

# **Hochverzweigte Polyesterole und deren Abmischungen für den Einsatz in Polyurethan-Schaumstoffen**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften

der Technischen Universität Dresden

von

**Dipl.-Chem. Ulrike Antje Ziemer**

geboren am 08.03.1977 in Dresden

Gutachter: 1. Frau Prof. Dr. B. Voit  
2. Prof. Dr. Arndt  
3. Prof. Dr. Dusek

Tag der Verteidigung: 4. Juni 2003

## *Meinen Eltern*

*„Das Entscheidende am Wissen ist, dass  
man es beherzigt und anwendet.“*

*Konfuzius*

## Danksagung

Für die Überlassung des interessanten und vielseitigen Themas und die Diskussionen während der Arbeit bedanke ich mich an dieser Stelle bei Frau Professor Dr. Brigitte Voit und Herrn Dr. Müller-Hagen. Für die Förderung des Projektes im Vorfeld gebührt mein Dank Herrn Dr. Michael Pcolinski. Herrn Dr. Mirko Kreitschmann danke ich für seine interessanten Diskussionen und Unterstützung. Weiterhin danke ich Herrn Dr. Kierkus und Herrn Dr. Rotermund für vielfältige Anregungen.

Für die freundliche Aufnahme und die wissenschaftliche Unterstützung im IPF danke ich besonders meinen Bürokolleg/Innen Frau Dr. Gudrun Janke, Frau Dr. Angela Baier und Mr. Dr. Dung. Auch vielen weiteren Mitarbeiter/Innen des IPF danke ich für ihre Diskussionsbereitschaft: Herrn Dr. Komber, Herrn Dr. Eichhorn, Herrn Voigt, Herrn Dr. Vogel, Frau Häusler, Herrn Dr. Friedel, Frau Dr. Grundke, Herr Dr. Azizi, Herrn Dr. Froeck, Herrn Dr. Pionteck, Herrn Dr. Steinert, Herrn Dr. Jakisch, Herrn Dr. Schmaljohann. Weiterhin gilt mein Dank den Doktorand/Innen Petra Krüger, Valentina Pitto, Stefan Gramm, Oliver Hien, Carola Clausnitzer, Arnulf Scheel, Martin Gernert, Martin Messerschmidt, Felix Braun für das gute Arbeitsklima.

Für die Durchführung und Diskussionen der Schaumstoffversuche danke ich Frau Rotermund und ihren Laborantinnen der BASF Schwarzheide GmbH, und weiteren Laborantinnen wie Frau Pruntsch und Frau Franske danke ich für ihre Unterstützung.

Die Finanzierung der Arbeit wurde ermöglicht durch die BASF Schwarzheide GmbH. Der Auslandsaufenthalt in Prag wurde durch das Europäische Graduiertenkolleg finanziert.

## Abkürzungen

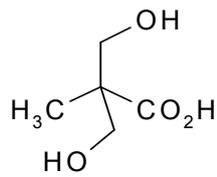
A	Arrheniusfaktor
AFM	Atomic Force Microscopy
d	dendritische Struktureinheit
DB	Degree of branching (Verzweigungsgrad)
DEG	Diethylenglykol
Dipenta	Dipentaerythrit
DMA	dynamisch-mechanische Analyse
DMAc	Dimethylacetamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differential Scanning Calorimetry
$\Delta E_A$	Aktivierungsenergie
EDX	Energy dispersive x-ray analysis
Fn	Funktionalität
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunden
hvz	hochverzweigt
IR	Infrared spectroscopy
l	lineare Struktureinheit
LM	Lösungsmittel
ma %	Massenprozent
Maldi	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation
MDI	Diphenyl-methandiisocyanat
MEG	Ethylenglykol
min	Minuten
Mn	zahlenmittlere Molmasse
Mw	gewichtsmittlere Molmasse
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PD	Polydispersität
PE	Polyethylen
PEO	Polyethylenoxid
PEG	Polyethylenglycol

---

Penta	Pentaerythrit
PMS	Poly(styrol-co- $\alpha$ -methylstyren)
PPG	Polypropylenglycol
PPO	Poly(2,6-dimethylphenyloxid)
Pr	Propyl
PS	Polystyrol
PU	Polyurethan
R	allgemeine Gaskonstante
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RI	Brechungsindex
RT	Raumtemperatur (25°C)
SAXS	Kleinwinkelröntgenuntersuchung
t	terminale Struktureinheit
T	Temperatur
TDI	Toluoldiisocyanat
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
Tg	Glasübergangstemperatur
THF	Tetrahydrofuran
Tm	Schmelzpunkt
TMP	2-Ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol
TOF	time of flight detector
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie
$\eta$	Viskosität
VOC	volatile organic compound (leichtflüchtige organischen Bestandteile)
WAXS	Weitwinkelröntgenuntersuchung
WLF	Wärmeleitfähigkeit

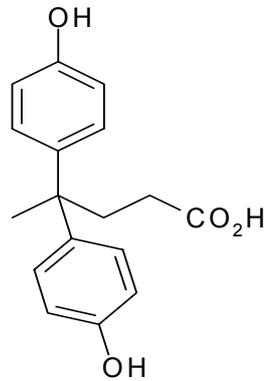
## Substanzenverzeichnis

### a) Monomere



**1**  
**2**

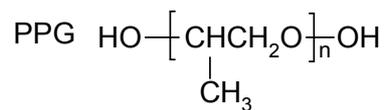
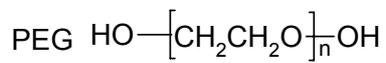
2,2-Bis(hydroxymethyl)-  
propansäure



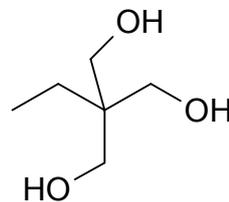
**2**

4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-  
valeriansäure

### b) Kernmoleküle

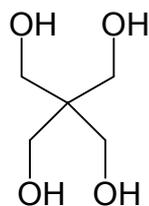


**3**



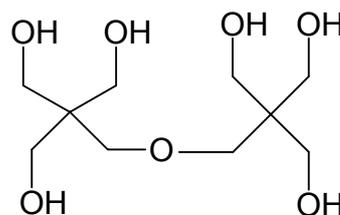
**4**

2-Ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propanediol (TMP)



**5**

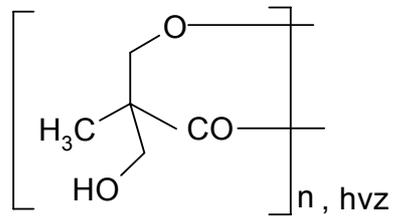
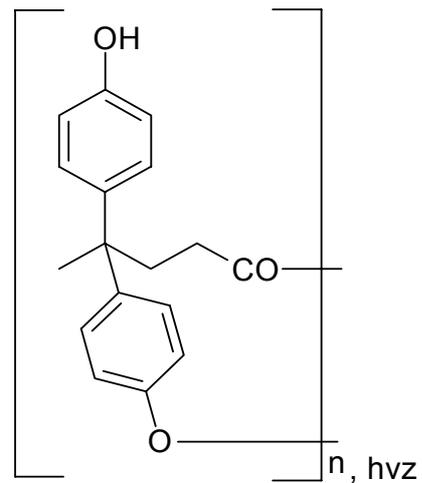
Pentaerythrit



**6**

Dipentaerythrit

## c) Polymere

**P 1****P 2**

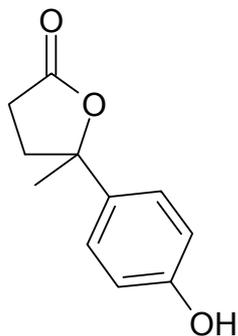
Die Polymere werden in der Arbeit nach folgendem Schema benannt:

Grundpolymer – Kernmolekül - Kettenlänge der Modifizierung<sub>Grad der Modifizierung</sub>

Beispiel 1: **P2-TMP-C2<sub>29</sub>** (Polymer **P2** mit dem Kernmolekül TMP, 29 % der OH-gruppen wurden mit einer Alkylkette der Länge C2 modifiziert.)

Beispiel 2: **P2- CF<sub>65</sub>** (Polymer **P2**, dass zu 65 % mit einer ~COCF<sub>3</sub> verestert wurde.)

## d) Nebenprodukt



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>ZIELSTELLUNG UND UNTERSUCHUNGSMETHODIK</b>	<b>12</b>
<b>3</b>	<b>ALLGEMEINER THEORETISCHER TEIL</b>	<b>14</b>
<b>3.1</b>	<b>Hochverzweigte Polymere</b>	<b>14</b>
3.1.1	Allgemeines	14
3.1.2	Hochverzweigte Polyester	17
3.1.3	Charakterisierung	20
3.1.4	Anwendungsgebiete	22
<b>3.2</b>	<b>Polyurethane</b>	<b>25</b>
3.2.1	Allgemeines	25
3.2.2	PU-Schaumstoffe	28
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b>	<b>31</b>
<b>4.1</b>	<b>Synthese und Charakterisierung der hochverzweigten Polyester</b>	<b>31</b>
4.1.1	Hochverzweigte Polyester ohne Kernmolekül	31
4.1.1.1	Molecular Modeling	37
4.1.1.2	Charakterisierung eines Ether-Nebenproduktes	40
4.1.1.3	Fraktionierung des Polymers <b>P2</b>	44
4.1.2	Hochverzweigte Polyester mit Kernmolekül	48
4.1.3	Veresterung der OH-Gruppen des hochverzweigten Polyesters	52
4.1.4	Zusammenfassung	56
<b>4.2</b>	<b>Abmischungen der hochverzweigten Polyester</b>	<b>58</b>
4.2.1	Charakterisierung der Polyole	59
4.2.1.1	Rheologische Untersuchungen	59
4.2.1.2	IR-Messungen	62
4.2.2	Charakterisierung der Abmischungen	67
4.2.2.1	Bestimmung der Glasübergangstemperatur	69
4.2.2.2	Rheologische Untersuchungen	72
4.2.2.3	Umesterungsreaktionen	80
4.2.2.4	IR-Untersuchungen	81
4.2.2.5	AFM-Aufnahmen	82
4.2.2.6	SAXS-Messungen	85
4.2.2.7	Oberflächenspannungsuntersuchungen	86

---

4.2.3	Zusammenfassung und Interpretation der Ergebnisse	90
<b>4.3</b>	<b>PU-Schaumstoffe mit hochverzweigten Polyestern</b>	<b>94</b>
4.3.1	Geschlossenzelliger Hartschaumstoff	94
4.3.1.1	Einfluss auf die Verarbeitungsparameter	94
4.3.1.2	Einbau der hochverzweigten Polyester in die Schaumstruktur	98
4.3.2	Offenzelliger Hartschaumstoff	100
4.3.3	Zusammenfassung	102
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>104</b>
<b>6</b>	<b>AUSBLICK</b>	<b>109</b>
<b>7</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>111</b>
7.1	Geräte	111
7.2	Chemikalien	114
7.3	Synthese der hochverzweigten Polyester	115
7.3.1	Hochverzweigte Polyester ohne Kernmolekül	115
7.3.2	Hochverzweigte Polyester mit Kernmolekül	118
7.4	Modifizierung der hochverzweigten Polyester	128
7.5	Abmischungen mit kommerziellen Polyolen	130
7.5.1	Oberflächenspannungsmessungen	130
7.6	PU-Schaumstoffe	133
7.6.1	Geschlossenzelliger Hartschaumstoff	133
7.6.2	Offenzelliger Hartschaumstoff	134
<b>8</b>	<b>ANHANG</b>	<b>135</b>
8.1	Glasübergangstemperaturen der Mischungen	135
8.2	Oberflächenspannungsmessungen	137
<b>9</b>	<b>LITERATUR</b>	<b>139</b>

# 1 Einleitung

Der Grundstein für die Polyurethanchemie wurde durch die Umsetzung eines Diisocyanates mit einem Polyol durch O. Bayer bereits 1937 gelegt<sup>1</sup>. Im Jahr 2001 entsprach die Menge von 8.4 Mio t einem Marktanteil von 5 %<sup>2</sup>. Der prozentuale Anteil erscheint gering, doch füllen gerade die Polyurethane durch ihre enorme Variationsbreite Nischen aus. Das große Anwendungspotential der PU-Systeme ist in der Variation der beiden Hauptkomponenten, dem Polyol (europäische Nomenklatur: Komponente A) und dem Isocyanat (europäische Nomenklatur: Komponente B), begründet. Je nach Eigenschaften dieser Verbindungen, Verhältnis der beiden zueinander und den eingesetzten Zusatzstoffen (Komponente C) lassen sich ganz unterschiedliche Polyurethane herstellen. Daher tragen sie auch den Namen „tailor-made-plastics“.

Die resultierenden Eigenschaften der entstehenden Polyurethankomponente werden weitgehend von der Polyolkomponenten bestimmt, wobei zwischen Polyether- und Polyesterpolyol unterschieden wird<sup>3</sup>. In diesem Zusammenhang stehen immer wieder neue Verbindungsklassen, die sich in Polyurethansystemen einbauen lassen; also H-azid sind, im Interesse der Forschung. Diese Verbindungen müssen jedoch gewissen Anforderungen bezüglich Preis, Produzierbarkeit und Verfügbarkeit erfüllen. In den letzten Jahren sind an neuen Verbindungsklassen die Fullerene, Dendrimere und hochverzweigten Polymere etabliert worden. Fullerene sind nur unter bestimmten Bedingungen stabil<sup>4-6</sup>. Dendrimere werden in aufwendigen Synthesen hergestellt und sind daher nur zu einem hohen Preis verfügbar<sup>7-9</sup>, hingegen lassen sich die hochverzweigten Polymere in einer Eintopfreaktion einfach herstellen. Hochverzweigte Polymere mit OH-Endgruppen erscheinen interessant für die Anwendung in PU-Systemen. Besonders hervorzuheben sind die hochverzweigten Polyester, da sie OH-Endgruppen haben und somit mit Isocyanaten umgesetzt werden können. Weiterhin weisen sie eine hohe thermische Stabilität aus.

Der Hauptteil der veröffentlichten Arbeiten zum Einsatz hochverzweigter Polymere in PU-Systeme beschränkt sich auf das Gebiet der PU-Lacke. Unter Ausnutzung der Hochfunktionalität der hochverzweigten Polyester konnte eine Beschleunigung des

Aushärtens und gleichzeitig eine Erhöhung der (Pendel-)Härte erreicht werden. Wegen der geringeren Viskosität der hochverzweigten Polymere im Vergleich zu ihren linearen Analoga existieren Forschungsaktivitäten für die Entwicklung VOC- armer Lacke<sup>10-15</sup>.

In einigen Patenten werden PU-Schaumstoffe als Anwendungsgebiete der hochverzweigten Polyester vorgeschlagen<sup>16-18</sup>. Lediglich in drei Veröffentlichungen (sog. Research Disclosures) werden positive Auswirkung auf die PU-Schaumstoffe hinsichtlich Druckfestigkeit und Dimensionsstabilität beschrieben<sup>19-21</sup>. Das Potential der hochverzweigten Polyester ist in diesem Zusammenhang noch nicht ausgeschöpft worden und bedarf weiterer Untersuchungen.

## 2 Zielstellung und Untersuchungsmethodik

Das Ziel der Arbeit ist das Aufzeigen eines neuen Anwendungsbereiches für hochverzweigte Polyester. Wie bereits in der Einleitung erläutert, sollen aufgrund bestehenden Forschungsbedarfs in diesem Zusammenhang PU-Schaumstoffe untersucht werden. Polyole hoher Funktionalität werden üblicherweise in PU-Hartschaumstoffen eingesetzt<sup>3</sup>, daher sollte der Schwerpunkt auf der Anwendung hochverzweigter Polyesterole in PU-Hartschaumstoffen liegen.

Dazu ist es notwendig, hochverzweigte Polyester bekannter und unbekannter Struktur zu synthetisieren und zu charakterisieren. Die Synthesestrategien sollen sich dabei auf die beiden Monomere 2,2-Bis(hydroxymethyl)propansäure **(1)** und 4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)valeriansäure **(2)** mit unterschiedlichen Kernmolekülen beschränken, da die Monomere kommerziell erhältlich sind und die entsprechenden Polymere schon umfassend untersucht wurden (siehe „Allgemeiner Theoretischer Teil“). In diesem Zusammenhang ist die Analyse von Nebenprodukten wichtig, da für die spätere Anwendung in PU-Schaumstoffen Spuren an bestimmten Verunreinigungen stören können<sup>22</sup>.

Die Abhängigkeit der Eigenschaften von der Art und der Anzahl der Endgruppen der synthetisierten hochverzweigten Polyester, soll durch Modifizierung der funktionellen Gruppen mit aliphatischen Ketten untersucht werden. Bevorzugt sollten kurzkettige Alkylketten zur Modifizierung verwendet werden, da der Effekt dieser Modifizierungen noch nicht umfassend untersucht wurden.

Hochverzweigte Polyester sind im allgemeinen feste Verbindungen, so dass Abmischungen mit Polyolen für die spätere Verwendung der hochverzweigten Polyester im PU-Hartschaumstoff hergestellt werden sollten. Die erforderliche Verträglichkeit mit verschiedenen kommerziellen Polyolen (Polyether- und Polyesterpolyolen), die in PU-Hartschaumstoffen verwendet werden, wird durch Herstellung von Abmischungen überprüft. Die hergestellten Abmischungen mit unterschiedlichen Anteilen an hochverzweigten Polyestern gilt es hinsichtlich ihrer Eigenschaften wie Mischbarkeit, Rheologie, thermisches Verhalten, aber auch

Oberflächenspannung zu untersuchen, da diese Kenntnisse der Eigenschaften für die spätere Anwendung in PU-Schaumstoffen erforderlich sind.

