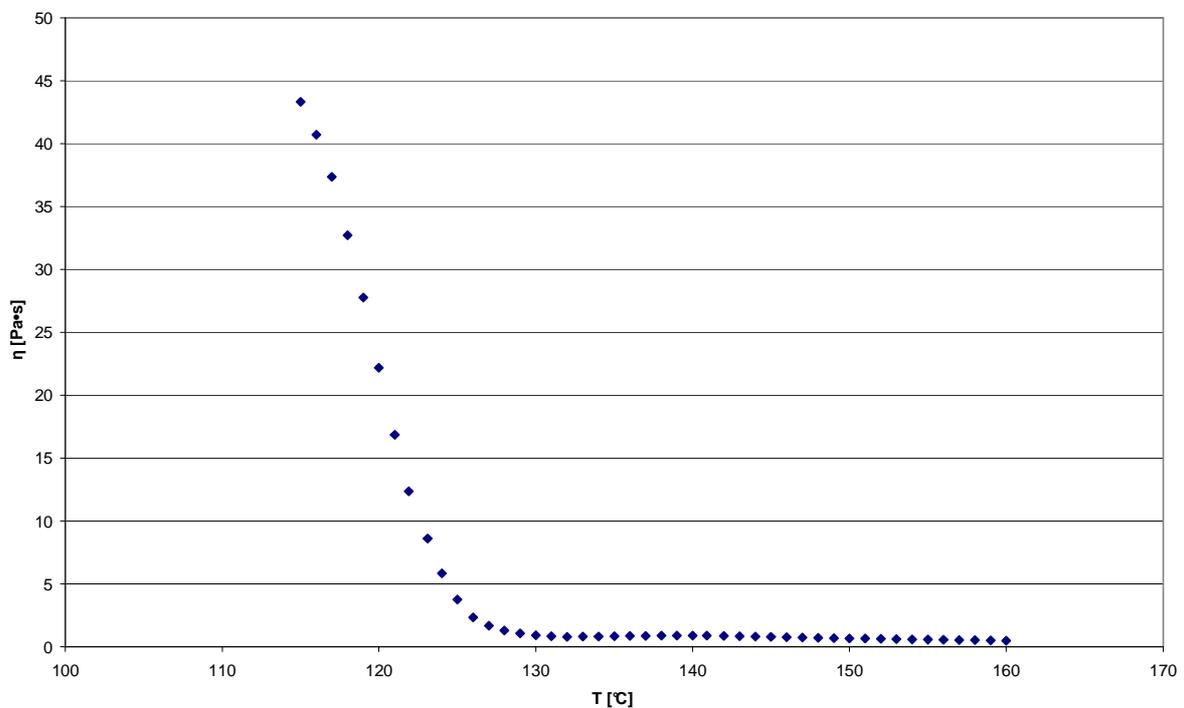


Abbildung 77: Schmelzviskosität des Polyesters P1
in Abhängigkeit von der Temperatur (Scherrate $10s^{-1}$)

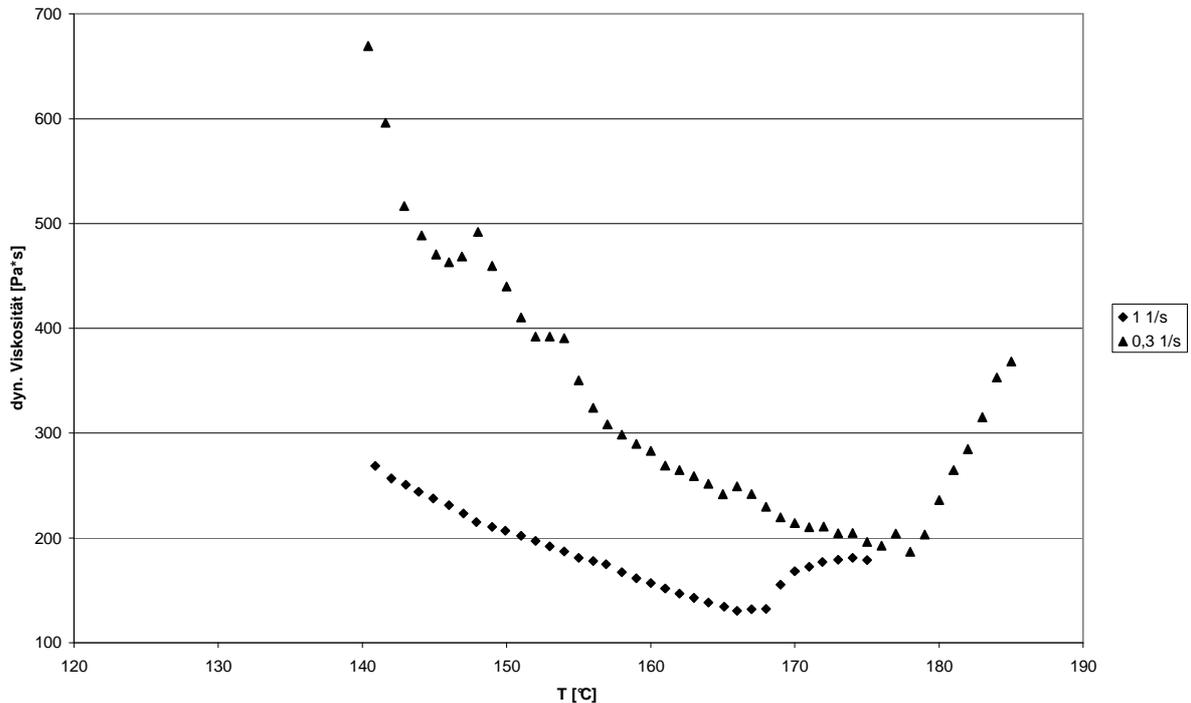


Abbildung 78: Schmelzviskosität des Polyesters P1' in Abhängigkeit von der Temperatur bei zwei unterschiedlichen Scherraten

zu beobachten. Dagegen ist dieser Anstieg beim höhermolekularen P1' oberhalb von 170°C deutlich ausgeprägt. Die Intensität des Viskositätsanstiegs ist, wie zu erwarten, von der Scherrate abhängig. Vergleicht man die Kurven in Abb. 78, so wird deutlich, dass bei einer stärkeren Scherung die absoluten Werte der Schmelzviskosität deutlich niedriger sind und der Viskositätsanstieg bei der Isotropisierung nicht so stark ausgeprägt ist wie bei einer geringeren Scherrate. D. h. die Polyesterschmelzen zeigen ein nicht Newton'sches Verhalten, was man für den Tränkungsprozess ebenfalls ausnutzen könnte. Die Tatsache, dass bei den beiden Fließkurven von P1' in Abb. 78 der Viskositätsanstieg um etwa 10°C zueinander verschoben ist, ist vermutlich auf die teilweise Vernetzung über die Fumarat-Doppelbindung im Polyester zurückzuführen, die bereits beim ersten Durchlauf (untere Kurve) auftritt. Dies führt zur Erhöhung des mittleren Molekulargewichts und somit zur Verschiebung des Phasenübergangs zu höheren Temperaturen beim zweiten Durchlauf (obere Kurve). Beim Vergleich des schmelzrheologischen Verhaltens der Polyester P1 und P1' wird deutlich, dass die für die nematischen LC-Polymere typische Verhalten nur bei einem ausreichend hohen Molekulargewicht auftritt. Diese Annahme wird auch durch die Fließkurve des Polyesters P2 bestätigt (Abb. 79). Bei diesem Polyester ist der Viskositätsanstieg am Isotropisierungspunkt wesentlich schwächer ausgeprägt als bei P1'. Das mittlere Molekulargewicht von P2 ist

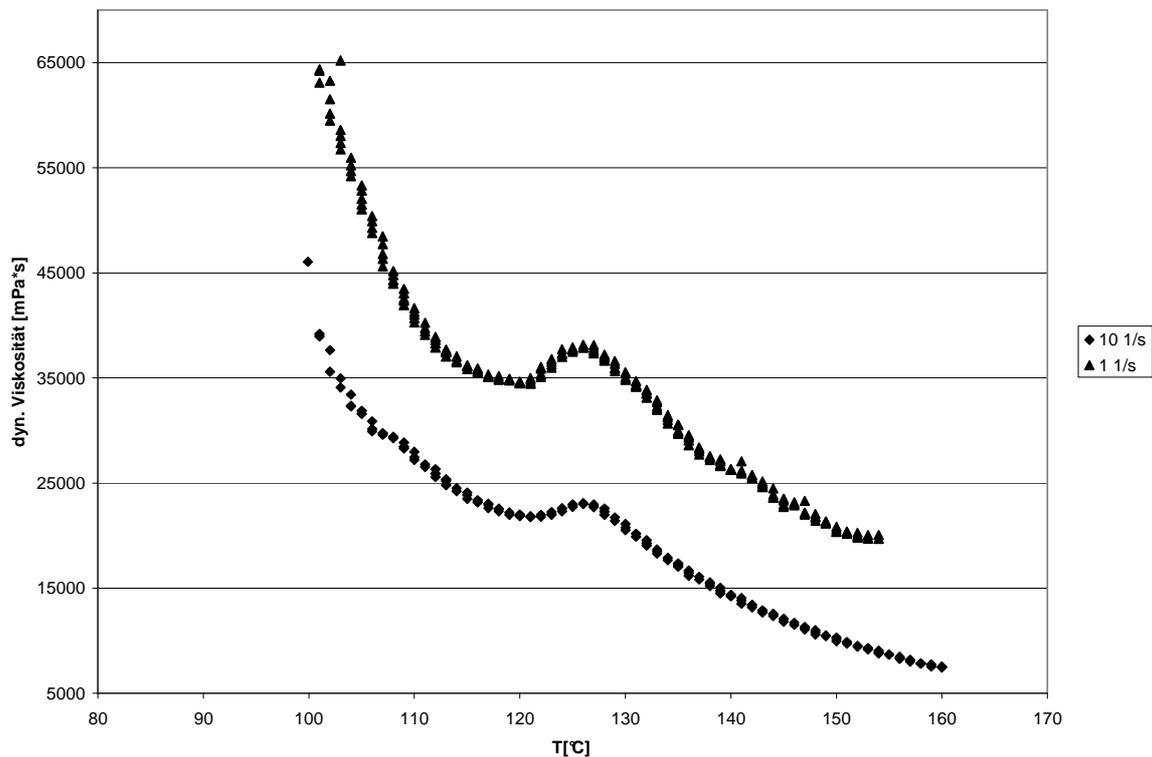


Abbildung 79: Schmelzviskosität des Polyesters P2
in Abhängigkeit von der Temperatur bei zwei unterschiedlichen Scherraten

nämlich etwa dreimal geringer als das von P1'. Auch am Beispiel von P2 zeigt sich die Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate (Dilatanz, nicht Newton'sches Verhalten).