Die Auswirkungen der hochfunktionellen Moleküle in PU-Schaumstoffen können in Schaumstoffen, die unter Verwendung der studierten Abmischungen hergestellt wurden, beobachtet werden. Kommerziell verfügbar sind bisher lineare und leicht verzweigte Polyester einer Funktionalität von maximal vier<sup>23</sup>, so dass die Einflüsse von Polyestern höherer Funktionalität in PU-Schaumstoffen unbekannt sind. In diesem Zusammenhang sollten Verarbeitungsparameter und mechanische Eigenschaften des entstehenden Schaumstoffes untersucht werden.

Zur Testung neuer Abmischungen werden sog. Bechertests mit vereinfachten Testrezepturen durchgeführt. Durch Aufschneiden der Schaumstoffproben kann die Zellstruktur optisch beurteilt werden. Dabei wird auf Homogenität, Zellgröße, Offen- oder Geschlossenzelligkeit geachtet. Zur detaillierten Übersicht bietet sich die Aufnahme mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) an.



**Abbildung 1.** Schaumstoffproben unter dem REM-Mikroskop

Entsprechend der Zielstellung gliedert sich die Arbeit in drei Hauptabschnitte: die Synthese und Charakterisierung hochverzweigter Polyester, die Herstellung von Abmischungen und deren Eigenschaften und die Verwendung hochverzweigter Polyester in PU-Schaumstoffen.

### 3 Allgemeiner theoretischer Teil

#### 3.1 Hochverzweigte Polymere

##### 3.1.1 Allgemeines

Die wichtigste theoretische Grundlage für hochverzweigte Moleküle bilden die Arbeiten von Flory (1952)<sup>24</sup>. Flory diskutiert in seiner Arbeit Moleküle, die durch intermolekulare Reaktion aus  $AB_x$ -Monomeren aufgebaut wurden. Dabei wird die Bildung unvernetzter und somit löslicher Moleküle beschrieben. Die Eigenschaften der Moleküle wurden als spröde, nicht verarbeitbar, mit schlechten mechanischen Eigenschaften beschrieben, wodurch kein Interesse für diese Moleküleklasse geweckt wurde.

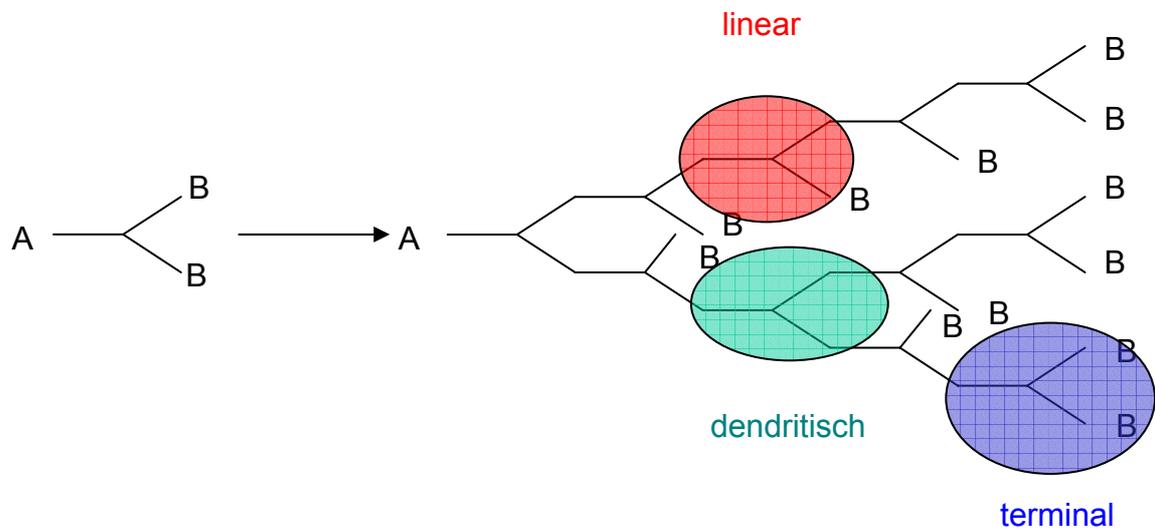
Intensivere Studien begannen an dieser Molekülklasse durch Kricheldorf<sup>25</sup> sowie Webster und Kim<sup>26</sup> in den 90er Jahren. In diesen Arbeiten wird der Begriff der „hochverzweigten“ („hyperbranched“) Polymere gebildet. Durch Webster und Kim wurden Viskositätsniedrigungen in PS-Blends beschrieben, wodurch das Interesse an hochverzweigten Polymeren entstand. Zusätzlich zeigten hochverzweigte Polymere ähnliche Eigenschaften wie die Dendrimere, wobei sie sich wesentlich einfacher synthetisieren lassen. Bis heute sind eine Vielzahl an hochverzweigten Polymeren bekannt, so z.B. Polyphenylene<sup>26</sup>, Polyester<sup>25,27-37</sup>, Polyglykole<sup>38</sup>, Polycarbosilane<sup>39,40</sup>, Polyamide<sup>41-44</sup>, Polyether<sup>45-51</sup>, Poly(etherketone)<sup>52,53</sup>, Poly(ethersulfone)<sup>53</sup>, Polyurethane<sup>54-56</sup>, Polycarbosilane<sup>57,58</sup> und flüssigkristalline Systeme<sup>59</sup>.

Hochverzweigte Polymere gehören wie die Dendrimere zu den hochfunktionellen Molekülen. Die Dendrimere zeichnen sich durch einen perfekten Strukturaufbau aus. Im Gegensatz dazu sind hochverzweigte Polymere nicht perfekt verzweigt, lassen sich jedoch einfach in einer Eintopfreaktion synthetisieren. Durch die unkompliziertere Synthese können weitaus größere Substanzmengen verglichen mit Dendrimern synthetisiert werden. Neben der Kondensation werden Additionen und Polymerisationen (anionische, kationische und radikalische) zum Polymeraufbau in Lösung oder in Schmelze verwendet. Es wird meist von  $AB_2$ -Monomeren

ausgegangen. Zusätzlich werden  $AB_3$ <sup>57,60,61</sup>- und  $AB_4$ <sup>62,63</sup>-Monomere zu hochverzweigten Polymeren umgesetzt. Durch die Verwendung von Monomeren höherer Funktionalitäten werden kleinere Polymerisationsgrade und damit geringere Molmassen erreicht. Die ideale Synthese der hochverzweigten Polymere setzt voraus, dass keine Nebenreaktionen stattfinden, alle B-Funktionalitäten die gleiche Reaktivität besitzen und keine Zyklisierungsreaktionen stattfinden (nach Flory<sup>24</sup>). Die erhaltenen Verbindungen haben keinen Gelpunkt und besitzen einen Verzweigungsgrad von genau 50 %. Bei einem Umsatz von 100 % geht die Molmasse gegen unendlich. Die Verwendung von  $A_2+B_3$ -Monomergemischen<sup>64,65</sup> für hochverzweigte Polyether und Polyamide wurde beschrieben.

Aufgrund der Synthese der hochverzweigten Polyester ist keine Kontrolle über die Molmasse der resultierenden Polymere möglich. Eine gewisse Kontrolle über die Molmassen kann durch die stufenweise Zugabe des Monomers („slow monomer addition“) erreicht werden. Erstmals durch Hult et al.<sup>31,32,33</sup> wird die Verwendung eines  $B_3$ -Kernmoleküls beschrieben. Auf diese Weise werden Produkte mit hohen Verzweigungsgraden (maximal 65 %) und kleineren Molmassenverteilung erhalten. Theoretische Berechnungen bestätigten die Abnahme der Polydispersität je höher die Funktionalitäten des Kernmoleküls ist<sup>66,67</sup>. Neue Polymerarchitekturen können durch Kombination unterschiedlicher Monomere in einer Synthese aufgebaut werden. Die Blockierung von Endgruppen gelang ebenfalls durch Zugabe anderer Monomere am Ende der Reaktion<sup>31-33,37,68</sup>.

**Aufbau.** Im Molekül werden bei Verwendung von  $AB_2$ -Monomeren drei strukturelle Einheiten unterschieden: lineare, dendritische und terminale Einheiten. Eine dendritische Einheit wird gebildet, wenn beide B-Funktionalitäten eines  $AB_2$ -Monomers reagieren. Reagiert hingegen nur eine B-Funktionalität wird eine lineare Struktureinheit gebildet. Eine Struktureinheit wird als terminal bezeichnet, wenn keine der beiden B-Funktionalitäten umgesetzt wurde<sup>26</sup>. In Abbildung 2 sind alle drei Struktureinheiten schematisch dargestellt.



**Abbildung 2:** Schematische Darstellung eines hochverzweigten Polymers aus einem AB<sub>2</sub> Monomer

Zur Charakterisierung des Verhältnisses der Struktureinheiten untereinander, wurde der Verzweigungsgrad (engl: Degree of Branching DB) eingeführt. Ein lineares Polymer hat per Definition einen Verzweigungsgrad von 0 %, ein Dendrimer einen Verzweigungsgrad von 100 %. Statistisches Wachstum führt zu einem Verzweigungsgrad von 50 %<sup>29</sup>.

Die erste Definition des Verzweigungsgrades stammt von Flory<sup>2469</sup>.

$$\alpha = \frac{p_A}{f-1}$$

**Gleichung 1**

$\alpha$  = Verzweigungskoeffizient

$p_A$  = Umsatz an funktionellen Gruppen

$f$  = Gesamtzahl an funktionellen Gruppen im Monomer

Unabhängig voneinander definierten Kim<sup>70</sup> und Fréchet<sup>29</sup> den Verzweigungsgrad für AB<sub>2</sub>-Monomere in ihren Arbeiten neu:

$$DB = \frac{\sum d + \sum t}{\sum l + \sum d + \sum t} \quad \text{Gleichung 2}$$

*t*....terminale Struktureinheit

*d*....dendritische Struktureinheit

*l*....lineare Struktureinheit

Im Molekül gibt es bei idealen, statistischen Systemen immer eine terminale Einheit mehr als dendritische Einheiten.

Im niedermolekularen Bereich der hochverzweigten Moleküle werden nach Fréchet die terminalen Einheiten überbewertet. Von Frey et al.<sup>71</sup> wurde daher eine weitere Definition des Verzweigungsgrades eingeführt.

$$DB = \frac{D}{D_{\max}} \quad \text{Gleichung 3}$$

*D* Anzahl der dendritischen Einheiten

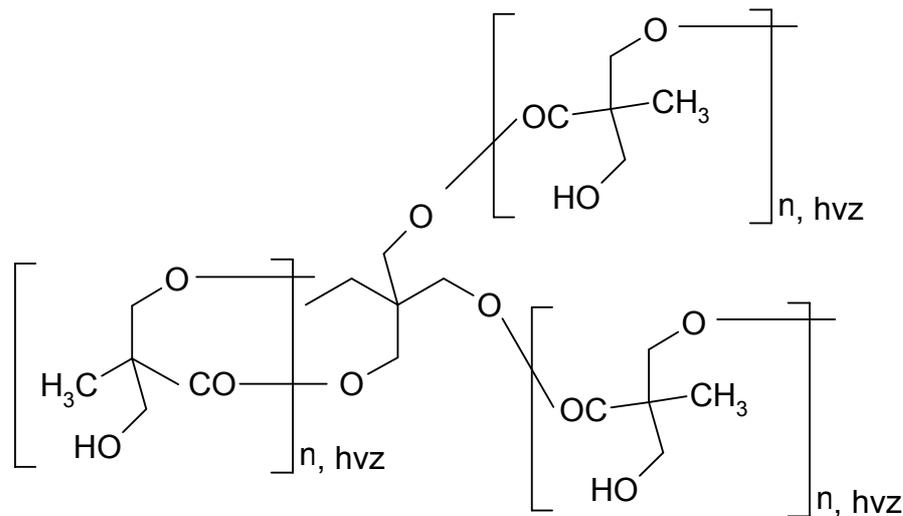
*D<sub>max</sub>* maximal möglichen Anzahl der dendritischen Einheiten

### 3.1.2 Hochverzweigte Polyester

Viele Untersuchungen an hochverzweigten Molekülen wurden an hochverzweigten Polyestern durchgeführt, da die Monomere kommerziell erhältlich bzw. einfach zugänglich sind und der Molekülaufbau einfach durch eine Polykondensation erfolgt. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die Arbeiten mit hochverzweigten Polyestern gegeben, da diese für die Arbeit von Bedeutung sind. Es wurden

aliphatische, aliphatisch-aromatische und aromatische hochverzweigte Polyester synthetisiert.

Ein rein aliphatischer hochverzweigter Polyester wurde auf der Basis von 2,2-Bis(hydroxymethyl)propansäure (bis-MPA) (**1**) mit dem Kernmolekül 2-Ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol (TMP) hergestellt und wird von Perstorp® vertrieben<sup>72</sup>.

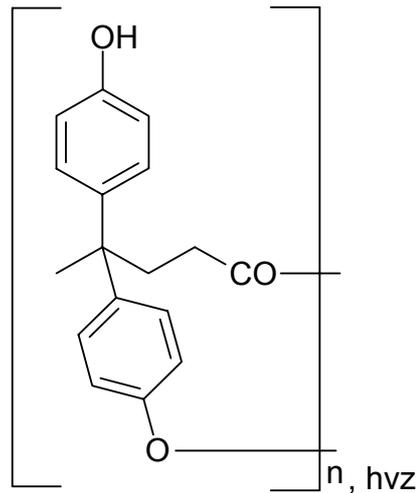


**Abbildung 3.** Hochverzweigter Polyester auf der Basis von 2,2-Bis(hydroxymethyl)-propansäure (**1**) mit dem Kernmolekül TMP

Das Monomer ist kommerziell erhältlich, wodurch die Synthese vereinfacht wird. Hult et al. beschreibt die Schmelzpolymerisation, die Charakterisierung des Produktes mittels DSC, NMR, GPC und Rheologie, wobei die Eigenschaften mit analogen Dendrimern verglichen werden<sup>73</sup>. Die Kinetik der Reaktion ist ebenfalls bekannt. Mit steigendem Umsatz nimmt der Anteil dendritischer Einheiten ab, während die Anzahl der linearen Einheiten anwächst. Sterische Hinderungen werden als Grund genannt<sup>74,75</sup>. Der hochverzweigte Polyester wurde mit Alkylketten unterschiedlicher Länge (C3, C6, C8, C12, C16)<sup>76</sup> und der Benzoatgruppe<sup>77</sup> modifiziert. Je länger die Alkylketten werden, desto eher neigen die Seitenketten der hochverzweigten Polyester zur Kristallisation und können mittels SAXS-Messungen untersucht werden. Die Glasübergangstemperatur wird durch die Modifizierung im Vergleich zu dem nicht modifizierten Polyester deutlich gesenkt. Die Synthese<sup>73,78</sup> und Kinetik

(Untersuchung mittels IR)<sup>79</sup> der Polymerisation mit dem Kernmolekül TMP und mit einem ethoxylierten Pentaerythrit als Kernmolekül<sup>80</sup> sind weiterhin bekannt.

Auf der Basis von 4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)valeriansäure (**2**) wurde ein aliphatisch-aromatischer hochverzweigter Polyester synthetisiert<sup>81</sup>.



**Abbildung 4.** Hochverzweigter Polyester auf der Basis von 4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)valeriansäure (**2**)

Auch dieses Monomer kann käuflich erworben werden. Die Kinetik der Reaktion wurde anhand von NMR-Spektren verfolgt und beschrieben<sup>82</sup>. Durch Umsetzung des 4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)valeriansäuremethylesters wird ein analoges Polymer mit der Methylestergruppe als fokale Gruppe synthetisiert werden<sup>30</sup>. Polymeranaloge Umsetzungen mit langkettigen Säurechloriden wurden untersucht und deren Anwendungen in Beschichtungsmaterialien beschrieben<sup>83</sup>.

Aromatische hochverzweigte Polyester können synthetisiert werden, so z.B. ausgehend von: 3-Hydroxy-5(*t*-Butyldimethylsiloxy)benzoesäure<sup>84</sup>, 3,5-Bis(trimethylsiloxy)benzylchlorid<sup>29,34</sup> und 3,5-Diacetoxybenzoesäure<sup>25,34,85</sup>.

### 3.1.3 Charakterisierung

Hochverzweigte Polymere können durch die Bestimmung des Verzweigungsgrades, der Molmasse und deren Verteilung und durch Untersuchungen zu ihrem thermischen und rheologischen Verhalten charakterisiert werden. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, das Polymer zu zersetzen und die Abbauprodukte zu analysieren.