Am Isotropisierungspunkt ist die Viskosität von P2 etwa bei einer Scherrate von 1 s^{-1} zweimal so hoch wie bei 10 s^{-1} .

Die Fließkurve des kettenverlängerten Polyesters P3c weist keine Viskositätsanomalien auf und entspricht dem „normalen“ Fließverhalten einer Flüssigkeit. Hierfür sind zwei Erklärungsansätze möglich. Zum einen ist das mittlere Molekulargewicht von P3c noch etwas niedriger als bei P2, so dass hier vermutlich schon die untere Molekulargewichtsgrenze unterschritten ist, ab der die Polyester dieses Typs überhaupt einen Viskositätsanstieg am Isotropisierungspunkt aufweisen. Zum anderen kann dieses Verhalten von P3c dadurch erklärt werden, dass die Orientierung der Polymerketten in eine Vorzugsrichtung im Vergleich zum rein alternierenden Polyester P1' nicht so stark ausgeprägt ist und nicht zur Ausbildung einer „Viskositätslücke“ ausreicht.

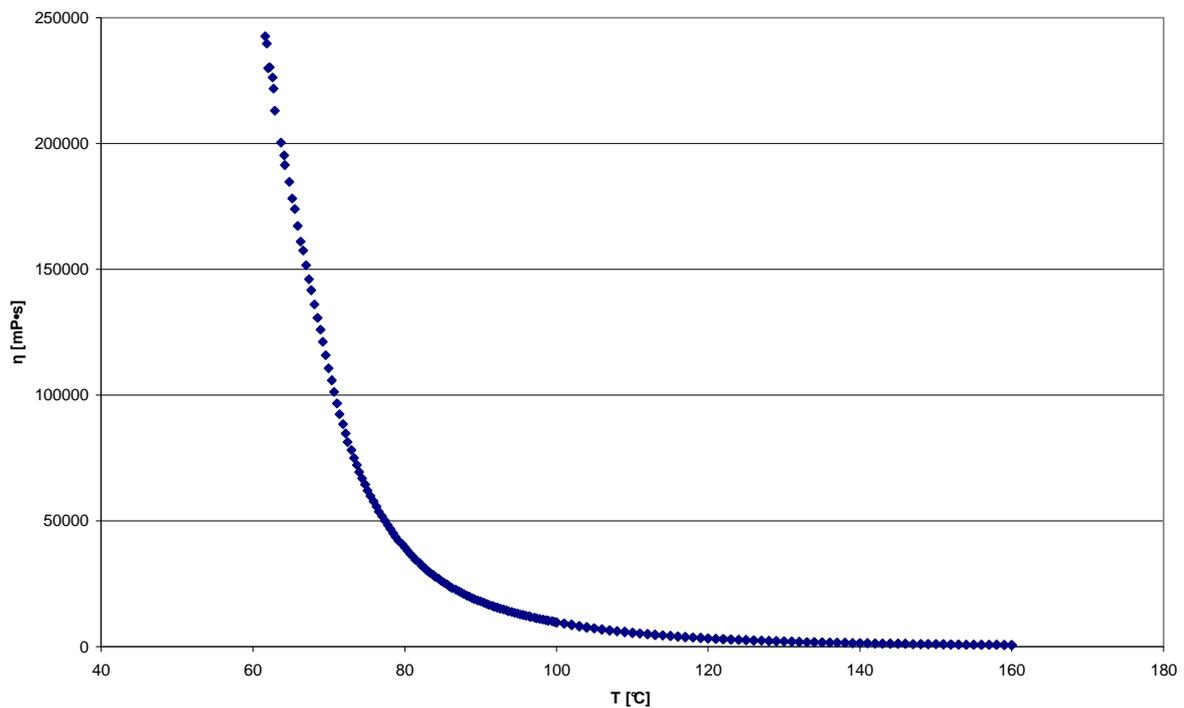


Abbildung 80: Schmelzviskosität des Polyesters P3c
in Abhängigkeit von der Temperatur (Scherrate 10 s^{-1})

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnten flüssigkristalline (nematische) ungesättigte Polyester synthetisiert werden, die einen Anstieg der Schmelzviskosität im Bereich der Isotropisierungstemperatur aufweisen. Die Anwesenheit dieses Verhaltens und die Stärke seiner Ausprägung hängen vom mittleren Molekulargewicht des Polymers und von der Scherrate ab. Weiterhin spielt die Struktur des Polymers für die Ausprägung dieser Eigenschaft eine Rolle. Streng alternierende Polymere liegen vermutlich in der nematischen Phase stärker geordnet vor, als kettenverlängerte mit ihrer unterschiedlichen Blocklänge. Deshalb ist ein Viskositätsgefälle zwischen der nematischen und der isotropen Phase im Falle der alternierenden Polyester vorhanden, während kettenverlängerte Polyester das Fließverhalten einer „normalen“ Schmelze aufweisen.

4. Experimenteller Teil

4.1 Meßmethoden

NMR-Spektroskopie

Die ^1H -NMR-Spektren wurden am Gerät Bruker AMX 400 FT-NMR bei einer Messfrequenz von 400.13 MHz in 5-mm-Probenröhrchen aufgenommen. Als Lösungsmittel wurden Chloroform- d_1 , DMSO- d_6 und Aceton- d_6 , als interner Standard TMS verwendet.

Messungen der Schmelzviskosität

Die dynamische Viskosität wurde bei 23°C an einem Physica Rheolab MC 100-Rheometer von der Firma Anton Paar gemessen.

Die Platte-Kegel-Viskositätsmessungen der LC-Polymerschmelzen wurden an einem AR 200 Ex-Rheometer von der Firma TA Instruments durchgeführt.

Messungen der Gelierzeit

Die Gelierzeiten der Harze wurden in Anlehnung an DIN 16 945, Blatt 1, und DIN 16 916 mit Hilfe eines Gelnorm® Gel Timer-Geräts von der Firma Gel Instrumente AG bestimmt.

DSC

Die DSC-Messungen wurden an einem DSC 822-Gerät der Firma Mettler Toledo vorgenommen.

TGA

Thermogravimetrische Untersuchungen wurden an einem TG 50-Gerät der Firma Mettler Toledo durchgeführt.

Polarisationsmikroskopie

Die synthetisierten LC-Polymere wurden mit Hilfe eines Olympus BH2-Polarisationsmikroskops untersucht. Es wurde die Heizereinheit Linkam TMS 91 verwendet. Die Aufnahmen der LC-Phasen wurden mit einer Olympus OM 4Ti-Kamera angefertigt.

Viskositätsmessungen in Lösung

Die inhärenten Viskositäten η_{inh} wurden mit einem Ubbelohde-Viskosimeter bei 20°C in einer 0c-Kapillare der Firma Schott bestimmt. Die Laufzeitmessungen wurden dabei mit einem Viscoboy 2 der Firma Lauda vorgenommen. Als Lösungsmittel wurde verwendet. Die Konzentration der Messlösungen betrug stets 2 g/L.

GPC

Die GPC-Messungen wurden an einem Gerätesystem der Firma Polymer Laboratories durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde Chloroform verwendet. Die Kalibrierung erfolgte mit Polystyrol-EasyCal®-Standards von der Firma Polymer Laboratories.

MALDI-TOF-MS

Die MALDI-TOF-MS-Untersuchungen wurden an einem Bruker Biflex III Massenspektrometer unter Verwendung eines Stickstofflasers ($\lambda = 337 \text{ nm}$) im Reflectronmodus mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV durchgeführt. Die Proben wurden aus Lösungen von tr. Chloroform mit Dithranol als Matrix und Kaliumtrifluoracetat als Kationisierungsreagenz hergestellt.

FAB-MS

Die FAB-Massenspektren wurden am Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg mit einem doppelfokussierenden Spektrometer VG/70-205F der Firma VG Analytical aufgenommen. Als Matrix wurde *m*-Nitrobenzylalkohol verwendet.

Mechanische und elektrische Eigenschaften

Die mechanischen und elektrischen Eigenschaften der dargestellten hyperbranched Harze wurden durch das Prüflaboratorium der Firma Elantas Beck an Eigenbaugeräten in Anlehnung an die IEC-Normen 61033 und 60464-2 durchgeführt.

Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunktbestimmung wurde mit einem Schmelzpunktmessgerät Modell 530 der Firma Büchi vorgenommen.