**Bestimmung des Verzweigungsgrades.** Der Verzweigungsgrad wird durch Auswertung des  $^1\text{H}$ - oder des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums bestimmt. In Abhängigkeit von der chemischen Struktur der einzelnen Polymere können die einzelnen Struktureinheiten im  $^1\text{H}$ - oder im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum unterschieden werden. Durch Integration werden die Struktureinheiten quantifiziert und der Verzweigungsgrad nach Gleichung 2 berechnet (für niedermolekulare Moleküle eventuell nach Gleichung 3 oder 4). Für die Auswertung von  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ist die Aufnahme quantitativer Spektren erforderlich, da sonst die Ergebnisse verfälscht werden. Wird für hochverzweigte Polymere auf der Basis von  $\text{AB}_2$ -Monomeren ein Verzweigungsgrad von 50 % ermittelt, folgt die Polymerisation den Regeln der Statistik. Kleinere Verzweigungsgrade deuten auf eine sterische Hinderung beim Polymeraufbau hin<sup>64,65</sup>.

**Endgruppenanalyse.** Die Identifizierung der Endgruppen im Molekül kann mittels NMR-<sup>30,34,86</sup>, UV-, IR- Spektroskopie oder mittels Titration erfolgen. Die Endgruppenmodifizierung<sup>30</sup> und anschließende Quantifizierung der Endgruppen durch die NMR-Spektroskopie ist bekannt.

**Bestimmung der Molmasse.** Die erhaltenen Polymere sind löslich<sup>87</sup>, was eine Bestimmung der Molmassen ermöglicht. Unterschieden werden bei der Molmassenbestimmung zwischen Absolut-, Äquivalent- und Relativmethode<sup>88</sup>. Absolutmethoden zur Bestimmung der Molmasse sind die Membran- und die Dampfdruckosmometrie sowie die Licht-, Kleinwinkelröntgen- und Neutronenstreuung sowie auf dem Prinzip des Sedimentationsgleichgewichtes beruhende Methode. Die Bestimmung der Molmasse unter Auswertung der Endgruppen mittels NMR-Spektroskopie zählt zu den Äquivalentmethoden.

Als Standardmethode zur Bestimmung der Molmasse hochverzweigter Polymere hat sich die Gelpermeationschromatographie (GPC), eine Relativmethode, durchgesetzt<sup>89</sup>. Die Trennung der Moleküle beruht auf entropischen Effekten. Durch die Kalibrierung mit einem linearen Standard werden meist geringere Molmassen für die hochverzweigten Polymere ermittelt<sup>90,91</sup>. Zum einen unterscheidet sich der hydrodynamische Radius eines hochverzweigten Moleküls durch seine globulare Struktur deutlich von dem eines linearen Polymers im gleichen Lösungsmittel. Zum anderen führt die hohe Anzahl an funktionellen Gruppen zu Wechselwirkungen mit dem Trägermaterial der Säule, was wiederum kleinere Molmassen vortäuscht, da die Elution verzögert erfolgt. Eine Modifizierung der Endgruppe verändert die Solvation der Moleküle. Insbesondere aus diesem Grund können Molmassen von Polymeren mit modifizierten Endgruppen kaum mit den Molmassen der Ausgangspolymere verglichen werden. Durch den Zusatz eines Salzes (in dieser Arbeit LiCl) kann die Aggregation verringert werden.

Trotz der genannten Einschränkungen können durch die GPC mit relativ geringem Messaufwand Informationen über die Molmasse und deren Verteilung gewonnen werden. An ausgewählten Proben bietet sich ein Vergleich mit Werten, die durch eine Absolutmethode, beispielsweise die Lichtstreuung, bestimmt werden, an.

**Thermisches Verhalten.** Hochverzweigte Polymere sind überwiegend amorphe Polymere und besitzen daher eine Glasübergangstemperatur, z.T. sind zusätzlich kristalline Bereiche enthalten. Kennzeichnend für das Vorhandensein von kristallinen Bereichen ist der Schmelzpunkt<sup>92</sup>. Die Glasübergangstemperatur ist von vielen Faktoren des Polymers sowie den angewendeten Messbedingungen abhängig. In erster Linie die chemische Struktur, aber auch die Molmasse haben einen starken Einfluss auf die Glasübergangstemperatur. Oberhalb einer kritischen Molmasse, die für jedes Polymer verschieden ist, bleibt die Glasübergangstemperatur trotz veränderter Molmasse relativ konstant. Die Bestimmung der Glasübergangstemperaturen erfolgt mittels DSC (Differential Scanning Calorimetry) oder DMA (Dynamisch-mechanische Analyse)<sup>93</sup>.

Mit Hilfe der Thermogravimetrie können Aussagen über die thermische Stabilität einer Probe erhalten werden. In einem Temperaturbereich von – 40 bis 700°C wird

die Probe in einer Schutzgasatmosphäre erhitzt und gleichzeitig der Massenverlust bestimmt. Somit können Informationen über das thermische Abbauverhalten der Probe erhalten werden. Besonders aromatische Polyester weisen eine gute thermische Stabilität bis über 250°C auf.

**Rheologie.** Durch die Ermittlung der Lösungsviskosität und Einsetzen in die Mark-Houwink-Beziehung kann die Mark-Houwink-Konstante  $\alpha$  mit rund 0.4 für hochverzweigte Polymere ermittelt werden<sup>94</sup>. Darin spiegelt sich die relativ dichte, globulare Struktur der Moleküle wider. Weiterhin kann beobachtet werden, dass die Lösungs-<sup>34,35</sup> und Schmelzviskositäten<sup>3195,96</sup> (in Abhängigkeit der Endgruppen und der Messbedingungen) im Vergleich zu linearen Polymeren gleicher Molmasse herabgesetzt ist, was ebenfalls in der besonderen Struktur begründet ist. Die reinen Substanzen weisen ein Nicht-Newtonsches Verhalten auf, d.h. die Viskosität ist linear von der Frequenz abhängig.

### 3.1.4 Anwendungsgebiete

In verschiedenen Übersichtsartikeln<sup>97-100</sup> werden Anwendungsgebiete hochverzweigter Polymere auf dem Gebiet der Lacke, der Dichtungs- und Klebstoffe, in Polymerblends als z.B. rheologie- bzw. oberflächenmodifizierende Stoffe sowie als reaktive Füllstoffe in Polymerblends oder als Wirkstoffträger im medizinische Bereich<sup>101</sup>, im Bereich der Sensoren und der nichtlineare Optik<sup>102</sup> diskutiert. Es zeichnet sich ab, dass hochverzweigte Polymere interessante Eigenschaften im Zusammenspiel mit anderen Polymeren als Blend haben<sup>98,99</sup>. Daher beschäftigt sich eine Vielzahl von Artikeln mit bestimmten Blendsystemen. Im folgenden soll daher näher auf die untersuchten Blendsysteme eingegangen werden.

**Blends.** Ein Polymerblend setzt sich aus mindestens zwei Polymeren zusammen. Die meisten Blends werden durch simples Vermischen der Komponenten aus Lösungen oder in Schmelze hergestellt. Andere Methoden sind in der Literatur zusammengefasst<sup>103,104</sup>. Dabei wird zwischen homogenen und heterogenen Blends unterschieden. Sind zwei Polymere thermodynamisch mischbar, spricht man von einem homogenen Blendsystem. Die Polymere sind auf molekularer Ebene

mischbar. In einem heterogenen Blend liegen kleine Domänen des eingemischten Polymers in der Matrix vor, die z.T. elektronenmikroskopisch nachweisbar sind<sup>88</sup>. Das Mischungsverhalten zweier Komponenten ist vom Mischungsverhältnis und der –temperatur abhängig. Zur Beschreibung des Mischungsverhaltens werden Phasendiagramme verwendet.

Um Aussagen über die thermodynamische Mischbarkeit von Polymeren zu treffen, wird als Hinweis die Glasübergangstemperatur bestimmt. In einem heterogenen Blend sind beide Glasübergangstemperaturen der Ausgangspolymere unverändert messbar. Ein homogenes Blend zeichnet sich durch eine neue Glasübergangstemperatur aus, die sich in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Blends ändert. Die Glasübergangstemperaturen können mittels DSC oder / und DMA bestimmt werden<sup>105</sup>. Bedingungen für die mögliche Detektion zweier Glasübergangstemperaturen sind die Einmischung größerer Mengen eines Polymers in die andere Polymermatrix und eine messbare Differenz in der Größe der Glasübergangstemperaturen der reinen Komponenten. Eindeutige Aussagen über die Mischbarkeit der Ausgangspolymere in Blends können durch die Elektronenmikroskopie (REM, TEM) erhalten werden. Die zu untersuchenden Blends müssen fest sein, so können im Mikroskop bei einem heterogenen Blend einzelne Phasen unterschieden werden. AFM-Aufnahmen dienen zur detaillierten Oberflächencharakterisierung. Weitere Charakterisierungsmethoden für Blendsysteme sind z.B. rheologische Messungen, Röntgenstreuung und die Messung der Oberflächenspannung<sup>106</sup>.

Blends hochverzweigter Polyester mit PE<sup>107</sup>, mit Polyolefinen<sup>108</sup>, mit PS<sup>109</sup>, mit Alkydharzen<sup>110</sup> oder linearen Polymeren wie Polycarbonate, Polyester und Polyamide<sup>111</sup> oder Poly(2-hydroxyethyl)methacrylat<sup>112</sup> werden beschrieben. In allen Fällen kann eine Schmelzviskositätserniedrigung nachgewiesen werden, wobei durch einen geringen Zusatz an hochverzweigten Polyestern die mechanischen Eigenschaften der Polymermatrix nicht negativ beeinflusst werden. Für die Viskositätserniedrigung werden zwei Mechanismen diskutiert<sup>113,114</sup>. So wird die Wirkung der hochverzweigten Moleküle oder anderer Zusätze, die eine Viskositätserniedrigung bewirken, als inneres bzw. äußeres Gleitmittel beschrieben. Zusätze, die als äußeres Gleitmittel bezeichnet werden, befinden sich an der

Oberfläche des Blends und wirken als Schmiermittel, was zu einer geringeren Haftung zur Wand des Rheometers, Kneters oder Extruders und damit zu einer messbar geringeren Viskosität führt<sup>115,116</sup>. Chan et al.<sup>117</sup> untersuchte in diesem Zusammenhang den Zusatz von Fluorelastomere zu Linear Low Density Polyethylene (LLDPE). Durch die Diffusion der hochverzweigten Polyester an die Oberfläche konnte sich ein "Schmierfilm" ("äußeres Gleitmittel") ausbilden, was zu einer Reduzierung der Viskosität führte. Innere Gleitmittel hingegen bewirken die Verringerung der Wechselwirkungen (z.B. H-Brücken) der Moleküle untereinander bzw. die Störung von Verschlaufungen, sog. Entanglements, dadurch gleiten die Moleküle voneinander ab<sup>118,119</sup>. Bodnar et al.<sup>120</sup> untersuchte Poly(propylenimin)-Dendrimere in (Polyethylenoxid) PEO-Blends. Durch Wechselwirkungen mit den PEO-Ketten wurden Wasserstoffbrückenbindungen zerstört, die vorher zur Bildung eines Netzwerkes beitrugen, wodurch die Viskosität reduziert werden konnte.

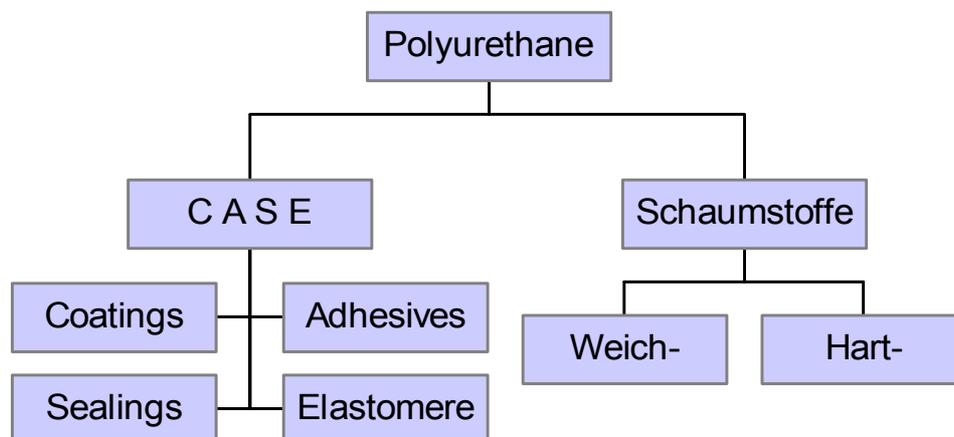
Das Lösen hochverzweigter Polyester in niederviskosen Lösungen (Alkoholmischungen<sup>121</sup>) führt erwartungsgemäß zu einem Anstieg der Viskosität der Gesamtlösung im Vergleich zur Ausgangsalkoholmischung.

Auf den Einsatz der hochverzweigten Polyester in Polyurethanen wurde in der Einleitung eingegangen.

## 3.2 Polyurethane

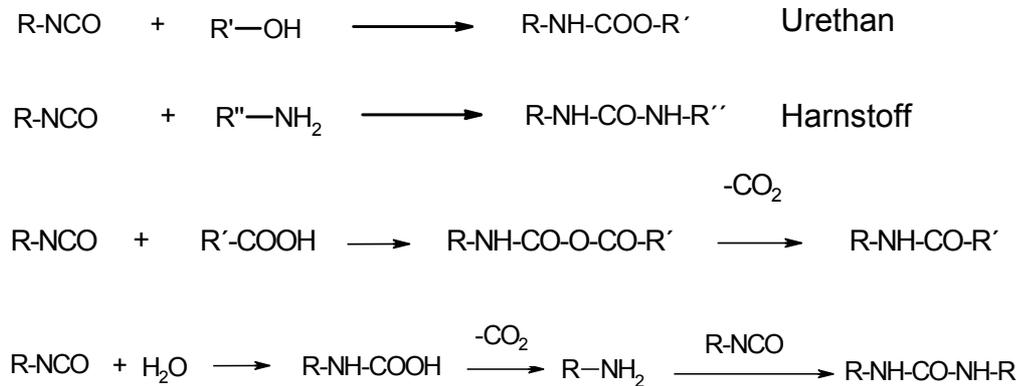
### 3.2.1 Allgemeines

Unter dem Begriff Polyurethan werden heute alle nach dem Prinzip des Diisocyanat-Polyadditions-Verfahrens hergestellten Kunststoffe zusammengefasst<sup>3</sup>. Aufgrund unterschiedlicher Anwendungsgebiete werden die PU-Systeme auch entsprechend ihrer Anwendungsgebiete aufgeteilt, wie in Abbildung 5 dargestellt ist. Mit dieser Einteilung sind die Hauptanwendungsgebiete der Polyurethane benannt: Schaumstoffe, Lacke, Elastomere, Dichtungs- und Klebmaterialien<sup>122</sup>.



**Abbildung 5:** Einteilung der Polyurethane nach ihrer Verwendung<sup>3</sup>

Die Polyurethanchemie beruht auf den vielseitigen Reaktionsmöglichkeiten der Isocyanate. In Abbildung 6 sind die Reaktionen der Isocyanate mit Alkoholen, Aminen, Carbonsäuren und Wasser dargestellt<sup>123</sup>.

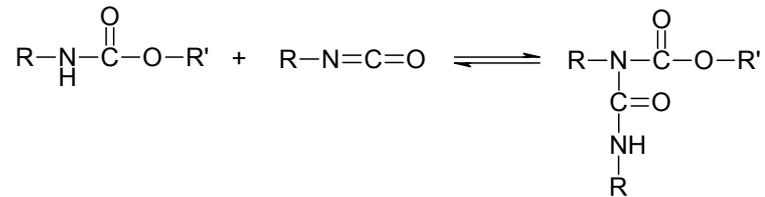


**Abbildung 6:** Reaktionen des Isocyanats mit Alkoholen, Aminen, Carbonsäuren und Wasser

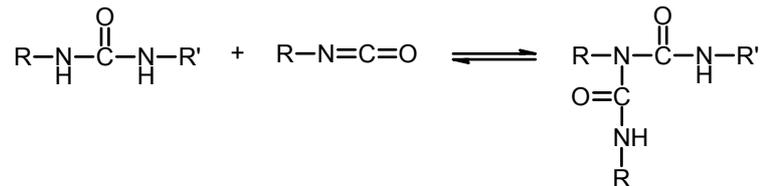
In der Technik stellen Polyalkohole oder OH-terminierte Ester die Hauptreaktionspartner der Isocyanate dar. Carbonsäuren spielen eine Rolle bei der Verwendung von Polyesterpolyolen als A-Komponenten, falls die Carboxylgruppen nicht vollständig verestert wurden. Amine<sup>124</sup> werden als Reaktionsbeschleuniger eingesetzt. Durch die Luftfeuchte oder durch bewussten Zusatz wird Wasser ins System eingeführt. In PU-Schaumstoffen wird Wasser auch als sog. chemisches Treibmittel verwendet, da während der Reaktion mit dem Isocyanat Kohlendioxid freigesetzt wird.

Die gebildeten Verbindungen (Urethane und Harnstoffe) können, da die Verbindungen azide Wasserstoffatome enthalten, wieder mit Isocyanaten zu den sog. Biureten und Allophanaten reagieren.

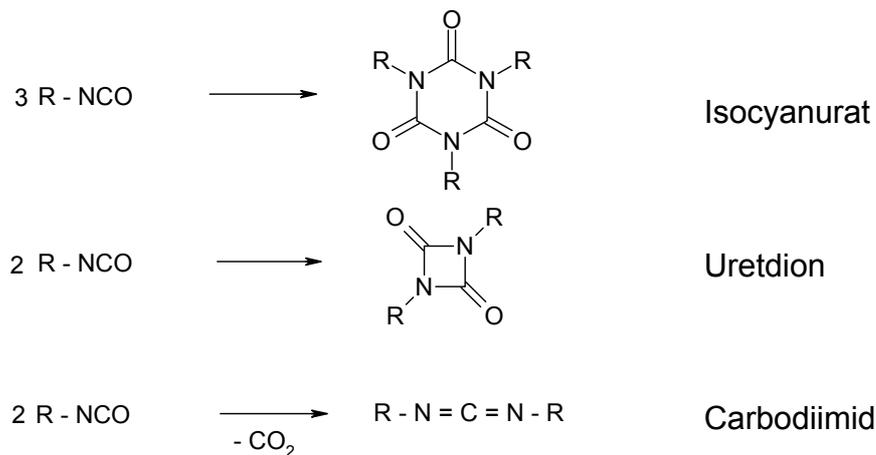
## Biuretbildung



## Allophanatbildung

**Abbildung 7:** Folgereaktionen in der Urethanchemie

Die Isocyanate untereinander können in Oligomerisierungsreaktionen reagieren.

**Abbildung 8:** Oligomerisierungsreaktionen der Isocyanate

Grundsätzlich sind alle aufgezählten Reaktionen der Isocyanate bei der Polyurethanherstellung möglich. Durch den Einsatz bestimmter Katalysatoren werden Reaktionen gezielt gefördert bzw. andere unterdrückt<sup>3</sup>.

Im Rahmen dieser Arbeit werden PU-Schaumstoffe untersucht. Daher werden im nächsten Kapitel einige Grundlagen von PU-Schaumstoffen näher erläutert.

### 3.2.2 PU-Schaumstoffe

Ein Schaumstoff ist ein zelliges Gebilde, in dem zwei Phasen, eine feste und eine gasförmige Phase, nebeneinander vorliegen<sup>125</sup>. Die Schaumbildung wird in drei Phasen unterteilt: Die Startzeit ist die Zeitspanne von der Vermischung der Komponenten bis zur Volumenvergrößerung. Die Abbindezeit oder Fadenziehzeit kennzeichnet die beginnende Vernetzung. Das Ende des Aufblähens des Schaumstoffes wird als Steigzeit bezeichnet. Durch die exotherme Reaktion des Isocyanats verdampft das physikalische Treibmittel und strömt aus dem sich bildenden Schaumstoff aus. Luft kann nicht schnell genug nachströmen<sup>126</sup>. Die entstehenden Druckunterschiede können zum Kollabieren des Schaumstoffes führen. Durch Stabilisatoren werden die gebildeten Zellwände gestärkt, aber auch die Zellgröße gesteuert<sup>127-131</sup>.

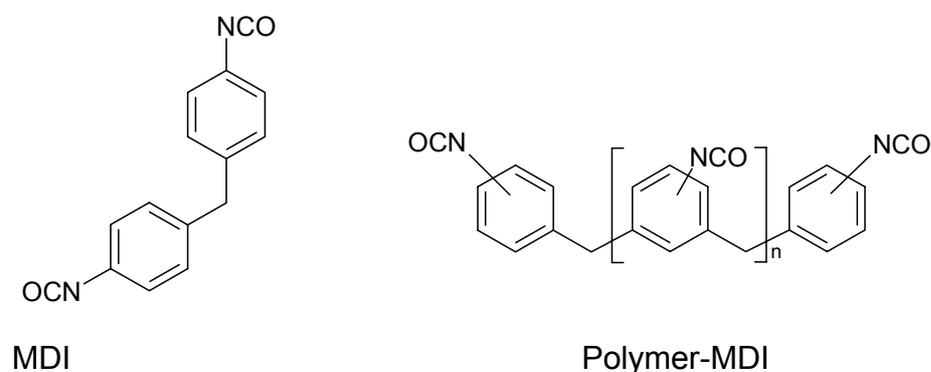
Unterschieden wird zwischen Weich-, und Hartschaumstoffen. Sie unterscheiden sich in ihrer mechanischen Stabilität und ihrer Zellstruktur. Ein Weichschaumstoff ist offenzellig, d.h. die Zellwände sind gebrochen und ein ungehinderter Austausch zwischen Zellgas und Luft kann stattfinden<sup>3</sup>. Während der mechanischen Belastung des Schaumstoffes, wird Zellgas herausgedrückt. Nach der Kompression ist durch schnelles Nachströmen der Luft in die Zellen, die elastische Verformung reversibel. 95 % aller Hartschaumstoffe hingegen sind geschlossenzellig. Das Zellgas ist in den Zellen eingeschlossen, es findet kein Austausch mit der Luft statt. Früher wurden FCKW's als Treibmittel eingesetzt, die im Schaumstoff verbleiben und aufgrund ihrer geringen Wärmeleitfähigkeit die des gesamten Schaumstoffes herabsetzten. Halogenhaltige Treibmittel werden aufgrund der damit verbundenen Umweltprobleme zunehmend durch andere Treibmittel wie z.B. Pentan oder H-FCKW's (nicht vollständig halogenierte Verbindungen) ersetzt. Die thermische Isolierung von z.B. Gebäuden oder Kühlschränken und der Baubereich sind die Hauptanwendungsgebiete der Hartschaumstoffe<sup>132</sup>. Weichschaumstoffe dagegen werden aufgrund ihres reversiblen Verhaltens gegenüber mechanischer Belastbarkeit vorwiegend in der Möbelindustrie und in Autositzen verwendet.

In Tabelle 1 sind die einzelnen Komponenten, die für die Herstellung eines Schaumstoffes erforderlich sind, aufgelistet. Je nach Schaumstoffart variieren die Eigenschaften der eingesetzten Polyole hinsichtlich Molmasse und Funktionalität.

**Tabelle 1.** Übersicht über die einzelnen Komponenten in Hart- und Weichschaumstoffen<sup>3</sup>

	Komponente A	Komponente B	Komponente C
<b>Weichschaumstoff</b>	Polyetherpolyole M = 2000 – 5000 g/mol Funktionalität = 2 - 3	Toluoldiisocyanat (TDI)	Zellöffner
	Polyesterpolyole M ~ 2000 g/mol Funktionalität = 2 – 3	Diphenylmethandiisocyanat (MDI)	Stabilisator z.B. Polysiloxanverb.
<b>Hartschaumstoff</b>	Polyetherpolyole M = 200 – 500 g/mol Funktionalität = 3 – 5	(MDI) Polymer-MDI	Katalysator (Gel- und Treibkat.) z.B. Amin-, Zinnverb.
	Polyesterpolyole M = 400 – 1000 g/mol Funktionalität = 2 – 4		Treibmittel z.B. H-FCKW, Pentan, CO <sub>2</sub>

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, werden im PU-Hartschaumstoff vorwiegend kurzkettige, höher funktionale Polyole als Rohstoffe eingesetzt<sup>133</sup>. Die meisten Rezepturen beruhen auf der Umsetzung mit Polymer-MDI.



**Abbildung 9.** Chemische Struktur von MDI und Polymer-MDI

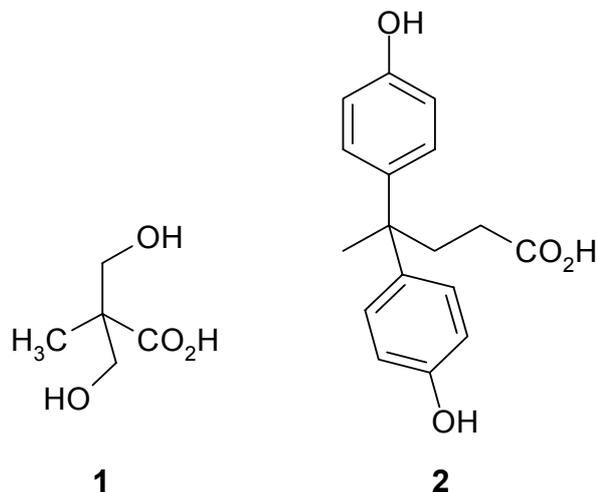
Hochverzweigte Polyester sind höherfunktionale Polyester und kommen daher für die Anwendung in Hartschaumstoffen in Frage. Die Funktionalität der hochverzweigten Polyester variiert mit der Molmasse (im Mittel pro Wiederholeinheit eine Funktionalität). Polyole mit einer Funktionalität weit über zehn (bis 50) sind damit erstmals synthetisch einfach zugänglich.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Synthese und Charakterisierung der hochverzweigten Polyester

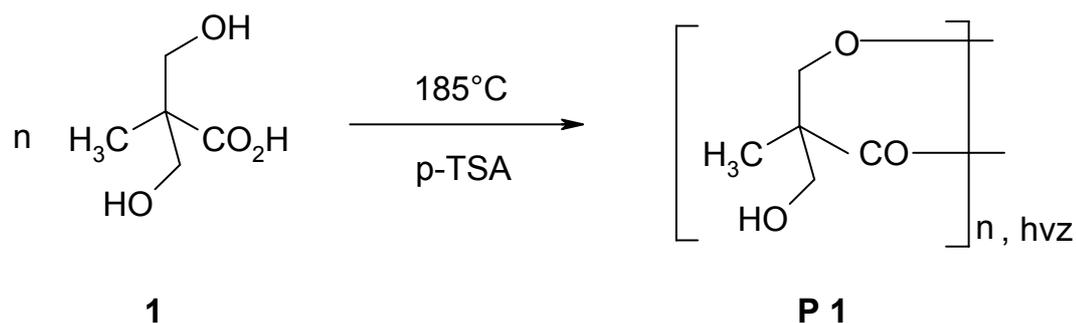
#### 4.1.1 Hochverzweigte Polyester ohne Kernmolekül

Auf Basis der beiden kommerziell erhältlichen AB<sub>2</sub>-Monomeren 2,2-Bis(hydroxymethyl)propansäure (**1**) und 4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)valeriansäure (**2**) wurden verschiedene Polymere in einer Schmelzkondensation bei einer Temperatur von 185°C hergestellt. In Abbildung 10 sind beide Monomere dargestellt.



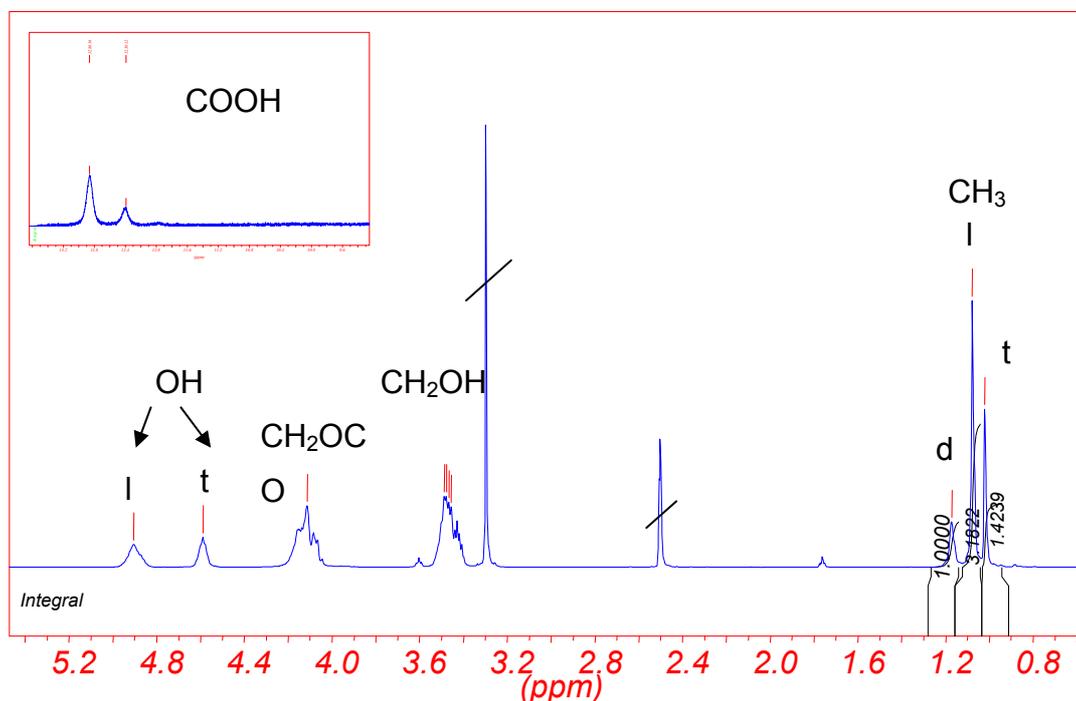
**Abbildung 10.** AB<sub>2</sub>-Monomere: 2,2-Bis(hydroxymethyl)propansäure (**1**) und 4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)valeriansäure (**2**) mit A = COOH und B = OH.

Unter Verwendung von Lewiskatalysatoren (0.26 ma%<sup>82</sup>) können daraus hochverzweigte Polymere in Eintopfreaktionen hergestellt werden. Für die Synthese des Polymers auf der Basis von 2,2-Bis(hydroxymethyl)propansäure (**1**) wurde in den meisten Fällen p-Toluolsulfonsäure (p-TSA) verwendet. Im Kapitel 4.1.1.2 wird auf die Verwendung weiterer Katalysatoren eingegangen. Gleichung 4 beschreibt die Polymersynthese. In dieser Arbeit wird das erhaltene Polymer mit der Abkürzung **P1** bezeichnet.



**Gleichung 4.** Synthese des hochverzweigten Polyesters **P1** auf der Basis von 2,2-Bis(hydroxymethyl)propansäure (**1**)

Der Verzweigungsgrad wurde für alle Proben aus dem  $^1\text{H-NMR}$  (siehe Abbildung 11) mit 43 % bestimmt. Ein Verzweigungsgrad von 50 % entspricht einer statistisch ablaufenden Polymerisation. Der geringere Verzweigungsgrad, d.h. der geringere Anteil an dendritischen Einheiten, deutet auf sterische Hinderungen bei der Polymerisation hin<sup>74,75</sup>.



**Abbildung 11.**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Polymer **P1**

Mehrere Ansätze für die Synthese des Polymers **P1** wurden mit dem Ziel des Erhalts unterschiedlicher Molmassen durchgeführt. Die erhaltenen Molmassen sind

umsatzabhängig, was sich schwer kontrollieren lässt. In Tabelle 2 sind die Polymere **P1** verschiedener Ansätze (Unterschiede in der Ansatzgröße) bezüglich der Molmasse und der Glasübergangstemperatur näher charakterisiert. Sie unterscheiden sich in den Molmassen und den -verteilungen.

**Tabelle 2.** Unterschiedliche Proben an Polymer **P1**

Laborjournal-nummer	$M_n^{1)}$	$M_w^{1)}$	PD	$T_g$ (°C) <sup>2)</sup>
<b>P1</b> (AZ 4)	8300	11 700	1.41	33
<b>P1</b> (AZ 7)	11 200	18 600	1.66	33
<b>P1</b> (AZ 31)	4250	8750	2.06	29
<b>P1</b> (AZ 44 <sup>3)</sup> )	5600	14 400	2.57	29, $T_m = 74^\circ\text{C}$
<b>P1</b> (AZ 65)	4600	8600	1.87	29

1) GPC

2) DSC

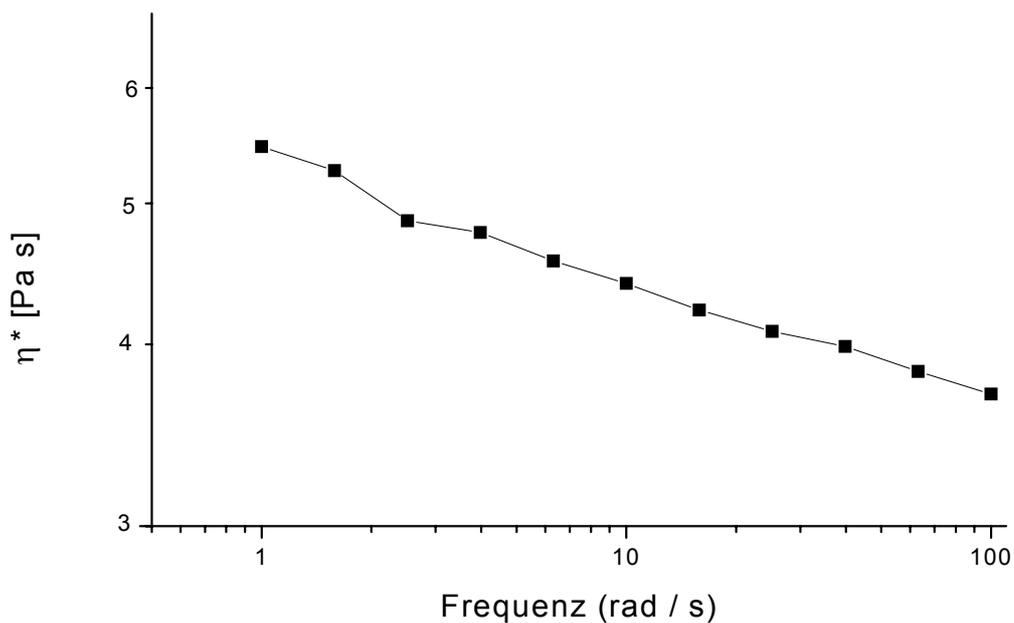
3) Katalysator:  $\text{Ti}(\text{iPrO})_4$

Die Polydispersität der Proben wurde mittels GPC nach dem Fällern bestimmt. Durch das Fällern wird eine Fraktionierung der Probe vorgenommen, wodurch die Schwankungen der Polydispersität je nach Ansatz begründbar sind. Kleinere Moleküle werden im Fällungsmittel gelöst. Steigt die Konzentration durch Zugabe weiterer Polymerlösung, werden Moleküle kleinerer Molmassen ebenfalls ausgefällt, wodurch die Polydispersität ansteigt (Bsp.: AZ 55 und AZ 65).