Elementanalyse

Die C, H, N-Elementanalysen wurden von der mikroanalytischen Abteilung des Instituts für Angewandte Chemie der Universität Hamburg durchgeführt.

GC

Die gaschromatographische Untersuchung des Destillats aus der Darstellung eines 1,4-*cis*-Butendiol-haltigen Harzes wurde an einem Perkin Elmer Auto System XL-Gerät durchgeführt

4.2 Chemikalien und Lösungsmittel

In dieser Arbeit wurden folgende Chemikalien verwendet:

Substanz- bezeichnung	Gefahren- symbol	R-Sätze, S-Sätze	Bezugsquelle	Reinheit [%]
Trimethylolpropan	-	S24/25	Elantas Beck	98+
Maleinsäureanhydrid	C	R22-34-42/43, S22-26-36/37/39-45	Elantas Beck	99
1-Hexanol	Xn	R 22, S 24/25	Aldrich	99
1,4- <i>cis</i> -Butendiol	-	R 22, S24/25	BASF	99
1,4-But-2-indiol	T	R21-23/25-34-43- 48/42, S 25-26- 36/37/39-45-46	BASF	99
1,4-Bis(2-hydroxyethoxy)- 2-butin	Xn	R22, S24/25	Acros	99
11-Aminoundecansäure	-	S 24/25	Acros	99
<i>cis</i> -Tetrahydrophthal- säureanhydrid	Xn	R41-42/43-52/53, S22-24-26-37/39-61	Elantas Beck	99
Gallussäureethylester	-	S24/25	Acros	99
Allylbromid	F, T, N	R11-23/25-34-50,	Acros	99

Substanz- bezeichnung	Gefahren- symbol	R-Sätze, S-Sätze	Bezugsquelle	Reinheit [%]
		S16-36/37/39-45-61		
2,5-Dihydroxyterephthal- säurediethylester	Xi	R 36/37/38, S26-37/39	Aldrich	97
L-Lysin-Hydrochlorid	-	S24/25	Acros	99+
3,5-Diaminobenzoessäure	Xi	R36/37/38, S26-37/39	Acros	98
Ölsäure	Xi	R36/37/38, S37/39	Alfa Aesar	90
Essigsäureanhydrid	C	R10-20/22-34, S26-36/37/39-45	Merck	99+
Allylbenzol	-	R10, S16	Alfa Aesar	98
Sorbinsäure	Xi	R36/38, S24/25	Acros	99
Benzochinon	T, N	R23/25-36/37/3850, S26-28A-45-61	Acros	98+
Di- <i>tert</i> -butylhydrochinon	-	S24/25	Acros	99
3-Chlorpropanol	Xn	R22-36/37/38, S36/37/39	Acros	98
6-Chlorpropanol	Xn	R20/21/22- 36/37/38, S26-36/37/39	Acros	95
<i>trans</i> -Cyclohexandisäure	-	S24/25	Acros	99
Thionylchlorid	C	R14-20/22-29-35, S26-/36/37/39-45	Acros	99
4-Hydroxabenzoessäure	Xi	R36/37/38, S26-37/39	Acros	99+
Pyridin	F, Xn	R11-20/21/22, S26-28A	Merck	99+
Fumarsäure	Xi	R36, S26	Acros	99+
Fumaroylchlorid	C	R20/21/22-29-34, S26-36/37/39-45-8	Acros	95
1,4-Butandiol	Xn	R22	Acros	99+
1,6-Hexandiol	-	S24/25	Acros	97

Substanz- bezeichnung	Gefahren- symbol	R-Sätze, S-Sätze	Bezugsquelle	Reinheit [%]
1,8-Octandiol	Xi	R36, S26-37/39	Acros	99
1,10-Decandiol	-	S24/25	Acros	99
4,4'-Dihydroxybiphenyl	Xn	R22-36 S26-36/37/39	Aldrich	99
Hydrochinon	Xn, N	R 22-40-41-43-50- 68 S 26-36/37/39-61	Aldrich	99
Kaliumcarbonat	Xn	R 22-36/37/38 S 22-26	Merck	99
Natriumhydroxid	C	R 35 S 26-37/39-45	Merck	99
Kaliumhydroxid	C	R 35 S 26-37/39-45	Merck	99
Salzsäure, rauchend	C	R 35 S 26-37/39-45	Merck	37
Schwefelsäure, konz.	C	R 35 S 26-30-45	Merck	98

Folgende Lösemittel sind zum Einsatz gekommen:

Lösungsmittel	Gefahrensymbol	R-Sätze, S-Sätze	Bezugsquelle	Reinigung
Aceton	F, Xi	R 11-36-66-67 S 9-16-26	Merck	-
Aceton-d ₆	F, Xi	R 11-36-66-67 S 9-16-26	Merck	-
Chloroform	Xn	R22-38-40- 48/20/22 S 36/37	Merck	Trocknung über P ₄ O ₁₀ , Destillation
Chlorform-d ₁	Xn	R22-38-40-	Aldrich	Aufbewahrung

Lösungsmittel	Gefahrensymbol	R-Sätze, S-Sätze	Bezugsquelle	Reinigung
		48/20/22 S 36/37		über Molsieb 3 Å
<i>o</i> -Dichlorbenzol	Xn, N	R22-36/37/38- 50/53, S23-60-61	Acros	-
Dichlormethan	Xn	R 40 S 23.2-24/25- 36/37	Merck	-
Dioxan	F, Xn	R11-19-36/37-40- 66, S16-36/37-46-9	BASF	-
DMF	T	R 60 -20/21-36 S 45-53	Merck	-
DMSO- <i>d</i> ₆	Xi	R 36/38 S 26	Aldrich	-
Ethanol	O, F	R 11 S 7-16	Merck	-
Ethylacetat	F, Xi	R11-36-66-67, S16-26-33	Merck	-
Methanol	F, T	R11-23/24/25- 39/23/24/25 S 7-16-36/37-45	Merck	-
Petrolether60/70	Xn	R65, S23-24-62	Merck	-
Tetrahydrofuran	F, Xi	R11-19-36/37, S16-29-33	Merck	-
Toluol	F; Xn	R 11-20 S 16-25-29-33	Merck	-
TFA	C	R 20-35-52/53 S 9-26-27-28	Merck	-

4.2.1 R- und S-Sätze

Die Risikohinweise (R-Sätze) und Sicherheitsratschläge (S-Sätze) der in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel lauten wie folgt:

R-Sätze:

7	Kann Brand verursachen.
10	Entzündlich.
11	Leicht entzündlich.
15	Beim Erwärmen explosionsfähig.
20	Gesundheitsschädlich beim Einatmen.
21	Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut.
22	Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.
25	Giftig beim Verschlucken.
34	Verursacht Verätzungen.
35	Verursacht schwere Verätzungen.
36	Reizt die Augen.
37	Reizt die Atmungsorgane.
38	Reizt die Haut.
40	Verdacht auf krebserzeugende Wirkung.
41	Gefahr ernster Augenschäden.
45	Kann Krebs erzeugen.
62	Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
65	Gesundheitsschädlich: Kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen.
66	Wiederholter Kontakt kann zu spröder und rissiger Haut führen.
67	Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
23/24/25	Giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
24/25	Giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
36/37	Reizt die Augen und die Atmungsorgane.
36/37/38	Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.
36/38	Reizt die Augen und die Haut.
39/23/24/25	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens beim Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
48/20/22	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer

Exposition durch Einatmen und durch Berührung mit der Haut.

48/23/24 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Berührung mit der Haut.

S-Sätze:

- 7 Behälter dicht geschlossen halten.
- 9 Behälter an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
- 16 Von Zündquellen fernhalten – nicht rauchen.
- 22 Staub nicht einatmen.
- 23.2 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und Seife.
- 24 Berührung mit der Haut vermeiden.
- 25 Berührung mit den Augen vermeiden.
- 26 Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.
- 27 Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen.
- 28 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel...(vom Hersteller anzugeben).
- 29 Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.
- 33 Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen.
- 35 Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden.
- 36 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen.
- 39 Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- 41 Explosions- und Brandgase nicht einatmen.
- 45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen).
- 43.3 Zum Löschen Pulverlöschmittel, kein Wasser verwenden.
- 53 Exposition vermeiden – vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen – Nur für den berufsmäßigen Verwender.
- 61 Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/ Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.
- 62 Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen.
- 24/25 Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.

- 36/37 Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen.
- 36/37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtschutz tragen.
- 37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtschutz tragen.

4.2.2 Entsorgung

Die Entsorgung von Gefahrstoffen erfolgte im Rahmen der gesetzlichen Bestimmungen. Informationen zur Handhabung und der fachgerechten Entsorgung sowie den toxikologischen Eigenschaften der Gefahrenstoffe können dem Chemikaliengesetz, der Gefahrstoffverordnung, sowie den Sicherheitsdatenblättern der Hersteller entnommen werden.

Kontaminierte Betriebsmittel wie z.B. kontaminiertes Papier und Filterrückstände wurden in verschlossenen Kunststoffbehältern entsorgt.

Lösungsmittel wurden in organisch halogenfrei, organisch halogenhaltig und wässrig schwermetallhaltig getrennt, in den dafür vorgesehenen Behältern gesammelt und der Entsorgung zugeführt.

4.3 Synthesvorschriften

4.3.1 Monomere und Endgruppen für hyperbranched Polyester

N-(10-Carboxydecyl)tetrahydrophthalimid⁸²⁾ (**1**)

100,7 g (0,50 mol) 11-Aminoundecansäure und 76,0 g (0,50 mol) Tetrahydrophthalsäureanhydrid wurden in 750 mL Toluol gelöst und 4h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Das bei der Reaktion entstehende Wasser wurde mit Hilfe einer Dean-Stark-Apparatur aus dem Gemisch entfernt. Anschließend wurde Toluol abdestilliert und das erhaltene Rohprodukt aus Petrolether 50-70 umkristallisiert.

Produkt: feine, farblose Kristalle, T_m : 54°-56°C (Lit.⁸²⁾: 54°-56°C).

Ausbeute: 142,6 g (85%).

Summenformel: $C_{19}H_{29}NO_4$.

$M = 335,45 \text{ g/mol}$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 6.90-5.88 (m, 2H), 3.45 (t, 2H), 3.07-3.06 (m, 2H), 2.63-2.59 (m, 2H), 2.36-2.33 (t, 2H), 2.24-2.19 (m, 2H), 1.68-1.61 (m, 2H), 1.57-1.47 (m, 2H), 1.29-1.25 (m, 12H).

*3,4,5-Tri(allyloxy)gallussäurethylester*⁷⁹⁾

36,4 g (0,18 mol) Gallussäurethylester wurden in 200 mL DMF gelöst. Zu dieser Lösung wurden 100,0 g (0,71 mol) Kaliumcarbonat gegeben und anschließend unter Rühren 75,0 g (0,62 mol) Allylbromid 2h bei RT zugetropft. Das Gemisch wurde 5 d bei RT weitergerührt, anschließend in 500 mL dest. Wasser gegossen und zweimal mit je 200 mL Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde mit MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt.

Produkt: gelbes Öl.

Ausbeute: 56,6 g (97%).

Summenformel: $C_{18}H_{22}O_5$.

$M = 318,37 \text{ g/mol}$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.29 (s, 2H), 6.14-6.03 (m, 3H), 5.46-5.17 (m, 6H), 4.63-4.62 (m, 6H), 4.36 (q, 2H), 1.38 (t, 3H).

C,H-Elementanalyse, berechnet (%): C (67,91), H (6,97); gefunden: C (67,90), H (6,95).

3,4,5-Tri(allyloxy)gallussäure (2)

Zu 56,6 g (0,18 mol) *3,4,5-Tri(allyloxy)gallussäurethylester* in 120 mL des Gemisches Wasser/Aceton 1:5 wurden 14,3 (0,36 mol) NaOH zugegeben. Das Gemisch wurde 3 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde es abgekühlt und mit 2N HCl bis zu einer deutlich sauren Reaktion (pH-Indikatorpapier) angesäuert. Das dabei ausgefallene Rohprodukt wurde abfiltriert und aus dem Methanol/Wasser-Gemisch 30:70 umkristallisiert.

Produkt: farblose Kristalle, T_m : 70-72°C (Lit.⁸⁰⁾: 74°C).

Ausbeute: 47,0 g (91%).

Summenformel: $C_{16}H_{18}O_5$.

$M = 290,32 \text{ g/mol}$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.35 (s, 2H, arom.), 7.26 (s, 1H, arom.), 6.13-6.03 (m, 3H), 5.47-5.18 (m, 6H, CH_2), 4.65-4.63 (m, 6H).

C,H-Elementanalyse, berechnet (%): C (66,20), H (6,25); gefunden: C (66,21), H (6,31).

*2,5-Diallyloxyterephthalsäurediethylester*⁸¹⁾

Das Gemisch aus 2,5-Dihydroxyterephthalsäurediethylester (60,0 g, 0,24 mol) und Allylbromid (68,7 g, 0,57 mol) und Kaliumcarbonat (65,2 g, 0,47 mol) in 320 mL Aceton wurde 24 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Das Gemisch wurde anschließend in 1,0 L dest. Wasser gegossen. Das dabei ausgefallene Rohprodukt wurde aus Ethanol umkristallisiert.

Produkt: farblose Kristalle, T_m : 50-52°C (Lit.⁸¹⁾: 54°C)

Ausbeute: 72,6 g (92%).

Summenformel: $C_{18}H_{22}O_6$.

$M = 334,37$ g/mol.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.51 (s, 2H), 6.31-6.02 (m, 2H), 5.53-5.21 (m, 4H), 4.50 (d, 4H), 4.31 (q, 4H), 1.32 (t, 6H).

2,5-Diallyloxyterephthalsäure (3)

72,6 g (0,22 mol) 2,5-Diallyloxyterephthalsäurediethylester wurden mit 34,7 g (0,87 mol) NaOH in 200 mL Wasser/Aceton-Gemisch 1:5 3 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde das Gemisch mit 2N HCl bis zu einer deutlich sauren Reaktion (pH-Indikatorpapier) angesäuert. Das dabei ausgefallene Rohprodukt wurde abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert.

Produkt: farblose Kristalle, T_m : 178-180°C (Lit.⁸¹⁾: 181°C)

Ausbeute: 57,4 g (95%).

Summenformel: $C_{14}H_{14}O_6$.

$M = 278,26$ g/mol.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 13.03 (s, 2H), 7.43 (s, 2H), 6.32-6.01 (m, 2H), 5.54-5.22 (m, 4H), 4.53 (d, 4H).

2,6-Di(tetrahydrophthalimido)hexansäure (4)

36,5 g (0,20 mol) L-Lysin-Hydrochlorid wurden in 100 mL DMF unter Erwärmen auf ca. 70°C gelöst. Zu der entstandenen Lösung wurden 63,8 g (0,42 mol) Tetrahydrophthalsäureanhydrid in 200 mL DMF über etwa 1h zugetropft. Das Gemisch wurde anschließend 1h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Danach wurde DMF fast vollständig im Vakuum abdestilliert. Das Gemisch wurde auf RT abgekühlt und mit 500 mL

dest. Wasser aufgeschlämmt. Das dabei ausgefallene kaugummiartige Rohprodukt wurde vom Wasser durch Abdekantieren getrennt und aus Methanol umkristallisiert.

Produkt: feine, hellgelbe Kristalle, T_m : 140°-142°C.

Ausbeute: 82,9 g (54%).

Summenformel: $C_{22}H_{26}N_2O_6$.

$M = 414,46$ g/mol.

1H - NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 9.09 (broad s, 1H), 5.94-5.89 (m, 4H), 4.63 (t, 1H), 3.40 (t, 2H), 3.19-3.06 (m, 4H), 2.62-2.58 (m, 4H), 2.27-2.19 (m, 4H), 2.10-2.04 (m, 2H), 1.58-1.41 (m, 2H), 1.18-1.06 (m, 2H).

3,5-Di(tetrahydrophthalimido)benzoesäure (5)

71,1 g (0,47 mol) 3,5-Diaminobenzoesäure wurden in 200 mL Dioxan suspendiert und unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, bis eine klare Lösung entstand. Zu der erhaltenen Lösung wurden 152,0 g (1,0 mol) Tetrahydrophthalsäureanhydrid in 600 mL Dioxan über 1 h zugetropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch weitere 2h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die bei der Reaktion entstehende Diamidsäure fiel dabei aus. Das Gemisch wurde auf RT abgekühlt und das hellgraue Rohprodukt abfiltriert und mit Dioxan nachgewaschen und getrocknet. Da die Diamidsäure nicht schmelzbar und in keinem der gängigen Lösungsmittel löslich war, wurde zur Charakterisierung dieser Vorstufe eine C,H-Elementaranalyse durchgeführt.

C,H-Elementaranalyse der Diamidsäure, berechnet (%): C (60,52), H (5,30), N (6,14); gefunden: C (60,29), H (5,34), N (6,01).

Die Diamidsäure wurde in 150 mL Essigsäureanhydrid 0,5h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde das überschüssige Essigsäureanhydrid im Vakuum abdestilliert und das auf RT abgekühlte Rohprodukt in 500 mL dest. Wasser aufgeschlämmt, abgesaugt und aus Aceton umkristallisiert.

Produkt: feine, hellbraune Kristalle, T_m : 223°-225°C.

Ausbeute: 98,3 g (50%).

Summenformel: $C_{23}H_{20}N_2O_6$.

$M = 420,43$ g/mol.

1H - NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 8.10 (s, 2H), 7.62 (s, 1H), 6.09-5.97 (m, 4H), 3.29-3.28 (m, 4H), 2.73-2.70 (m, 4H), 3.19-3.06 (m, 4H), 2.36-2.31 (m, 4H).

C,H-Elementaranalyse des Diimids, berechnet (%): C (65,71), H (6,66), N (4,80); gefunden: C (65,52), H (6,57), N (4,83).

γ -Phenylallylbernsteinsäureanhydrid (6)

29,4 g (0,30 mol) MSA und 35,4 g (0,30 mol) Allylbenzol wurden in 50 mL *ortho*-Dichlorbenzol unter Rückfluss 24 h bei 180°C erhitzt. Nicht umgesetztes Allylbenzol und *ortho*-Dichlorbenzol wurden im Vakuum abdestilliert. Die erhaltene Schmelze wurde auf RT abgekühlt, wobei das Rohprodukt auskristallisierte. Dieses wurde in 100 mL Toluol gelöst und in 500 mL Petrolether gefällt. Dieser Vorgang wurde zweimal wiederholt, bis ein hellgelber Feststoff erhalten wurde.

Produkt: feine, hellgelbe Kristalle, T_m : 103°-105°C (Lit.⁵⁹): 103°-105°C).

Ausbeute: 35,6 g (55%).

Summenformel: C₁₃H₁₂O₃.

M = 216,24 g/mol.

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ [ppm] = 7.42-7.22 (m, 5H), 6.62-6.58 (m, 1H), 6.36-6.28 (m, 1H), 3.56-3.50 (m, 1H), 3.26-3.19 (m, 1H), 2.97-2.67 (m, 3H).