**Glasübergangstemperaturen.** Trotz unterschiedlicher Molmassen sind die ermittelten Glasübergangstemperaturen annähernd gleich. Da oberhalb der kritischen Molmasse die Glasübergangstemperatur nicht mehr molmassenabhängig ist, liegt die kritische Molmasse für Polymer **P1** liegt unterhalb der hier erzielten Molmassen. Für das Polymer **P1** des Ansatzes AZ 44 konnte neben dem Glasübergang ein Schmelzen durch DSC-Untersuchungen beobachtet werden. In keinem anderen Polymer **P1** anderer Ansätze konnten kristalline Bereiche durch DSC-Messungen nachgewiesen werden. Das Auftreten kristalliner Bereiche ist für dieses Polymer nicht literaturbekannt. Zur Bestätigung des Ergebnisses und zur

Quantifizierung des kristallinen Bereiches wurde die Probe mittels Weitwinkelröntgenstreuung untersucht und ein kristalliner Anteil von 7 % bestimmt.

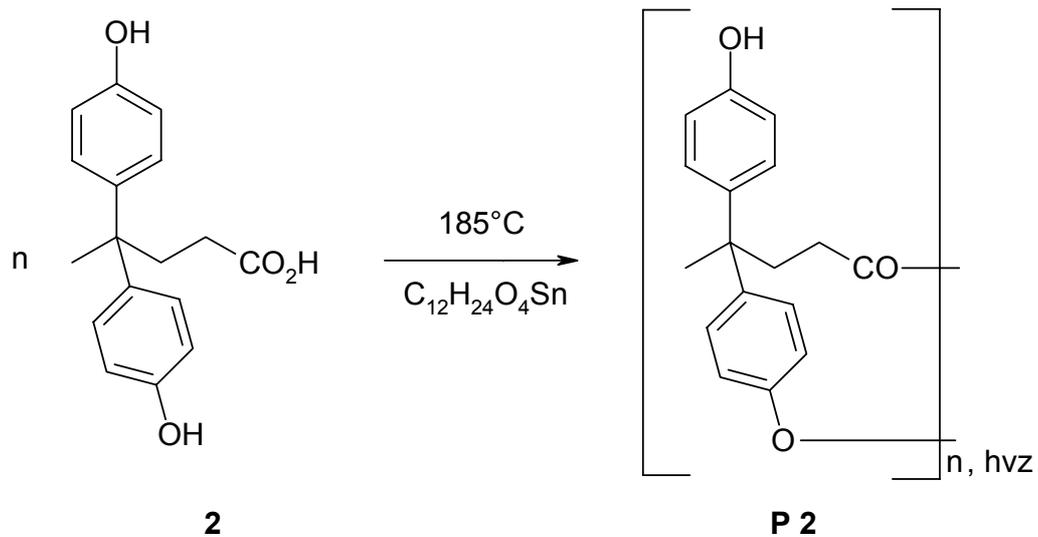
**Rheologische Untersuchung.** Die Schmelzviskosität des hochverzweigten Polyesters **P1** (AZ 31;  $M_n = 4300$  g/mol,  $M_w = 8800$  g/mol,  $T_g = 29^\circ\text{C}$ ) wurde (zu einer Tablette gepresst) im Platte-Platte-System bei  $150^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit von der Frequenz untersucht.



**Abbildung 12.** Viskositätsverhalten des Polymers **P1**

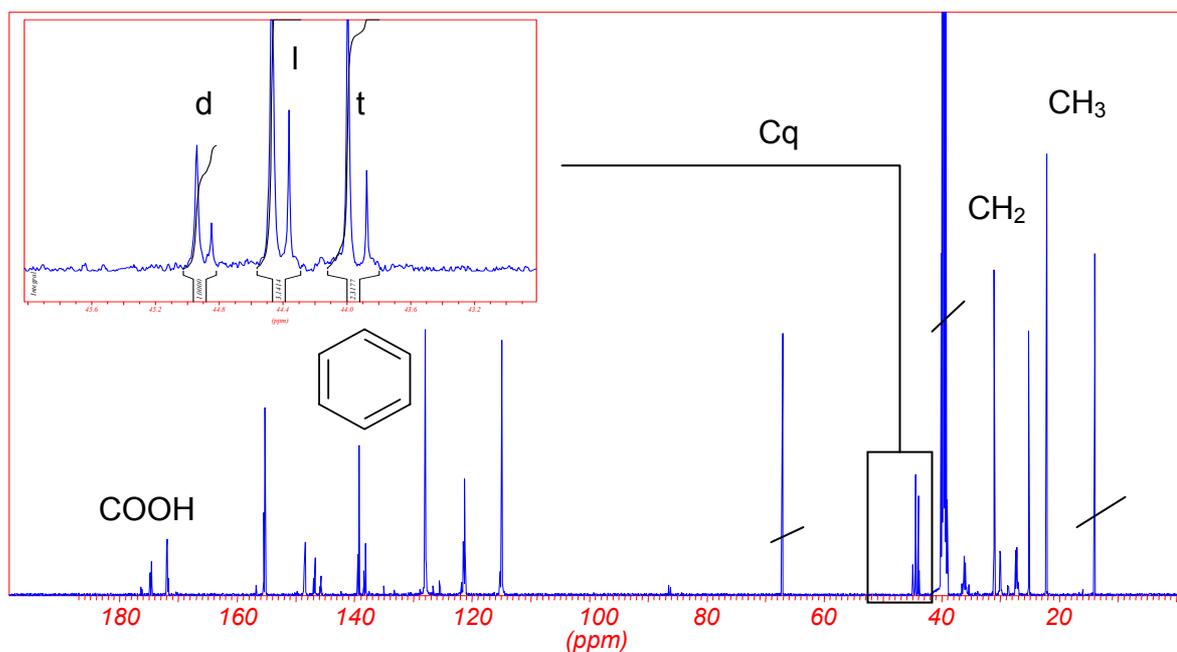
Abbildung 12 zeigt eine Messkurve, wie sie für einen hochverzweigten Polyester typisch ist. In Abhängigkeit der Frequenz sinkt die Viskosität fast linear, was als strukturviskos bzw. Scherverdünnung bezeichnet wird. Die Probe weist ein Nicht-Newtonsches Verhalten auf. Aufgrund der vielen polaren Endgruppen und den daraus resultierenden Wasserstoffbrückenbindungen kommt es zur Ausbildung eines Netzwerkes.

Analog zur Synthese des Polymers **P1** wurde ein hochverzweigter Polyester **P2** auf der Basis von 4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)valeriansäure (**2**) mit Dibutylzinndiacetat als Katalysator in einer Schmelzkondensation bei  $185^\circ\text{C}$  synthetisiert (Gleichung 5).



**Gleichung 5.** Synthese des hochverzweigten Polyesters **P2** auf der Basis von 4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)valeriansäure (**2**)

Der Verzweigungsgrad wurde für alle Proben mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie (siehe Abbildung 13) mit 51 % bestimmt. Dieser Verzweigungsgrad entspricht einer statistisch ablaufenden Polymerisation.



**Abbildung 13.**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Polymers **P2**

Eigenschaften des Polymers **P2** unterschiedlicher Ansätze sind in Tabelle 3 bezüglich ihrer Molmasse und ihres Glasübergangszustandes charakterisiert. Die unterschiedlichen Ansätze wurden mit dem Ziel des Erhalts unterschiedlicher Molmassen durchgeführt. Wie schon erwähnt, ist der Umsatz schwer kontrollierbar, wodurch Schwankungen der resultierenden Molmassen auftreten.

**Tabelle 3.** Unterschiedliche Proben an Polyester **P2**

Laborjournal-nummer	$M_n^{1)}$	$M_w^{1)}$	PD	$T_g (^{\circ}C)^{2)}$
<b>P2</b> (AZ 6)	11 300	30 100	2.66	116
<b>P2</b> (AZ 21)	1900	5100	2.69	75
<b>P2</b> (AZ 32)	1800	8800	4.89	74
<b>P2</b> (AZ 51)	900	1800	2.00	58
<b>P2</b> (AZ 116)	9700	91 400	9.33	118
<b>P2</b> (AZ 143)	800	2000	2.50	37
<b>P2</b> (AZ 153)	1100	7600	6.91	75

1) GPC-Messung

2) DSC-Messung

Die Molmassen schwanken von  $M_n = 800$  g/mol (3 Wiederholeinheiten) bis zu  $M_n = 11\,300$  g/mol (42 Wiederholeinheiten). Die Molmassen sind umsatzbedingt. Je größer die Ansätze waren, desto größer ist die resultierende Polydispersität (z.B. AZ 32, AZ 116 und AZ 153). Die ermittelten Polydispersitäten sind Ergebnisse der GPC, wobei die aufgearbeiteten Proben untersucht wurden. Durch die Aufarbeitung (Ausfällen) ist eine Fraktionierung möglich.

Zum Vergleich der durch die GPC erhaltenen Molmassen wurde für einen Polymeransatz eine Molmassenbestimmung mittels einer Absolutmethode, der Lichtstreuung, durchgeführt. Für das Polymer des Ansatzes AZ 32 konnte  $M_w = 10\,200$  g/mol mittels statischer Lichtstreuung ermittelt werden. Wie erwartet, ist der Molmassenwert, der mit GPC ermittelt wurde, kleiner als der mit Lichtstreuung bestimmte Wert. Durch die besondere Geometrie der hochverzweigten Moleküle lassen sich die Unterschiede begründen. Im Gegensatz zur Lichtstreuung hat sich jedoch die GPC als Routinemethode zur Molmassenbestimmung durchgesetzt, da

der Messaufwand gering ist und gleichzeitig die Molmassenverteilung erhalten wird. Auch bei hochverzweigten Molekülen sind daher erste Rückschlüsse auf den Erfolg der Synthese möglich. Eine exakte Molmassenbestimmung kann mit dieser Methode jedoch nicht erfolgen, dennoch können Ansätze miteinander verglichen werden.

**Glasübergangstemperaturen.** Die Glasübergangstemperaturen zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Molmasse. Je höher die Molmasse ist, desto höher ist die Glasübergangstemperatur. Für die beiden Molmassen  $M_n = 9700 \text{ g/mol}$  (AZ 116) und  $M_n = 11300 \text{ g/mol}$  (AZ 6) konnte annähernd die gleiche Glasübergangstemperatur ermittelt werden. Beide Molmassen scheinen oberhalb der kritischen Molmasse für dieses Polymer zu liegen, wodurch die Glasübergangstemperatur nicht mehr molmassenabhängig ist.

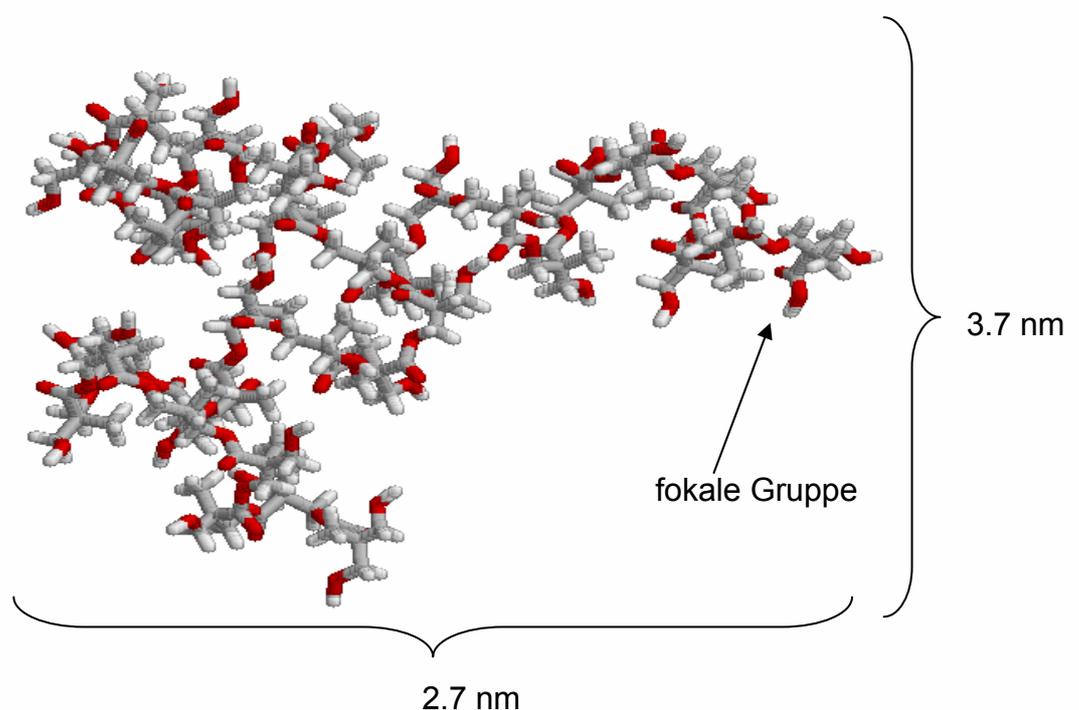
**Rheologie.** Das rheologische Verhalten des Polymers **P2** konnte nicht gemessen werden, da die Probe erst kurz vor dem Zersetzen schmilzt.

#### 4.1.1.1 Molecular Modeling

Aus der Synthese der beiden hochverzweigten Polymere **P1** und **P2** und der Bestimmung des Verzweigungsgrades mittels NMR-Spektroskopie gab es Hinweise, dass die sterischen Verhältnisse in beiden Molekülen unterschiedlich sind, was durch ab-initio Berechnungen näher untersucht werden sollte. Dabei wurde zunächst das Monomer sowie die Esterbindung hinsichtlich Bindungsgeometrie und -länge optimiert. Der Aufbau des Polymers erfolgte stufenweise. Von den zwei B-Funktionalitäten (OH-Gruppen) des  $AB_2$ -Monomers wurde zufällig eine ausgewählt und an dieser Stelle das Polymer aufgebaut. Dabei wurde überprüft, ob einzelne Atome überlappen. In diesem Fall wurde eine andere B-Funktionalität ausgewählt, um an dieser Stelle das Polymer aufzubauen. Für die Molmasse und damit die entsprechende Anzahl an Wiederholeinheiten wurden typische Werte verwendet, die bei der Synthese erreicht wurden.

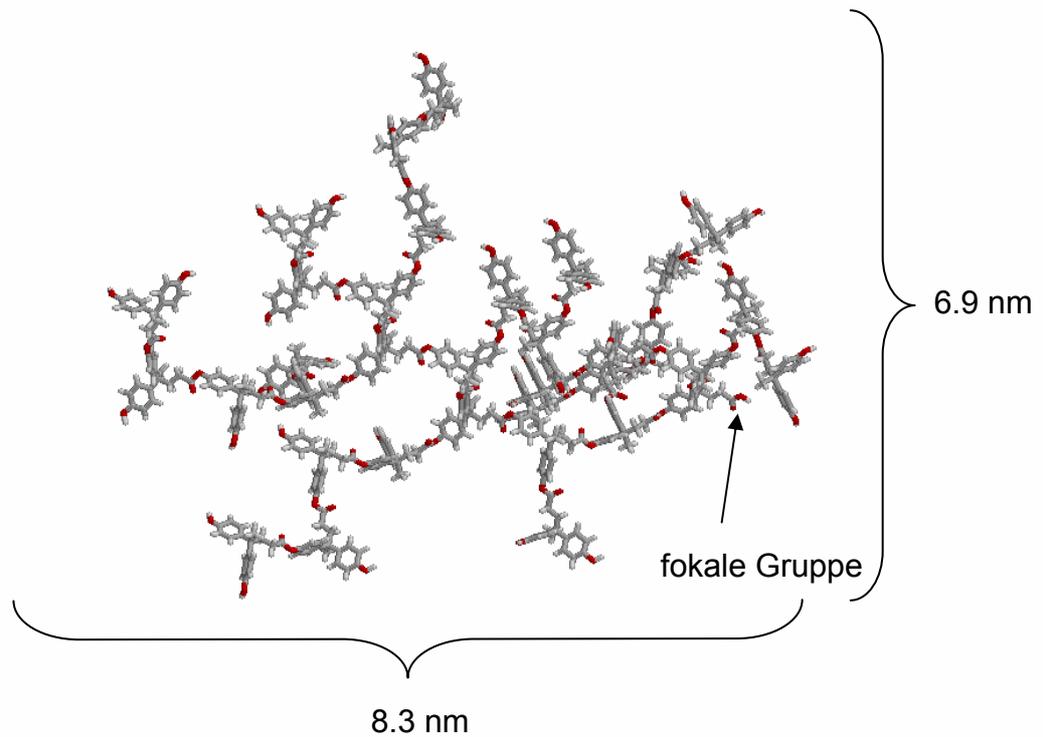
Die Abbildung 14 zeigt das optimierte Polymer **P1** mit 35 Wiederholeinheiten, was ungefähr einer Molmasse von  $4000 \text{ g/mol}$  entspricht. Während des stufenweisen

Aufbau des Polymers wurden sterische Probleme deutlich. Wiederholt musste ein Monomer entfernt werden und somit lineare Struktureinheiten aufgebaut werden, da sich einzelne Atome überlappten. Damit konnte der experimentelle Hinweis auf sterische Hinderungen beim Polymeraufbau (Verzweigungsgrad < 50 %) bestätigt werden<sup>74,75</sup>.