4.3.2 Reaktivverdünner*1,4-Diacetoxy-2-butin*

17,2 g (0,20 mol) 2-Butin-1,4-diol und 0,5 mL Pyridin wurden in 50 mL Essigsäureanhydrid gelöst und über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wurde überschüssiges Essigsäureanhydrid im Vakuum entfernt und das Rohprodukt im Vakuum destilliert (Siedepunkt: 120°-122°C, 13 mbar).

Produkt: farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 26,9 g (79%).

Summenformel: C₆H₁₀O₄.

M = 170,16 g/mol.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.72 (s, 4H), 2.10 (s, 6H).

1,4-cis-Diacetoxy-2-buten

17,6 g (0,20 mol) 1,4-*cis*-Butendiol und 0,5 mL Pyridin wurden in 50 mL Essigsäureanhydrid gelöst und über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wurde überschüssiges Essigsäureanhydrid im Vakuum entfernt und das Rohprodukt im Vakuum destilliert (Siedepunkt: 119°-120°C, 24 mbar).

Produkt: farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 27,9 g (81%).

Summenformel: C₆H₁₂O₄.

M = 172,18 g/mol.

¹H- NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.78-5.73 (m, 2H), 4.69-4.65 (m, 4H), 2.07 (s, 6H).

PEG 200-Disorbat/PEG-400-Disorbat

0,10 mol eines Polyethylenglycols (200 oder 400) wurden mit 22,4 g (0,20 mol), 0,0005 mol eines Metalltriflats (Hafnium oder Aluminium) und 0,1%_{Masse} des Gemischs Benzochinon: Hydrochinon:di-*tert*-Butylhydrochinon- 1:1:1 in einem Glasreaktor 24h bei 60°C im Vakuum (20 mbar) gerührt. Es wurden hellbraune mittelviskose Flüssigkeiten erhalten.

¹H- NMR (400 MHz, Aceton-d₆) (PEG 200-Disorbat): δ [ppm] = 7.27-7.23 (m, 2H), 6.28-6.23 (m, 4H), 5.84-5.81 (m, 2H), 4.22 (m, 4H), 3.69-3.57 (m, 16H), 1.84-1.82 (m, 6H).

¹H- NMR (400 MHz, Aceton-d₆) (PEG 400-Disorbat): δ [ppm] = 7.27-7.23 (m, 2H), 6.28-6.23 (m, 4H), 5.85-5.81 (m, 2H), 4.22 (m, 4H), 3.69-3.57 (m, 28H), 1.84-1.82 (m, 6H).

4.3.3 Monomere für flüssigkristalline Polyester

*4,4'-Bis(ω-Hydroxyalkoxy)biphenyle*⁷⁶⁾

18,6 g (0,10 mol) 4,4'-Biphenyldiol, 0,20 mol ω-Chloralkohol und 29,0 g (0,21 mol) Kaliumcarbonat wurden in 70 mL DMF 24h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch in 1L dest. Wasser gegossen und umgerührt. Das ausgefallene Rohprodukt wurde abfiltriert und aus dem Ethanol/DMF- Gemisch 1:1 umkristallisiert.

4,4'-Bis(3-Hydroxypropoxy)biphenyl:

Produkt: feine, farblose Kristalle, T_m: 198°-200°C (Lit.⁷⁶⁾: 200°-201°C).

Ausbeute: 18,1 g (60%).

Summenformel: C₁₈H₂₂O₄.

M = 302,37 g/mol.

¹H- NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 7.51-7.49 (m, 4H), 6.97-6.95 (m, 4H), 4.56 (s, 2H), 4.04 (t, 4H), 3.56-3.54 (m, 4H), 1.89-1.84 (m, 4H).

4,4'-Bis(6-Hydroxyhexoxy)biphenyl:

Produkt: nadelförmige, farblose Kristalle, T_m: 165°-167°C (Lit.⁷⁶⁾: 167°-168°C).

Ausbeute: 29,0 g (75%).

Summenformel: $C_{24}H_{34}O_4$.

$M = 386,53$ g/mol.

1H - NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 7.51-7.49 (m, 4H), 6.97-6.95 (m, 4H), 4.35 (s, 2H), 3.96 (t, 4H), 3.40-3.38 (m, 4H), 1.73-1.69 (m, 4H), 1.43-1.34 (m, 12H).

*trans-4,4'-(1,4-Cyclohexandicarbonyldioxy)dibenzoyldichlorid*⁷⁷⁾

60,0 g (0,35 mol) *trans*-1,4-Cyclohexandisäure wurden mit 84,0 g (0,70 mol) Thionylchlorid in 200 mL Chloroform 6h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt und zu einer Lösung von 85,4 g (0,70 mol) 4-Hydroxybenzoesäure und 60 g (0,75 mol) Pyridin in 700 mL THF unter Eiskühlung in einem Stickstoff-Strom über 2h getropft. Anschließend wurde das erhaltene Reaktionsgemisch über Nacht bei RT gerührt. Der dabei ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser und Methanol gewaschen und bei 80°C im Vakuum getrocknet. Dieses Produkt wurde dann mit 84,0 g Thionylchlorid und 3 mL DMF in 300 mL Chloroform 12h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Das Gemisch wurde auf ca. 4°C abgekühlt, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert, mit Chloroform gewaschen und bei 50°C im Vakuum getrocknet.

Produkt: feine, farblose Kristalle, T_m : 200°C (Lit.⁷⁷⁾: 200°C).

Ausbeute: 113,2 g (72%).

Summenformel: $C_{22}H_{18}Cl_2O_6$.

$M = 449,29$ g/mol.

1H - NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 8.18-8.16 (m, 4H), 7.27-7.25 (m, 4H), 2.65 (m, 2H), 2.33-2.31 (m, 4H), 1.72-1.67 (m, 4H).

Bis(6-hydroxyhexyl)fumarat

23,2 g (0,20 mol) Fumarsäure, 141,6 g (1,20 mol) 1,6-Hexandiol und 1,0 g (0,006 mol) *p*-Toluolsulfonsäure wurden mit 50 mL Toluol als Schlepptmittel in einer Dean-Stark-Apparatur 4h bei 180°C erhitzt. Anschließend wurde Toluol abdestilliert und die Schmelze auf RT abgekühlt. Der dabei erhaltene Feststoff wurde in 1,5 L dest. Wasser umgerührt. Das in Wasser unlösliche Rohprodukt abfiltriert. Das monomere Produkt wurde mit siedendem dest. Wasser aus dem Oligomergemisch extrahiert.

Produkt: nadelförmige, farblose Kristalle, T_m : 66-67°C (Lit.⁷⁸⁾: 65°C).

Ausbeute: 12,7 g (20%).

Summenformel: $C_{16}H_{28}O_6$.

M = 316,39 g/mol.

^1H - NMR (400 MHz, Aceton- d_6): δ [ppm] = 6.78 (s, 2H), 4.19 (t, 4H), 3.54-3.51 (m, 4H), 3.44 (s, 2H), 1.71-1.67 (m, 4H), 1.53-1.39 (m, 12H).

FAB-MS: 316,2 (M^+).

4.3.4 Polymersynthesen

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese eines hyperbranched MF-Standardharzes (AAV1)

134,2 g (1,00 mol) Trimethylolpropan und 98,1 g (1,00 mol) Maleinsäureanhydrid wurden zusammen mit 100 mL Toluol 3h bei 180°C in einer Dean-Stark-Apparatur zum Sieden erhitzt. Anschließend wurden 51,1 g (0,50 mol) 1-Hexanol zugegeben und bei 180°C solange erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abschied (etwa 4-5h). Toluol und überschüssiges 1-Hexanol wurde dann abdestilliert, 1,00 mol einer Carbonsäure (z. B. Ölsäure) oder eines Carbonsäuregemisches und 100 mL Toluol zugegeben. Das Gemisch wurde bei 180°C so lange unter kräftigem Rühren erhitzt, bis sich kein Wasser in der Dean-Stark-Apparatur mehr abschied (etwa 6-7h). Toluol wurde dann komplett abdestilliert und das Harz auf RT abgekühlt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese eines hyperbranched MF-Harzes ohne Verwendung eines monofunktionellen Stoppers (AAV2)

161,0 g (1,20 mol) Trimethylolpropan und 98,1 g (1,00 mol) Maleinsäureanhydrid wurden zusammen mit 100 mL Toluol 3h bei 180°C in einer Dean-Stark-Apparatur zum Sieden so lange erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abschied (etwa 5-6h). Anschließend wurden 339,0 g (1,20 mol, 1eq) einer Carbonsäure (z.B. Ölsäure) oder eines Carbonsäuregemisches zugegeben. Das Gemisch wurde bei 180°C so lange unter kräftigem Rühren erhitzt, bis sich kein Wasser in der Dean-Stark-Apparatur mehr abschied (etwa 6-7h). Toluol wurde dann komplett abdestilliert und das Harz auf RT abgekühlt.

Synthese eines 1,4-cis-Butendiol-haltigen Harzes

196,2 g (2,00 mol) Maleinsäureanhydrid und 88,1 g (1,00 mol) 1,4-cis-Butendiol wurden bei 60°C 6h gerührt. Zu der in dieser Reaktion entstandenen Dicarbonsäure wurden anschließend 134,2 g (1,00 mol) Trimethylolpropan und 100 mL Toluol zugegeben. Es wurde dann nach der AAV1 verfahren.

Synthese eines 1,4-cis-Butendiol-haltigen Harzes ohne Verwendungen eines monofunktionellen Stoppers

196,2 g (2,00 mol) Maleinsäureanhydrid und 88,1 g (1,00 mol) 1,4-cis-Butendiol wurden bei 60°C 6h gerührt. Zu der in dieser Reaktion entstandenen Dicarbonsäure wurden anschließend 228,1 g (1,70 mol) Trimethylolpropan und 100 mL Toluol zugegeben. Es wurde dann nach der AAV2 verfahren.

GC-Daten des Destillats ohne Verdünnung; Retentionszeit [min], Peakfläche [%]:

7,7 (1,60) – Dihydrofuran, 10,5 (93,50) – Toluol, andere Bestandteile - unter 0,5%.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von alternierenden LC-Polyestern aus Dicarbonsäurechloriden und Diolen mittels Hochtemperaturmethode in der Schmelze (AAV3)

0,01 mol eines Dicarbonsäurechlorids (z.B. trans-4,4'-(1,4-Cyclohexandicarboxyldioxy)-dibenzoyldichlorid), 0,01 mol eines Diols (z. B. Bis(6-hydroxyhexyl)fumarat) und 15 mL tr. *o*-Dichlorbenzol wurden in einem Glasreaktor 1 h bei 170°C gerührt. Anschließend wurde *o*-Dichlorbenzol im Vakuum entfernt und das Reaktionsgemisch weitere 5h bei dieser Temperatur und 20 mbar gerührt. Das Rohprodukt wurde in Dichlormethan gelöst, in kaltem Methanol gefällt, abfiltriert und im Vakuum bei 50°C getrocknet.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von kettenverlängerten LC-Polyestern aus Dicarbonsäurechloriden und Diolen mittels Hochtemperaturmethode in der Schmelze (AAV4)

4,49 g (0,01 mol) trans-4,4'-(1,4-Cyclohexandicarboxyldioxy)dibenzoyldichlorid, 0,01 mol eines Diols (z. B. 1,6-Hexandiol) und 15 mL tr. *o*-Dichlorbenzol wurden in einem Glasreaktor 2 h bei 170°C gerührt. Anschließend wurde *o*-Dichlorbenzol im Vakuum entfernt und das Reaktionsgemisch weitere 2h bei dieser Temperatur und 20 mbar gerührt. Anschließend wurde der Reaktor auf 130°C abgekühlt und 1,53 g (0,01 mol) Fumaroylchlorid zugegeben. Nach 2 h Polykondensation bei dieser Temperatur wurde das Ölbad auf 170°C geheizt und Vakuum angelegt (20 mbar). Nach weiteren 2h Polykondensation bei diesen Bedingungen wurde das Rohprodukt in Dichlormethan gelöst, in kaltem Methanol gefällt, abfiltriert und im Vakuum bei 50°C getrocknet.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von alternierenden LC-Polyestern aus Dicarbonsäurechloriden und Diolen in Lösung mittels Akzeptormethode (AAV5)

4,49 g (0,01 mol) trans-4,4'-(1,4-Cyclohexandicarboxyldioxy)dibenzoyldichlorid, 0,01 mol eines Diols (z. B. Bis(6-hydroxyhexyl)fumarat) und 3 mL tr. Pyridin wurden in 150mL tr.

Chloroform 1 h bei 0°C gerührt. Anschließend wurde das Gemisch 16h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Dann wurde es in kaltes Methanol gegossen, das ausgefällte Polymer wurde abfiltriert und im Vakuum bei 50°C getrocknet.

Die Synthese ungesättigter Polyester auf der Basis von Biphenylderivaten (s. Abb 71) wurde nach AAV3 durchgeführt.

5. Zusammenfassungen

5.1 Zusammenfassung der Dissertation

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue Lösungsansätze zur Behebung von Problemen gezeigt, die bei der Darstellung und der Verarbeitung von monomerfreien ungesättigten Polyesterharzen im Bereich der Elektroisolation auftreten. Außerdem wurden neue synthetische Wege zur Verbesserung des Eigenschaftsprofils dieser Materialien vorgeschlagen.

Hyperbranched UP-Harze

Anhand eines A_2+B_3 -Monomerpaares wurde zunächst die Möglichkeit abgeklärt, durch direkte Polykondensation einen ungesättigten hyperbranched Polyester darzustellen. In zahlreichen Polykondensationsversuchen von Maleinsäureanhydrid und Trimethylolpropan im molaren Verhältnis 1:1 (entspricht dem funktionellen Verhältnis von 2:3) wurde das System ausführlich charakterisiert. Der Gelpunkt der Reaktion wurde genau ermittelt (91-92% Umsatz). Es wurde gezeigt, dass die *cis-trans*-Isomerisierungstendenz bei diesem Monomerpaar zwar erwartungsgemäß temperaturabhängig ist, jedoch bei Weitem nicht so stark ausgeprägt ist, wie bei der Polykondensation von MSA mit vielen kommerziell verwendeten Diolen. Der höchste Isomerisierungsgrad wurde bei der Polykondensation bei 220°C beobachtet und lag bei ca. 35%. Während der gesamten Reaktionsdauer gehen etwa 10 bis 15% der Maleat/Fumarat-Doppelbindungen durch die Ordel saturation verloren. Bricht man die Polykondensation vor Erreichen des Gelpunkts ab, der setzt man eine monofunktionelle Verbindung als Stopper ein (z.B. einen Fettalkohol), erhält man einen ungesättigten hyperbranched Polyester mit zahlreichen Hydroxygruppen. Die Gelierung kann ebenfalls vermieden werden, indem ein Monomer im Überschuss einsetzt. Es wurde festgestellt, dass im Falle des MSA/TMP-Monomerpaares durch den 20%igen molaren Überschuss an Triol die Vernetzung während der Polykondensation verhindert werden kann. Durch die nachträgliche Veresterung der noch vorhandenen Hydroxygruppen mit einer oder mehreren Carbonsäuren wurde die Peripherie des Polyesters modifiziert. Der Einsatz eines Gemisches aus ungesättigten Fettsäuren (mit dem Hauptbestandteil Ölsäure) führte selbst bei Polyestern mit höheren Molekulargewichten zu relativ niederviskosen Harzen. Die Rezeptur eines solchen Harzes wurde variiert, um Struktur-Eigenschaftsbeziehungen aufzuklären. Als Modifikatoren wurden sowohl andere Monomere, als auch andere Endgruppen verwendet. So wurde in ein Standardharz 1,4-*cis*-Butendiol eingebaut. Bei einem anderen Harz wurde die

Ölsäure teilweise durch ω -Tetrahydrophthalimid-modifizierte Undecansäure ersetzt. Die Eigenschaften der modifizierten Harze wurden mit denen eines Standardharzes verglichen. Nach der Überprüfung von mechanischen, elektrischen und thermischen Eigenschaften der drei modifizierten hyperbranched Harze lässt sich Folgendes feststellen.

- Die Anwesenheit der Maleat/Fumarat-Doppelbindungen als reaktive Vernetzungsstellen reicht nicht aus, um in einer annehmbaren Zeit feste Probekörper zu erzielen.
- Die Einführung einer zusätzlichen reaktiven Doppelbindung (1,4-*cis*-Butendiol) kann die mechanischen Eigenschaften deutlich verbessern.
- Alle getesteten Harze härten sehr stark nach, d. h. die mechanischen Eigenschaften verbessern sich bei einer längeren Aushärtungszeit deutlich.
- Die elektrischen Eigenschaften der neuen hyperbranched Harze sind wesentlich besser als die der Standard-MF-Harze von Elantas Beck. Selbst bei Temperaturen oberhalb von 200°C behalten sie ihre Eigenschaften eines Dielektrikums bei.
- Die Einführung von 1,4-*cis*-Butendiol ins hyperbranched Harz wirkt sich ebenfalls positiv auf die Durchschlagfestigkeit und die Chemikalienresistenz aus.
- Die thermische Beständigkeit der neuen Harze ist mit der von Elantas Beck-Standard-Produkten vergleichbar.

Die guten elektrischen Eigenschaften der untersuchten Harze sind wahrscheinlich auf das vergleichsweise hohe mittlere Molekulargewicht und einen sehr geringen niedermolekularen Anteil in den Harzen zurückzuführen. Außerdem spielt hierbei vermutlich ihre stark ausgeprägte Hydrophobie eine Rolle, die durch die Modifizierung mit Ölsäure zustande kommt.

Die mechanische Stabilisierung einer Wicklung ist eines der entscheidenden Kriterien für die Beurteilung der Güte eines Imprägnierharzes. Deshalb wurden weitere Versuche zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften im Falle der neuen hyperbranched Harze unternommen. Da die Einführung einer zusätzlichen reaktiven Doppelbindungsart offensichtlich ein vielversprechender Ansatz ist, wurde dieser Aspekt in verschiedene Richtungen ausgeweitet. Als Modifikatoren kamen Arylallylether und Tetrahydrophthalimid-modifizierte Carbonsäuren zum Einsatz. Leider wurde dadurch keine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erreicht. Außerdem führten viele Modifizierungen zu sehr hochviskosen Harzen.

Reaktivverdünner

Es wurde gezeigt, dass die Eigenschaften der hyperbranched UP-Harze durch den Einsatz einiger Reaktivverdünner positiv beeinflusst werden können. Neben dem positiven Effekt der Viskositätsreduzierung lässt sich durch die Verwendung von Polyacrylat- und Polysorbat-Reaktivverdünnern die Reaktivität der Harze steigern. Im Falle der Acrylatharze können die mechanischen Eigenschaften der ausgehärteten Harze ebenfalls deutlich verbessert werden.