**Abbildung 14.** Polymer **P1** mit 35 Wiederholeinheiten nach Aufbau und Optimierung der Monomereinheiten durch ab-initio-Rechnung

Abbildung 15 zeigt das optimierte Polymer **P2** auf der Basis von 4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)valeriansäure (**2**) mit 35 Wiederholeinheiten, was einer Molmasse von 9500 g/mol entspricht. Trotz des quartären Zentrums im Molekül traten keine sterischen Spannungen auf. Somit konnte auch hier der experimentelle Befund, dass keine sterischen Hinderungen (Verzweigungsgrad gleich 50 %, Kapitel 4.1.1) beim Molekülaufbau stattfinden, bestätigt werden.

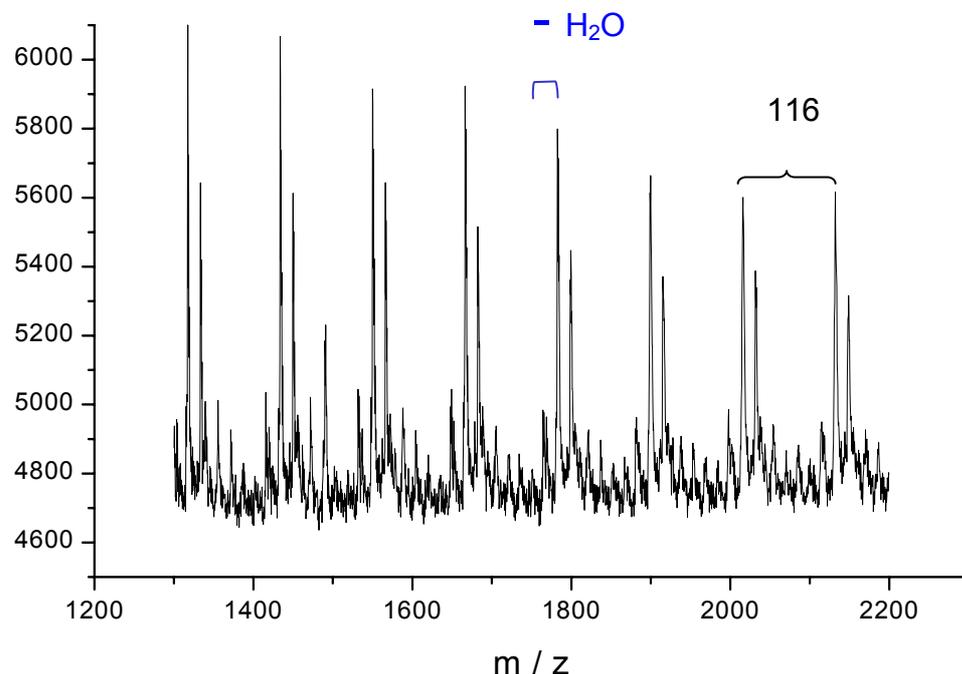


**Abbildung 15.** Polymer **P2** mit 35 Wiederholeinheiten nach Aufbau und Optimierung der Monomereinheiten mittels ab-initio-Berechnung

Durch die ab-initio-Berechnungen konnte Einblick in die Gestalt und die sterischen Spannungen beider Polymere gewonnen werden. Die gewonnenen Erkenntnisse stimmen mit den Messergebnissen des Verzweigungsgrades und den sich daraus ableitenden Schlussfolgerungen über sterische Hinderungen überein. Es ist zu beachten, dass den Berechnungen Modelle zugrunde liegen, die das Verhalten und die Gestalt der Moleküle im Vakuum widerspiegeln. Trotzdem lässt sich erkennen, dass das Polymer **P2** eine eher offene Struktur aufgrund der großen Monomerstruktur mit den beiden B-Funktionalitäten, die an getrennten aromatischen Ringen sind, aufweist, während **P1** viel kompakter ist.

#### 4.1.1.2 Charakterisierung eines Ether-Nebenproduktes

Von Polymer **P1** wurde zur vollständigen Charakterisierung und der Überprüfung auf vorhandene Nebenprodukte, die für eine spätere Anwendung in PU-Schaumstoffen bekannt sein müssen, ein Maldi-TOF-Spektrum aufgenommen (siehe Abbildung 16). Molmassen lassen sich mittels Maldi-TOF für hochverzweigte Polymere nicht ermitteln, dennoch ist es eine geeignete Methode zur Untersuchung auf Nebenprodukte.

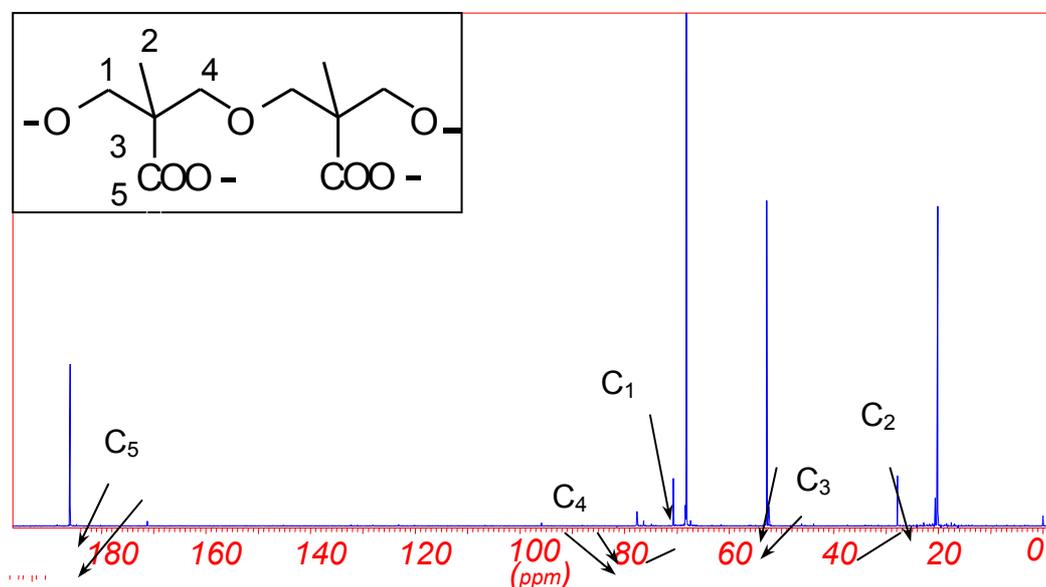


**Abbildung 16.** Maldi-TOF Spektrum einer Polymerprobe von **P1**

Im Maldi-TOF-Spektrum sind neben Signalen unterschiedlicher Polymerisationsgrade, die den typischen Massenabstand des Monomers von 116 g/mol aufweisen, noch zusätzliche Signale sichtbar. Rechts von diesen Peaks befinden sich im gleichen Abstand untereinander das zugehörige Kaliumsalz. Links von den Hauptsignalen sind Signale einer Massendifferenz von 18 g/mol zum Polymerisationsgrad nachweisbar, was auf die Abspaltung von Wasser in einer Nebenreaktion hindeutet. Aus der Literatur sind Zyklisierungsreaktionen für hochverzweigte Polymere bekannt<sup>134-139</sup>. Speziell für dieses Polymer wurden Zyklisierungen mittels Maldi-TOF<sup>139</sup> und ESI<sup>138</sup> nachgewiesen. Die Abspaltung von Wasser dient als Nachweis für das Vorhandensein von intramolekularen Esterzyklen.

Zur weiteren Untersuchung der Zyklen wurden NMR-Spektren aufgenommen und zusätzliche, nicht zuordenbare Signale beobachtet. Esterzyklen verursachen keine zusätzlichen Signale im NMR-Spektrum. Denkbar wären sehr kleine Zyklen in einer Größe von Vier- oder Achtringen, die noch im NMR-Spektrum aufgrund der größeren Ringspannung und damit anderen chemischen Verschiebungen zuordenbar wären. Diese Ringgrößen sind aus sterischen Gründen jedoch unwahrscheinlich.

Im Monomer befinden sich zwei unterschiedliche funktionelle Gruppen (OH- und Carboxylgruppen), die miteinander reagieren können. Die Reaktion von OH-Gruppen untereinander zu Ethern unter sauren Bedingungen ist bekannt<sup>140</sup>. Vermutet wurde daher die Etherbildung als Nebenreaktion. Der Nachweis der Ether sollte nach alkalischer Spaltung, die die Esterstruktur hydrolysiert, möglich sein, weil dann ausschließlich Etherbindungen vorliegen. Dazu wurde das Polymer in D<sub>2</sub>O / NaOH im NMR-Röhrchen bei 25°C hydrolysiert. Durch Aufnahme eines NMR-Spektrums konnten neben den Monomersignalen Signale, die eindeutig Etherverbindungen zugeordnet werden konnten, nachgewiesen werden. In Abbildung 17 ist das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum mit der dazugehörigen Zuordnung aufgezeigt.



**Abbildung 17.** <sup>13</sup>C-NMR einer hydrolysierten Polymerprobe mit Signalen des Monomers und der Etherverbindung

Die Hauptsignale werden durch das Monomer verursacht. Durch die unterschiedlichen Isomere existieren z.T. zwei Signale je Kohlenstoffatom für die Etherverbindung. Damit konnte nachgewiesen werden, dass Etherbindungen die Ursache für zusätzliche NMR-Signale waren und diese in einer Nebenreaktion entstehen.

Anschließend wurde die Veresterung mit unterschiedlichen Katalysatoren untersucht, um den Einfluss auf den Ethergehalt im Polymer zu quantifizieren. Durch die Aufnahme von quantitativen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren konnte der Ethergehalt im Polymer bestimmt werden. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

**Tabelle 4.** Einfluss verschiedener Katalysatoren auf den Gehalt an Ether im Polymer **P1**<sup>141</sup>

Laborjournalnummer	Monomer (mol)	Katalysator	Temperatur (°C)	Reaktionsdauer 1) / 2) (h)	Mn <sup>3)</sup> (g/mol)	Mw <sup>3)</sup> (g/mol)	PD <sup>3)</sup>	Gehalt an Ether (mol%)
AZ 65	0.23	0.26 mol% p-TSA	140	1.5/6	4600	8600	1.87	6
AZ 7	1.8	0.13 mol% p-TSA	185	2/8	11 200	18 600	1.66	13
AZ 4	0.46	0.26 mol% p-TSA	185	2/6	8300	11 700	1.41	1
AZ 31	1.8	0.26 mol% p-TSA	185	2/7.5	4300	8800	2.05	3
AZ 72	0.3	0.2 mol% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	140	0.5/1	6700	10 000	1.49	1
AZ 34	0.46	0.2 mol% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	140	1/6	Gel			8
AZ 33	0.46	0.2 mol% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	185	1/6	Gel			12
AZ 30	0.46	0.26 mol% Ti( <sup>i</sup> PrO) <sub>4</sub>	185	1.5/6	5100	17 500	3.43	10
AZ 44	1.0	0.26 mol% Ti( <sup>i</sup> PrO) <sub>4</sub>	185	1.5/8	5600	14 400	2.57	5

1) Dauer des Stickstoffstroms

2) Dauer des Vakuums

3) GPC-Messung

Wie aus Tabelle 4 ersichtlich ist, existiert keine Abhängigkeit zwischen Ethergehalt und Reaktionstemperatur bzw. -zeit oder Katalysator. Am stärksten wurde die Etherbildung als Nebenreaktion bei der Verwendung von Schwefelsäure begünstigt. Bereits nach kurzer Reaktionszeit werden Gelprodukte erhalten, die auf eine starke Vernetzung infolge Veretherung hinweisen. Die bisher ausschließlich bekannten Esterzyklen begrenzen die zu erreichende Molmasse, aber führen zu keiner Netzwerkbildung.

Der Nachweis der Bildung von Ethern als Nebenprodukte war wichtig für das Verständnis der Reaktion, den Kenntnisszugewinn über Nebenprodukte und für die richtige Interpretation der massenspektroskopischen Untersuchungen. Nicht nur intramolekulare Esterzyklen, sondern auch Etherzyklen können die Ursache für die beobachtete Massendifferenz von 18 g/mol im Maldi-TOF sein.

#### 4.1.1.3 Fraktionierung des Polymers P2

Einzelne Proben des Polymers **P2** weisen eine ungewöhnlich breite Molmassenverteilung auf (siehe Tabelle 3). Chemische Inhomogenitäten der Probe führen zu einer Molmassenverbreiterung. Mittels Fraktionierung von Polymeren können chemische Unterschiede einzelner Fraktionen beobachtet werden. Dazu wurde eine Probe des Polymers **P2** mit einer besonders breiten Molmassenverteilung zur Fraktionierung nach Molmassen ausgewählt. Die einzelnen Fraktionen wurden mittels GPC, Lichtstreuung, Maldi-TOF und NMR-Spektroskopie analysiert, um zum einen die Fraktionierung nach Molmasse, eventuelle chemische Unterschiede der einzelnen Fraktionen, und zum anderen die ermittelten Molmassen je nach angewandeter Methode miteinander zu vergleichen<sup>142</sup>.

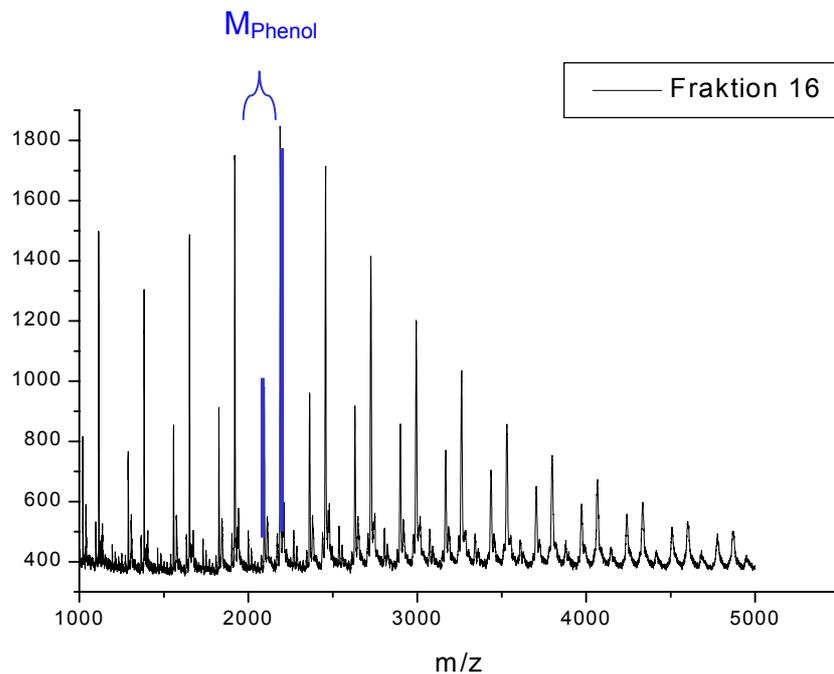
Das Polymer **P2** (AZ 32,  $M_n = 1800$  g/mol,  $M_w = 8800$  g/mol, PD = 4.89, Ergebnisse der statischen Lichtstreuung:  $M_w = 10\,200$  g/mol,  $dn/dc = 0.119$ ) wurde in THF gelöst und auf Glaspartikeln ("Ballotini") aufgebracht. Die Fraktionierung begann mit n-Hexan, indem das Polymer nicht löslich ist, dann wurde gradientenweise das Lösungsmittel THF zugesetzt. Die Molmassen der einzelnen Fraktionen wurden

mittels GPC (PS als Standard) bestimmt. Zum Vergleich erfolgte die Molmassenbestimmung einiger Proben mittels Lichtstreuung (Tabelle 5).