Veresterungskatalysatoren

Nebenreaktionen an den olefinischen Doppelbindungen im Harz finden bei hohen Polykondensationstemperaturen in einem beträchtlichen Umfang statt. Dadurch werden die Doppelbindungsdichte und die Reaktivität des Harzes reduziert. Zur Vermeidung dieser Nebenreaktionen wurde nach Katalysatoren gesucht, die Polykondensationen bei Temperaturen unterhalb von 100°C erlauben.

Im Rahmen der Untersuchungen zur katalytischen Wirkung von Metalltriflaten bei der Polykondensation von aliphatischen Dicarbonsäureanhydriden mit Diolen konnte gezeigt werden, dass fast vollständige Umsätze und relativ hohe Molekulargewichte selbst bei sehr niedrigen Temperaturen (60°C) in einer annehmbaren Reaktionszeit (24h) erreicht werden können. Im Falle von 1,6-Hexandiol konnten bei 60°C, im Falle von 1,4-Butandiol sogar bei 100°C stereoreguläre Maleinsäurepolyester dargestellt werden. Es wurde festgestellt, dass die in situ entstehende Trifluormethansulfonsäure die eigentliche katalytisch aktive Spezies ist. Vorteile von Metalltriflaten gegenüber der freien Säure als potentielle Veresterungskatalysatoren bestehen in ihrer bequemen und sicheren Handhabung (Trifluormethansulfonsäure ist eine stark rauchende und ätzende Flüssigkeit) sowie in der langsamen Freisetzung der Säure aus dem Salz während der gesamten Reaktionszeit.

Flüssigkristalline ungesättigte Polyester

Im Rahmen dieser Arbeit konnten flüssigkristalline (nematische) ungesättigte Polyester synthetisiert werden, die einen Anstieg der Schmelzviskosität im Bereich der Isotropisierungstemperatur aufweisen. Dies könnte dazu ausgenutzt werden, die Abtropfverluste bei der Härtung der Harze zu reduzieren und den Füllgrad der Wicklung zu erhöhen. Die Stärke der Ausprägung dieses Effekts hängen vom mittleren Molekulargewicht des Polymers und von der Scherrate ab. Weiterhin spielt die Struktur des

Polymers für die Anwesenheit dieser Eigenschaft eine Rolle. Alternierende Copolymere liegen vermutlich in der nematischen Phase stärker geordnet vor, als kettenverlängerte mit ihrer unterschiedlichen Blocklänge. Deshalb ist ein Viskositätsgefälle zwischen der nematischen und der isotropen Phase im Falle der alternierenden Polyester vorhanden, während kettenverlängerte Polyester das Fließverhalten einer „normalen“ Schmelze aufweisen.

Ausblick

Der Verzicht auf niedermolekulare, flüchtige und hochreaktive Verdüner wie Styrol bei der Herstellung von UP-Harzen ruft eine Reihe von Problemen hervor, die nicht einfach und vermutlich auf rein synthetischem Wege kaum vollständig zu lösen sind. Der Einsatz von monomerfreien Harzen wird auch die Entwicklung neuer Verarbeitungstechniken erfordern. Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt, dass das mittlere Molekulargewicht des Harzes für seine Eigenschaften eine sehr wichtige Rolle spielt. Es wurde bewiesen, dass es Möglichkeiten gibt, auch ohne Reaktivverdünner Polyester mit hohen Molekulargewichten und annehmbaren Viskositäten herzustellen und über die Veränderung des mittleren Molekulargewichts die Eigenschaften der Harze effektiv zu steuern. Wegen der sehr großen Anzahl an verfügbaren Monomerkombinationen und Modifizierungsmöglichkeiten stellen hyperbranched A_x+B_y -Polyester ein interessantes Forschungsgebiet im Bereich der monomerfreien Harze. Ihr rheologisches Verhalten, das vorteilhaft von dem der linearen Polymere abweicht, ist sicherlich einer der wichtigsten Vorzüge dieses Polyestertyps.

Die rheologischen Eigenschaften von LC-Polyestern sind mit Sicherheit für die Anwendung im Bereich der UP-Harze interessant. Leider sind diese Eigenschaften erst bei hohen Molekulargewichten, d.h. auch bei hohen Schmelzviskositäten, stark ausgeprägt. Eine interessante Fragestellung wäre jedoch, wie sich ihr Einsatz als Additiv auf die Eigenschaften der Harze auswirkt und ob die Ausbildung von lyotropen Phasen in Reaktivverdünnern möglich ist.

5.2 Summary

This thesis demonstrates new approaches to the solution of technological problems in the production and processing of unsaturated polyester resins for electrical insulation. New synthetic routes are presented that allow the improvement of the material properties.

Hyperbranched UP-Resins

It was shown that unsaturated hyperbranched polyester can be prepared by a direct A_x+B_y - polycondensation of an anhydride and a polyol. Maleic anhydride and trimethylolpropane were chosen as monomers and polycondensed in the molar ratio 1:1. This system was characterized in detail. The gelation point of this polyester was determined to be at a high conversion (91-92%). The *cis/trans* isomerisation of the maleate double bond depends on the polycondensation temperature and does not take place on a high level (max. 35%) compared to the most commercial available diols. Gelation can be avoided if a monofunctional component is used (e. g. fatty alcohol) as a stopper. Another possibility to prevent gelation is the use of an excess on one of the monomers. A molar excess of trimethylolpropane of 20% was sufficient to avoid gelation.

The free hydroxyl groups in the hyperbranched polyester were esterified with different organic acids. The use of unsaturated fatty acids, particularly oleic acid, led to polyester resins with reasonable viscosities even at high molecular weights. 1,4-*cis*-butene diol was used as a comonomer for trimethylolpropane to show how the chemical modification of this basic polyester affects the reactivity and the physical properties of the resin. Furthermore oleic acid was partially replaced by the ω -tetrahydrophthalimide modified undecanoic acid. The mechanical and electrical properties of these three resins were tested. The following conclusions can be drawn from the test results:

- The presence of maleate/fumarate double bonds in the resin is not sufficient to achieve tough samples within a reasonable curing time.
- The insertion of additional reactive double bonds of another type is favourable for the toughness of the cured resins, their chemical resistance and the dielectric strength.
- All of the tested monomer free resins show the so called afterbake, which means the increasing toughness of samples after longer curing times.
- With regard to their electrical properties, the new hyperbranched resins excel all commercial available monomer free resins produced by Elantas Beck. The former keep their dielectric properties even at temperatures above 200°C.

- The thermal resistance of the new resins is comparable to the thermal behaviour of monomer free resins produced by Elantas Beck.

The excellent electrical properties of the new hyperbranched resins can probably be attributed to the high average molecular weight and a small low molecular fraction of the polyesters. Their high hydrophobicity could possibly be another reason.

Attempts were made to increase the toughness of the cured resins by increasing the number of double bonds in the polyesters. Therefore, allylaryl ethers and tetrahydrophthalimide derivatives were used as monomers and end groups. Unfortunately, the mechanical properties of the resulting resins could not be improved in this way.

Reactive Diluents

It was shown that the use of polysorbates and polyacrylates as reactive diluents can increase the reactivity of the hyperbranched resins. In case of polyacrylates the mechanical properties could also be improved.

Esterification Catalysts

Side reactions always take place during the polycondensation process at high temperatures. As a result, the number of double bonds decreases and, therefore, the reactivity of the resin diminishes. To avoid these side reactions, a number low temperature esterification catalysts were tested. Polycondensations of diols and aliphatic anhydrides with metal triflates as catalysts were proven to be successful. In some cases complete conversion and high average molecular weight polyesters could be achieved even at 60°C within 24h. Stereoregular polymaleates could be obtained at 60°C in case of 1,6-hexane diol and at 100°C in case of 1,4-butane diol. Trifluoromethanesulfonic acid was identified to be the effective esterification catalyst in this process. The advantages of metal triflates over the free triflic acid are the safe handling of the salts and the slow release of triflic acid from the salt during the entire reaction process.

Liquid Crystalline Unsaturated Polyesters

In this work, a number of nematic unsaturated polyesters were synthesized, which show an increase in the melt viscosity at the transition from the nematic into the isotropic phase. This behaviour could be used to minimize drip losses during the curing process and to improve the filling degree of the impregnated coil. The extent of this effect depends on the average molecular weight and on the structure of the polyester. A substantial increase in

viscosity could rather be observed in case of high molecular weight LC-polyesters. High ordered alternating polyesters display increasing melt viscosity at the nematic/isotropic phase transition, whereas chain extended polyesters with different block lengths exhibit the rheological behaviour of a normal polymer melt.

The absence of low molecular, volatile and highly reactive diluent such as styrene causes various synthetic and technological problems that could hardly be solved exclusively by chemical modifications. The application of monomer free UP-resins requires new processing technologies, too. In this work, it was shown that the average molecular weight of the polyester plays a very important role for its physical properties. It was proven that the synthesis of polyester resins with high molecular weights and relatively low dynamic viscosities is possible. The properties of the resins could be altered by changing the average molecular weight of the polyester. Hyperbranched polyesters are a very interesting object for investigations in the field of monomer free UP-resins because of the numerous possibilities to vary monomer and end groups combinations. The rheological behaviour of hyperbranched polyesters is definitely one of the biggest advantages over linear and low branched polyesters.

The rheological properties of LC-polyesters are surely interesting for the application in UP-resins. Unfortunately, the typical behaviour of nematic polymers occurs only in case of high molecular weight polymers that exhibit high melt viscosities. Nevertheless, LC-polyesters are promising candidates as additives to conventional UP-resins to form either thermotropic or lyotropic nematic phases.

6. Literaturverzeichnis

- 1) Carothers, Wallace H. *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 2548-59.
- 2) Carothers, W. H.; Arvin, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 2560-70.
- 3) Bradley, Theodore F.; Kropa, Edward L.; Johnston, Wm. B. *J. Ind. Eng. Chem.* **1937**, *29*, 1270-1276.
- 4) Kropa, E. L.; Bradley, T. F. *J. Ind. Eng. Chem.* **1939**, *31*, 1512-16.
- 5) Selley J. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (4th Edition)* **1996**, *19*, 654-678.
- 6) Nava, Hildeberto *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (5th Edition)* **2006**, *20*, 95-119.
- 7) Krämer, H. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry (6th Edition)* **2003**, *28*, 65-74.
- 8) Hegemann, Günter. *11. Fachtagung Elektroisoliersysteme* **2004**
- 9) Ellis, Carleton. **1936**, *US 2063542*
- 10) Ellis, Carleton. **1940**, *US 2195362*
- 11) Ellis, Carleton **1940**, *US 2206171*
- 12) Penczek, Piotr; Czub, Piotr; Pielichowski, Jan *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *184*, 1-95.
- 13) <http://www.elantas.com/beck>
- 14) Davies, M.; Evans, F.P. *Trans. Faraday Soc.* **1956**, *52*, 74-80.
- 15) Nozaki, K.; Ogg E. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *62*, 2583-2586.
- 16) Vancso Szmercsanyi, I.; Maros, L.K.; Zahran, A.A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1966**, *10*, 513-522.
- 17) Melville, H.W.; Burnett, G.M. *J. Polym. Sci.* **1954**, *13*, 417-426.
- 18) Ordelt, Z.; Novak, V.; Kratky, B. *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1968**, *33*, 405-415.
- 19) Ordelt, Z.; Soedin, V. *Makromol. Chem.* **1963**, *63*, 153-161.
- 20) Autorenkollektiv, *Styrol (Ethenylbenzol)* **1990**, Wiley/VCH, Weinheim.
- 21) www.iarc.fr
- 22) Sassine M.P.; Mergler D.; Larribe F.; Belanger S. *Rev. Epidemiol. Sante Publique* **1996**, *44*, 14-24.
- 23) Yuasa J.; Kishi R.; Eguchi T.; Harabuchi I.; Arata Y.; Katakura Y.; Imai T.; Matsumoto H.; Yokoyama H.; Miyake H. *Am. J. Ind. Med.* **1996**, *30*, 41-47.
- 24) www.aldrich.com
- 25) Waldig, Lutz. *11. Fachtagung Elektroisoliersysteme* **2004**
- 26) Lienert, Klaus-Wilhelm; Hegemann, Guenter; Eichhorst, Manfred. *Ger. Offen. DE*

- 19939759, **2001**.
- 27) Hegemann, Guenter. *Macromolecular Symposia* **2003**, 199 (*Polycondensation 2002*), 333-342.
- 28) Blum, Rainer; Loerzer, Thomas; Hegemann, Guenther; Eichhorst, Manfred. (Dr. Beck & Co AG, Germany). *Ger. Offen. DE 19600146*, **1997**.
- 30) Toedter-Koenig, Sascha; Hegemann, Guenter; Abendroth, Mark; Lienert, Klaus-W. *WO 2005121246*, **2005**.
- 31) Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2718-2723.
- 32) Kim, Y. H.; Webster, O. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4592-4593.
- 33) Johansson, M.; Malmström, E.; Hult, A. *J. Pol. Sci., Part A, Polym. Chem.* **1993**, 31, 619- 624.
- 34) Hult, A.; Johansson, M.; Malmstrom, E.; Sorensen, K. *WO 9317060*, **1993**.
- 35) Malmstrom, E.; Hult, A. *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem. Phys.* **2000**, C40 (2&3), 139-165.
- 36) O'Connor, K.M.; Scholsky, K.M. *Polymer* **1989**, 30, 461-466.
- 37) Kharchenko, S.B.; Kannan, R. M.; Cernohous, J.J.; Venkataramani, S. *Macromolecules* **2003**, 36, 399-406.
- 38) Reinitzer, F. *Monatsh. Chem.* **1888**, 9, 421-441.
- 39) Kwolek, S. L. *Brit. Patent 1283064* **1968**.
- 40) Wunderlich, B.; Gebowicz, J. *Adv. Polym. Sci.* **1984**, 60/61, 62-89.
- 41) Dobb, M. G.; McIntyre, J. E. *Adv. Polym. Sci.* **1984**, 60/61, 92-98.
- 42) Lenz, R. W. *Pure&Appl. Chem.* **1985**, 57/7, 977-984.
- 43) Linzer, V. *Dissertation*, Universität Hamburg, **1995**, 19.
- 44) Marechal, E. *Curr. Org. Chem.* **2002**, 6, 177-208.
- 45) Mezoul, G.; Lalot, T.; Brigodiot, M.; Maréchal, E. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **1995**, 33, 2691-2698.
- 46) Mezoul, G.; Lalot, T.; Brigodiot, M.; Maréchal, E. *Macromol. Rapid Commun.*, **1995**, 16, 613-620.
- 47) Takasu, A.; Oishi Y.; Iio Y.; Inai, Y.; Hirabayashi T. *Macromolecules* **2003**, 36, 1772-1774.
- 48) Hult, A.; Malmstroem, E.; Johansson, M.; Soerensen, K. *Swed. SE 468771*, **1993**.
- 49) Johansson, M.; Malmstroem, E.; Hult, A.; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1993**, 31, 619-624.
- 50) Sörensen, K.; Pettersson, B. *WO9612754*, **1996**.

- 51) Lusic, H.; Fossum, E. *Polymer Preprints (ACS, Division of Polymer Chemistry)* **2003**, *44(1)*, 858-859.
- 52) Mhaske S.B.; Argade, N. P. *Synthesis* **2003**, *6*, 863-870.
- 53) Fisher R. J. *Composites Manufacturing* **2005**, *21(8)*, 24-28.
- 54) Drinberg, A. Ya.; Grinevich, V. M. *Zhurnal Prikladnoi Khimii* **1944**, *17*, 606-612.
- 55) Kropa, E. L.; Bradley, T. F. *J. Ind. Eng. Chem.* **1939**, *31*, 1512-1516.
- 56) Vincent, H. L. *J. Ind. Eng. Chem.* **1937**, *29*, 1267-1269.
- 57) Malmstroem, E.; Johansson, M.; Hult, A. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 3199-3207.
- 58) Alder, K.; Pascher, F.; Schmitz, A. *Chem. Ber.* **1943**, *76B*, 27-53.
- 59) Rondestvedt C. S. *Organic Syntheses* **1953**, *31*, 85-88.
- 60) Shaaban, A. F.; Salem, M. A.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1985**, *30*, 2031-2039.
- 61) Shaaban, A. F.; Salem, M. A.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, *33*, 2203-2215.
- 62) Overberger, C. G.; Tanner, D.; Pearce, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4566-4568.
- 63) Vukovic, R.; Kuresevic, V.; Fles, D. *J. Pol. Sci., Part A., Polym. Chem.* **1987**, *25*, 327-335.
- 64) Murahashi, S.; Nozakura, S.; Emura, K.; Yasufuku, K. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1965**, *38*, 1560-1562.
- 65) Cassella Farbwerke Mainkur AG *DE 19621219*, **1964**.
- 66) CIBA Ltd. *GB 19621203*, **1965**.
- 67) Hegemann, G., Elantas Beck, Hamburg, *Private Mitteilung*, **2008**.
- 68) Lacoudre, N.; Leborgne, A.; Sepulchre, M.; Spassky, N.; Djonlagic, J.; Jacovic, M. S. *Makromol. Chem.* **1986**, *187*, 341 – 350.
- 69) Jacovic, M. S.; Djonlagic, J.; Sepulchre, M.; Sepulchre, M. O.; Leborgne, A.; Spassky, N. *Makromol. Chem.* **1988**, *189*, 1353 – 1362.
- 70) Jacovic, M. S.; Djonlagic, J.; Sepulchre, M. O.; Sepulchre, M.; Spassky, N. *Makromol. Chem.* **1988**, *189*, 1485-1492.
- 71) Dumeunier, R.; Marko, I. E.; *Tetrahedron Letters* **2004**, *45*, 825–829.
- 72) Abendroth, M., Elantas Beck, Hamburg, *Private Mitteilung*, **2006**.
- 73) Zhou, M.; Han, C. D. *Macromolecules* **2006**, *39(1)*, 232-242.
- 74) Kricheldorf, H. R.; Probst, N.; Gurau, M.; Berghahn, M. *Macromolecules* **1996**, *28*, 6565-6570.
- 75) Kricheldorf, H. R.; Probst, N.; Wutz, C. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7990-7995.
- 76) Lai, W. W.; Chang, T. C. *J. Pol. Sci., Part A, Polym. Chem.* **1995**, *33*, 1075-1083.
- 77) Tenkovtsev, A. I.; Rutman, A. B.; Bilibin, A. Yu. *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 687-692.

- 78) Peter, K.; Rätzsch, M. *Makromol. Chem.* 1990, 191,1021-1024.
- 79) Betts, M. J.; Breault, G. A.; *WO 9217480*, **1992**.
- 80) Borisch, K.; Tschierske, C.; Göring, P.; Diele, S. *Langmuir* **2000**, 16, 6701-6708.
- 81) Noh H.-G.; Shim, H.-K. *Macromolecules* **1997**, 30, 1521-1523.
- 82) Galia, M.; Ronda, J. C.; Mantecon, A.; Serra, A.; Cadiz, V. *Eur. Polym. J.* **1992**, 28, 175-181.
- 83) Doi, M.; Edwards, S. F. *The Theory of Polymer Dynamics* Clarendon Press: Oxford, England, **1988**.