**Tabelle 5.** Molmassen der einzelnen Fraktionen von Polymer **P2** (AZ 32)

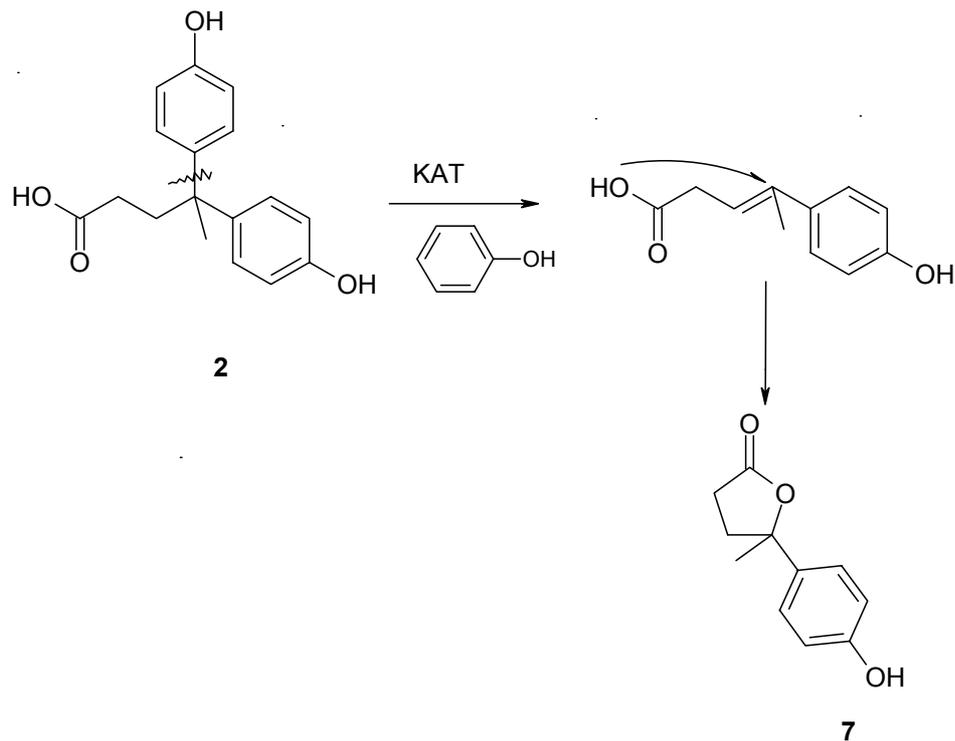
Fraktion	Konzentration an THF in %	Mn g/mol	Mw g/mol (GPC)		PD	Mw g/mol (Lichtstreuung)	DB (Frechet) (NMR)
6	25	nicht bestimmbar					72 %
7	30	nicht bestimmbar					60 %
8	35	500	600	1.19			54 %
9	40	500	700	1.28			
10	45	600	800	1.40			
11	50	700	1000	1.44			47 %
12	55	1400	2100	1.54	1700		46 %
13	60	1900	3300	1.71			
14	65	2400	4300	1.75	5400		
15	70	2700	4300	1.62	6750		49 %
16	75	3000	4900	1.64	9400		
16	80	3200	5200	1.61			
17	100	3300	4300	1.86			

Für die Fraktionen 1-7 konnten aufgrund der Ausschlussgrenze der GPC keine Molmassen ermittelt werden. Die Werte für die zahlenmittlere Molmasse durch die GPC steigen mit zunehmender Fraktionszahl an. Einige Fraktionen wurden weiterhin mittels Lichtstreuung, einer Absolutmethode zur Bestimmung der gewichtsmittleren Molmasse, untersucht. Erwartungsgemäß ist Mw der Lichtstreuung größer als das Ergebnis der mittels GPC ermittelten Werte bedingt durch die Kalibrierung der GPC mit linearen Standards. Für ausgewählte Fraktionen wurden mittels NMR-Spektroskopie der Verzweigungsgrad bestimmt. Niedermolekulare Fraktionen zeigen einen höheren Verzweigungsgrad als die höhermolekulare Fraktionen. Der Verzweigungsgrad nähert sich zunehmend dem für das Gesamtpolymer ermittelten Wert von 51 % an. Zur weiteren Charakterisierung der einzelnen Fraktionen bzw. der Überprüfung auf chemische Unterschiede wurden einzelne Fraktionen mittels MALDI-TOF analysiert. Abbildung 18 zeigt ein MALDI-TOF Spektrum der Fraktion 16.



**Abbildung 18.** Maldi-TOF der Fraktion 16

Die Hauptsignale im Maldi-TOF können wieder unterschiedlichen Polymerisationsgraden zugeordnet werden. Rechts neben den Hauptsignalen befindet sich das dazugehörige Kaliumsalz. Im Abstand von 90 g/mol konnten zusätzliche, bisher unbekannte Signale nachgewiesen werden. Die Molmassendifferenz von 90 g/mol entspricht der Molmasse von Phenol. Niedermolekulare Fraktionen zeigten nicht die zweite Molmassenverteilung, daher lag die Vermutung nahe, dass ein Nebenprodukt bei der Reaktion entsteht, was durch die Fraktionierung angereichert und somit mittels Maldi-TOF nachgewiesen werden kann. Um eine Fragmentierung bei der Analyse durch das Maldi-TOF ausschließen zu können, wurde die Fraktion mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum konnte ein Produkt ohne zweiten Phenolring nachgewiesen werden. Ein möglicher Mechanismus zur Bildung des Nebenproduktes ist in Gleichung 6 dargestellt.



### Gleichung 6. Abspaltung von Phenol während der Polymerisation

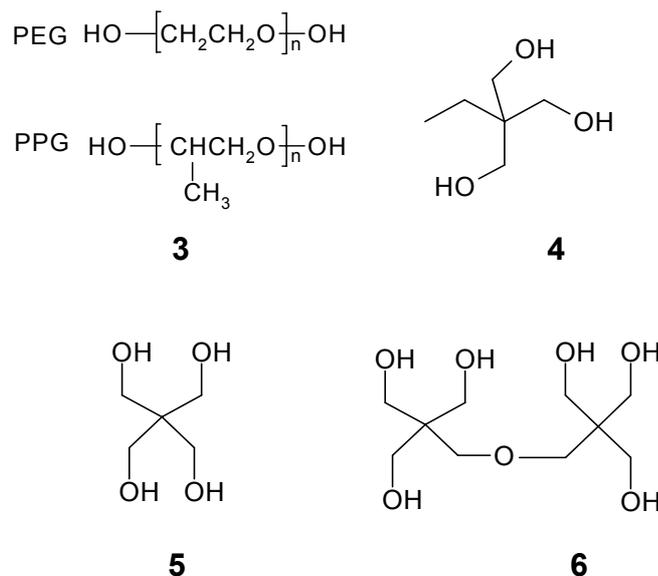
Die Lactonbildung erfolgt wahrscheinlich nach dem  $S_N1$ -Mechanismus<sup>143</sup>. Aus sterischen Gründen ist die Abspaltung des Phenolrings begünstigt. An die sich bildende Doppelbindung greift die Säuregruppe an, wodurch es zur Bildung eines Lactons **7** kommt. Das Lacton **7** konnte separat neben dem Polymer nachgewiesen werden. Einige Lactone dagegen wurden als Endgruppe in das Polymer mit eingebaut. Der Anteil des Nebenprodukts konnte NMR-spektroskopisch mit 1-2 % im Polymer nachgewiesen werden. Bedingt durch den geringen Anteil konnte das Nebenprodukt erst nach der erfolgreichen Fraktionierung nachgewiesen werden. Durch die Fraktionierung kam es zur Anreicherung des Lactons bis zu 5 % in einzelnen Fraktionen (z.B. in Fraktion 16), womit erst der NMR-spektroskopische Nachweis gelang.

Es konnte nachgewiesen werden, dass die Fraktionierung eines hochverzweigten Polyesters möglich ist. Weiterhin gelang der Nachweis eines Lactonnebenproduktes, was durch Anreicherung in einzelne Fraktionen beobachtet werden konnte. Für eine industrielle Anwendung des hochverzweigten Polyesters in Schaumstoffen muss

sichergestellt sein, dass keine Reste des abgespaltenen Phenols im Produkt verbleiben. Es sind schon Spuren an Phenol unerwünscht, weil diese zu Geruchsproblemen bei Schaumstoffen führen<sup>22</sup>. Die unterschiedlichen Verzweigungsgrade der einzelnen Fraktionen unterstreichen zudem die Heterogenität der Probe, wodurch eine große Polydispersität entsteht.

#### 4.1.2 Hochverzweigte Polyester mit Kernmolekül

Auf der Basis der beiden Monomere **1** und **2** wurden hochverzweigte Polyester mit unterschiedlichen Kernmolekülen, Massenanteil des Kernmoleküls von 11 % im Ansatz (analog zu Hult et al.<sup>32</sup>), zur Erhöhung der Strukturvielfalt und zur Studie des Einflusses des Kernmoleküls synthetisiert. Als Kernmoleküle wurden dabei zwei-, drei-, vier- und sechsfunktionale Kerne unterschiedlicher Struktur eingesetzt.



**Abbildung 19.** Strukturen verschiedener Kernmoleküle

Als zweifunktionale Kernmoleküle (**3**) wurden OH-terminierte Polyethylenglykole (PEG) unterschiedlicher Molmasse bzw. ein Polypropylenglykol (PPG) verwendet. Durch die Etherstruktur des Kernmoleküls konnten im hochverzweigten Polyester Ether- und Esterstrukturen vereint werden, was die Verträglichkeit mit Polyethern im Blend erhöhen sollte. 2-Ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol (TMP) (**4**), Pentaerythrit (Penta) (**5**) und Dipentaerythrit (Dipenta) (**6**) wurden als höherfunktionale Kerne eingesetzt. In Tabelle 6 sind Beispiele für die mit

unterschiedlichen Kernmolekülen synthetisierte Polymere bezüglich Molmasse, Glasübergangstemperatur und gegebenenfalls Schmelzpunkt charakterisiert. Als Abkürzungen wurde dabei folgendes Muster angewendet: Das Grundpolymer ist in seiner Abkürzung **P1** oder **P2** vorangestellt, nach dem Bindestrich folgt die Abkürzung des jeweiligen Kernmoleküls.

**Tabelle 6.** Charakterisierung von Polymeren mit unterschiedlichen Kernmolekülen

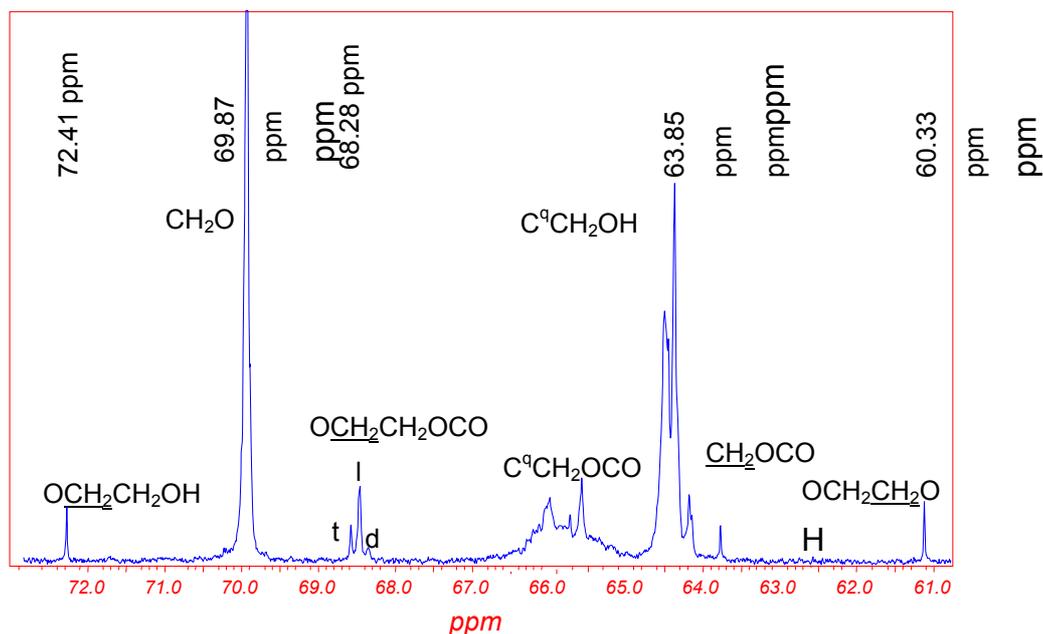
<b>Polymer</b> Laborjournalnummer	<b>M<sub>n</sub><sup>1)</sup></b> <b>g/mol</b>	<b>M<sub>w</sub><sup>1)</sup></b> <b>g/mol</b>	<b>PD</b>	<b>T<sub>g</sub> (°C)<sup>2)</sup></b>
<b>P1-PEG400</b> AZ 73 (79% umgesetzter Kern)	3400	4000	1.18	-21
AZ 106 (76% umgesetzter Kern)	3700	8900	2.47	-15, -8, 41
<b>P1-PPG400</b> AZ 105 (61% umgesetzter Kern)	-	-	-	16
<b>P1-PEG2000</b> AZ 55 (15% umgesetzter Kern)	1800	2700	1.50	-29
<b>P1-TMP</b> AZ 43	3500	5200	1.49	17
AZ 52	4000	7000	1.75	21
<b>P1-Penta</b> AZ 126	-	-	-	35, T <sub>m</sub> = 78
<b>P1-Dipenta</b> AZ 127	4100	11 400	2.78	41 T <sub>m</sub> = 76, 101
<b>P2-TMP</b> AZ 54	1300	2700	2.08	50
<b>P2-Penta</b> AZ 128	2900	3700	1.28	66
<b>P2-Dipenta</b> AZ 129	4000	5500	1.38	55

1) GPC-Messung

2) DSC-Messung

- Probe im GPC-Lösungsmittel (THF, DMAc) unlöslich, daher keine Angaben.

Die Bestimmung des Reaktionsumsatzes des Kernmoleküls Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol erfolgte mittels quantitativer  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie. Abbildung 20 zeigt ein Beispiel für das Polymer **P1-PEG400**. Wie erwartet, unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen des umgesetzten Kernmoleküls und des nicht umgesetzten Kernmoleküls. Durch Integration und Verhältnisbildung konnten Aussagen zum Umsatz gewonnen werden. Eine Abtrennung des nicht umgesetzten Kernmoleküls war nicht möglich.



**Abbildung 20.**  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum der Probe **P1-PEG400** (AZ 73)

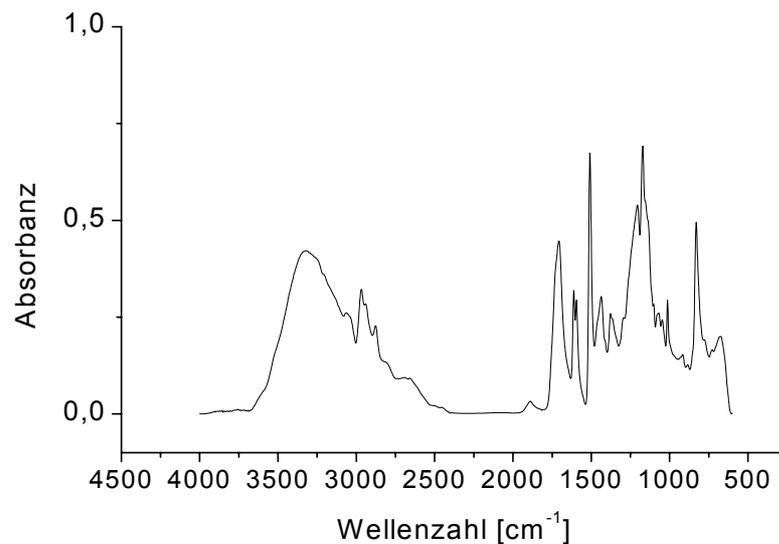
Wie aus Tabelle 6 ersichtlich, konnte bei Verwendung eines Polyethylenglykols ( $M = 400 \text{ g/mol}$ ) ein Umsatz von 79 % (AZ 73) bzw. 76 % (AZ 106) erreicht werden. Wurde ein Polyethylenglykol größerer Molmasse eingesetzt, sank der Umsatz. Im Fall des Polyethylenglykols mit der Molmasse 2000 g/mol konnte nur ein Umsatz von 15 % erreicht werden. Die Reaktivität sinkt mit steigender Kettenlänge des Kernmoleküls. Wurde statt Polyethylenglykol Polypropylenglykol derselben Molmasse verwendet, sank der Umsatz ebenfalls leicht ab. Das Polypropylenglykol als Kernmolekül konnte zu 61 % in das Polymer **P1-PPG400** (AZ 105) eingebaut werden. Durch die zusätzliche Methylgruppe der Propylenglykoleinheit erhöht sich

der sterische Anspruch der Kette, womit ein leichtes Absinken der Reaktivität begründet werden kann. Hinzukommt eine unterschiedliche Löslichkeit der Kernmoleküle in der Reaktionsschmelze. Eine vermutlich geringere Löslichkeit des Polypropylenglykols in der Schmelze führt ebenfalls zu einer Verminderung des Umsatzes.

Durch den Einbau der Etherstrukturen konnte die Glasübergangstemperatur im Vergleich zu den hochverzweigten Polyestern ohne Kernmolekül gesenkt werden. Beim Polymer **P1-PEG400** (AZ 106) konnten drei Glasübergänge beobachtet werden. Es ist zu vermuten, dass dem unumgesetzten Kern, dem Polymer mit Kernmolekül und dem Polymer **P1** ohne Kernmolekül jeweils eine Glasübergangstemperatur zuzuordnen sind. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit konnte das Produktgemisch nicht aufgetrennt werden. Ähnliches kann bei den Polymeren **P1-Penta** und **P1-Dipenta** beobachtet werden: Die ermittelten Schmelzpunkte lassen sich dem reinen Kernmolekül zuordnen. Mittels NMR-Spektroskopie gelang keine Umsatzberechnung, da sich die chemischen Verschiebungen des umgesetzten und nicht umgesetzten Kernmoleküls überlagern. Einen Einfluss der Kernmoleküle TMP, Pentaerythrit und Dipentaerythrit auf die Glasübergangstemperaturen der resultierenden Polymere lässt sich nicht im Vergleich zu den Polymeren ohne Kernmolekül (Vergleich mit Tabelle 2 und Tabelle 3) beobachten.

Durch die Einbindung von Etherstrukturen als Kernmoleküle in die hochverzweigten Polyester gelang auf molekularer Ebene die Verknüpfung von Ethern und Estern. Die Synthese mit höherfunktionalen Kernmolekülen erhöhte die strukturelle Vielfalt der hochverzweigten Polyester.

**IR-Untersuchung.** Im IR-Spektrum werden die charakteristischen Struktureinheiten des hochverzweigten Polyesters sichtbar. Abbildung 21 zeigt ein Beispiel für ein IR-Spektrum eines hochverzweigten Polyesters **P2-TMP** (AZ 54) mit einem Kernmolekül TMP.



**Abbildung 21.** IR-Übersichtsspektrum des hochverzweigten Polyesters **P2-TMP** (AZ 54).

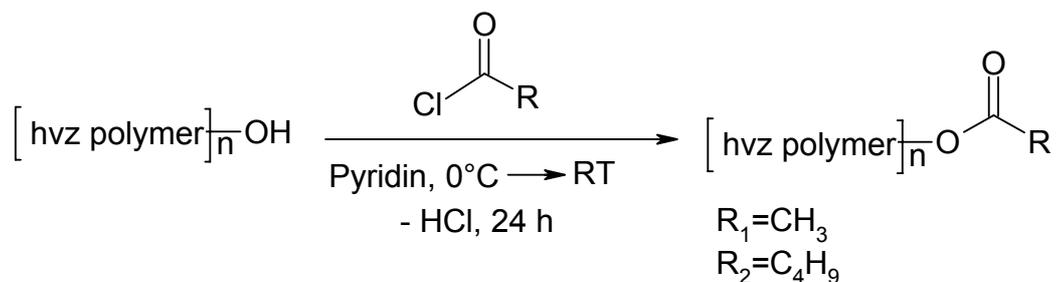
Charakteristische Banden des hochverzweigten Polyesters sind die Methyl- und Methylengruppe (2967 and 2876  $\text{cm}^{-1}$ ), der Aromatenring (1612, 1594, 1509  $\text{cm}^{-1}$ ) und die Estergruppe (C=O 1706  $\text{cm}^{-1}$ , C-O 1205/1172  $\text{cm}^{-1}$ ).

#### 4.1.3 Veresterung der OH-Gruppen des hochverzweigten Polyesters

**Veresterung mit aliphatischen Säurechloriden.** Ziel war die Reduzierung der OH-Funktionalitäten des hochverzweigten Polyesters durch Alkylketten und die Charakterisierung der Produkte, um zu ermitteln, inwieweit die Eigenschaften der hochverzweigten Polyester von der Anzahl und Art der Endgruppen abhängig ist. Die Veresterung von OH-Gruppen mit Säurechloriden lässt eine Herabsetzung der Löslichkeit vermuten, was eine spätere Anwendung des modifizierten Polymers stark einschränkt. Daher beschränkten sich die Modifizierungen auf das Polymer **P2**, was im Vergleich zu Polymer **P1** ein besseres Lösungsverhalten aufweist.

Die Modifizierung hochverzweigter Polyester mittels polymeranaloger Umsetzungen, wie z.B. einer Veresterung mit Säurechloriden, ist aus der Literatur bekannt<sup>33,28,83</sup>,

wobei die hochverzweigten Polyester bisher überwiegend mit langkettigen Säurechloriden umgesetzt wurden. Bewusst sollten daher kurzkettige Säurechloride verwendet werden. Zusätzlich sollten Eigenschaften in Abhängigkeit der Endgruppen untersucht werden, wodurch kurzkettige Säurechloride zum Einsatz kommen sollten, da diese nur die Funktionalität ändern, die Ketten aber keinen zusätzlichen Einfluss auf die resultierenden Eigenschaften des Polymers haben. Stark alkalische Bedingungen müssen bei der Reaktion vermieden werden, da es sonst zur Hydrolyse des hochverzweigten Polyesters und damit zum Polymerabbau kommt. In Gleichung 7 sind die Reaktionsbedingungen für die Umsetzung aufgezeigt. Der Grad der Veresterung kann näherungsweise (im Rahmen von +/- 10 %) durch die eingesetzte Stöchiometrie beeinflusst werden.



**Gleichung 7.** Veresterung der OH-Gruppen des hochverzweigten Polyesters

In Tabelle 7 sind die modifizierten Polymere nach Veresterungsgrad, Molmasse und Glasübergangstemperatur im Vergleich zur Ausgangsprobe (AZ 51 und AZ 54) charakterisiert. Die Veresterungsgrade wurden mittels  $^1\text{H-NMR}$  (die ausgewerteten Signale sind im Experimentellen Teil der Arbeit angegeben) berechnet und sind in Prozent neben der Länge der Alkylkette in der Tabelle vermerkt. Durch die Veresterung sinkt die Löslichkeit der Polymere in polaren Lösungsmitteln, was z.T. eine Bestimmung der Molmasse nicht mehr zulässt, da die Probe unlöslich im Lösungsmittel für die GPC (THF oder DMAc) wird. Je länger die Alkylkette wird, desto geringer ist allgemein die Löslichkeit.

**Tabelle 7.** Charakterisierung verschiedener umgesetzter Polymere nach Molmasse und Glasübergangstemperatur im Vergleich zum Ausgangspolymer (AZ 51 und AZ 54)

<b>Polymer</b> Laborjournalnummer	<b>Theoretische</b> <b>Molmasse g/mol</b>	<b>M<sub>n</sub><sup>1)</sup></b> <b>g/mol</b>	<b>M<sub>w</sub><sup>1)</sup></b> <b>g/mol</b>	<b>PD</b>	<b>T<sub>g</sub> (°C)<sup>2)</sup></b>
<b>P2 (AZ 51)</b>		900	1800	2.00	58
AZ 96 (88% C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> )	1050	-	-	-	57
AZ 97 (51% C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> )	1000	1300	2200	1.69	60
AZ 99 (15% C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> )	950	6000	17 700	2.95	54
<b>P2-TMP (AZ 54)</b>		1300	2700	2.08	50
AZ 103 (29% C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> )	1400	1900	3000	1.58	48
AZ 104 (6% C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> )	1350	2000	3100	1.55	39

1) GPC-Messung

2) DSC-Messung

- Probe im GPC Lösungsmittel (THF, DMAc) unlöslich, daher keine Angaben.

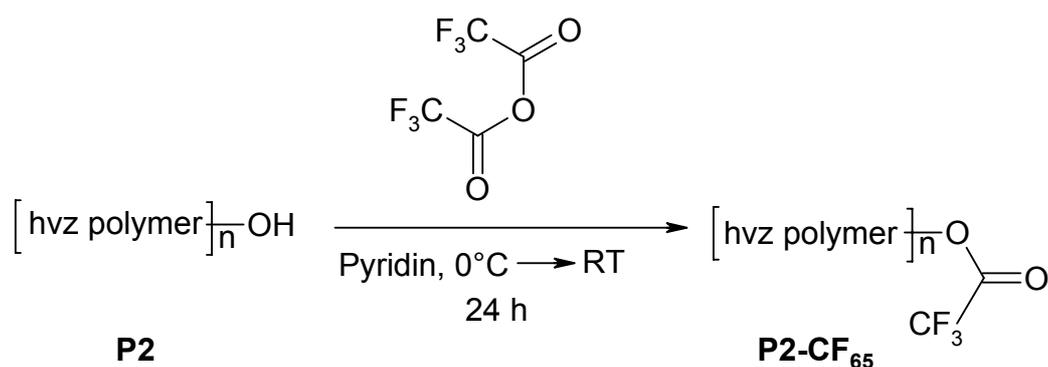
Direkte Vergleiche der Molmasse der Ausgangsprobe mit der Molmasse des modifizierten Polymers sind aufgrund anderer Wechselwirkungen mit dem gleichen Lösungsmittel nicht möglich. Die deutliche Molmassenzunahme durch die 15 % Modifizierung mit C5-Alkylketten (AZ 99) entspricht nicht der tatsächlichen Molmassenzunahme. Die theoretisch berechnete Molmasse liegt bei 950 g/mol, hingegen eine zahlenmittlere Molmasse von 6000 g/mol durch die GPC ermittelt wurde.

Die Senkung der Glasübergangstemperatur durch die Veresterung mit aliphatischen Säurechloriden ist literaturbekannt<sup>83</sup>. Die Glasübergangstemperaturen blieben durch die Veresterung mit der C2-Alkylkette nahezu unverändert, da die chemischen Veränderungen nicht groß sind. Für die Polymere mit der C5-Alkylkette konnte trotz des geringen Grades der Veresterung eine deutliche Herabsetzung der Glasübergangstemperatur beobachtet werden. Die Herabsetzung der Glasübergangstemperatur ist dennoch gering. Bedingt durch die Messmethode des Aufheizens, Abkühlens und erneuten Aufheizens zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur ist es möglich, dass eine unterkühlte Schmelze gemessen

wird. Es ist daher zu vermuten, dass unter angepassten Bedingungen eine niedrigere Glasübergangstemperatur gemessen würde.

Es konnte nachgewiesen werden, dass eine Veresterung der hochverzweigten Polyester mit unterschiedlichen Säurechloriden in unterschiedlichen Graden möglich ist. Die starke Herabsetzung der Löslichkeit der Polymere verringerte jedoch die Anwendungsmöglichkeiten der Verbindungen als Additiv zu Polyolen. Im Kapitel 4.2.2.7 werden ausgewählte Systeme näher charakterisiert.

**Veresterung mit einer fluortragenden Ketten.** Analog zur Veresterung mit aliphatischen Säurechloriden erfolgte eine Veresterung mit einer fluorierten Alkylkette (Trifluoressigsäureanhydrid) nach Gleichung 8. Die Markierung des hochverzweigten Polyesters mit Fluor für das Elektronenmikroskop erfolgte zur späteren Lokalisierung der Moleküle im PU-Schaumstoff, um den Ort des Einbaus der hochverzweigten Polyester in die Schaumstoffstruktur verfolgen zu können. Die Probenbezeichnung für den modifizierten hochverzweigten Polyester lautet **P2-CF<sub>65</sub>**, wobei die 65 den Prozentgrad der Veresterung angibt.



**Gleichung 8.** Veresterung eines hochverzweigten Polyesters mit einer fluorierten Alkylkette

In der nachstehenden Tabelle ist der synthetisierte hochverzweigte Polyester nach Molmasse und Glasübergangstemperatur im Vergleich zum Ausgangspolymer **P2** (AZ 143) charakterisiert.

**Tabelle 8.** Molmasse und Glasübergangstemperatur des hochverzweigten Polyesters **P2-CF<sub>65</sub>** im Vergleich zum Ausgangspolymer **P2** (AZ 143)

Polymer Laborjournalnummer	M <sub>n</sub> <sup>1)</sup> g/mol	M <sub>w</sub> <sup>1)</sup> g/mol	PD	T <sub>g</sub> (°C) <sup>2)</sup>
<b>P2</b> (AZ 143)	800	2000	2.50	37
<b>P2-CF<sub>65</sub></b> (AZ 151)	900	2100	2.33	3

1) GPC

2) DSC

Durch die Veresterung konnte die Molmasse im Vergleich zum Ausgangspolymer leicht erhöht werden, wenngleich die Werte bedingt durch die unterschiedlichen Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial der GPC begrenzt vergleichbar sind. Auch in diesem Beispiel führte die Veresterung der OH-Gruppen zu einer Senkung der Glasübergangstemperatur. Der Einfluss einer fluortragenden Alkylkette ist größer als der einer Alkylkette ohne Fluor. Die Veresterung mit der C2-Alkylkette hatte nahezu keinen Einfluss auf die Glasübergangstemperatur (siehe Tabelle 7).

#### 4.1.4 Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass hochverzweigte Polyester auf der Basis der beiden Monomere 2,2-Bis(hydroxymethyl)propansäure **(1)** und 4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)valeriansäure **(2)** hergestellt und charakterisiert werden können. Die Variation der Strukturen gelang durch Einsatz verschiedener Kernmoleküle mit den Funktionalitäten zwei, drei, vier und sechs. Durch die Verwendung von Polyethylen- bzw. Polypropylenglykol als Kernmolekül konnte die Glasübergangstemperatur der resultierenden hochverzweigten Polyester im Vergleich zu den analogen Verbindungen ohne Kernmolekül herabgesetzt sowie das Löslichkeitsverhalten verändert werden. Alle synthetisierten hochverzweigten Polyester wurden NMR-spektroskopisch untersucht und mittels GPC und DSC charakterisiert.

Der Polymeraufbau von **P1** ist sterisch behindert, was sich in einem Verzweigungsgrad kleiner 50 % ausdrückt. Im Monomer **2** treten beim Polymeraufbau von Polymer **P2** keine sterischen Hinderungen auf. Die Ergebnisse

konnten durch Molecular Modeling (ab-initio-Berechnungen) bestätigt und die Strukturen visualisiert werden.

Mit Hilfe von NMR-spektroskopischen Untersuchungen konnten im Polymer **P1** auf der Basis von 2,2-Bis(hydroxymethyl)propansäure (**1**) Etherstrukturen als Nebenprodukt nachgewiesen und quantifiziert werden. Der Einfluss der Temperatur und der unterschiedlichen Katalysatoren auf die Menge des Nebenproduktes wurde untersucht, wobei keine Abhängigkeit zwischen dem Ethergehalt und den Versuchsbedingungen ermittelt werden konnte. Wird Schwefelsäure als Katalysator verwendet, führt die Etherbildung nach kürzester Zeit zur Vernetzung.

Nach erfolgreicher Fraktionierung des Polymers **P2** konnte ebenfalls mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen als Ergänzung zu Maldi-TOF-Ergebnissen in geringen Mengen die Abspaltung eines Phenolrings als Nebenreaktion während der Polymerisationsreaktion nachgewiesen werden. Nach Abspaltung des Phenols kann das veränderte Monomer in das Polymer als Endgruppe eingebaut werden oder unverändert im Polymer vorliegen.

Ausgewählte Polymere wurden mit Säurechloriden durch eine Veresterungsreaktion modifiziert. Die mit einer C5- oder fluortragenden Alkylkette modifizierten Polymere zeigen eine deutlich erniedrigte Glasübergangstemperatur im Vergleich zu den Ausgangsproben. Für spätere Untersuchungen (Lokalisierung des hochverzweigten Polyesters im PU-Schaumstoff mittels REM-EDX) war die Veresterung mit einer fluortragenden Alkylkette erforderlich. Auch in diesem Falle wurde eine Erniedrigung der Glasübergangstemperatur beobachtet.

## 4.2 Abmischungen der hochverzweigten Polyester

Die hochverzweigten Polyester sind feste Verbindungen, die sich daher nicht direkt in PU-Hartschaumstoffen einsetzen lassen, daher wurde die Verträglichkeit der hochverzweigten Polyester mit kommerziellen (Hartschaum-) Polyetherpolyolen bzw. Esterdiolen untersucht. Die niedermolekularen, flüssigen Polyole wurden von der BASF Schwarzheide GmbH im Rahmen des Projektes zur Verfügung gestellt. Untersucht wurde je ein typischer Hartschaumpolyester [Oligo(esterdiol), im folgenden als Esterdiol bezeichnet] bzw. ein -polyether, die in Tabelle 9 näher charakterisiert sind.

**Tabelle 9:** Charakterisierung der Polyole

BASF Polyol	Ausgangsstoffe	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]
<b>Oligo(esterdiol)</b>	Phthalsäureanhydrid / DEG / MEG <sup>1)</sup> (10 : 1)	600	900
<b>Polyetherpolyol</b>	Sorbitol-Propylenoxid	700	900

1) DEG....Diethylenglykol

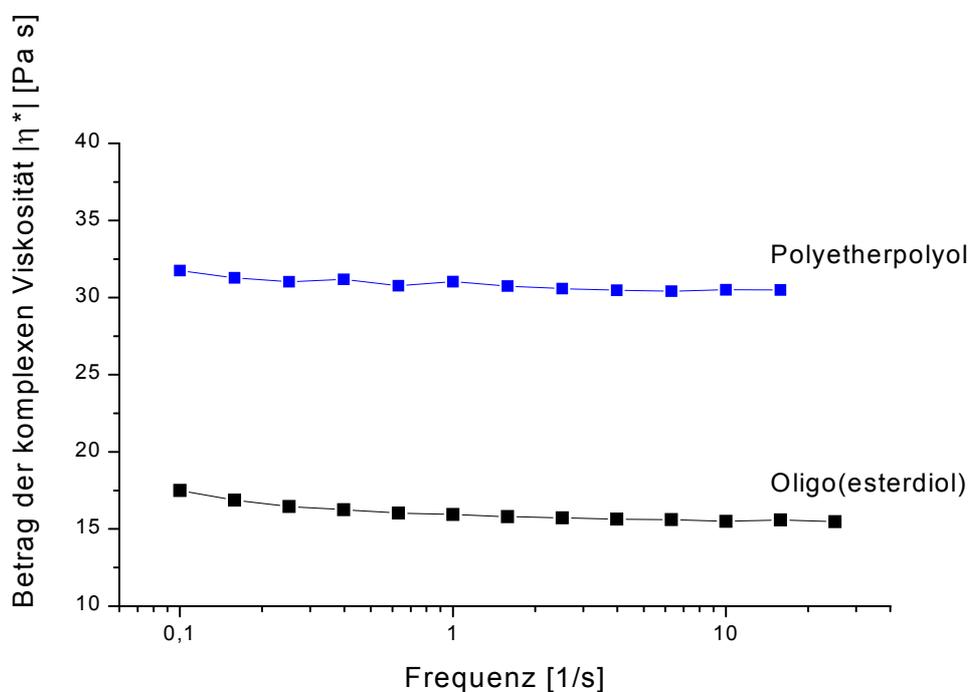
MEG....Ethylenglykol

Im folgenden werden zunächst die Polyole näher charakterisiert. Die Charakterisierung der hochverzweigten Polyester erfolgte ausführlich im vorangestellten Kapitel.

## 4.2.1 Charakterisierung der Polyole

### 4.2.1.1 Rheologische Untersuchungen

Die Viskosität des Polyetherpolyols und des Esterdiols wurden zur vollständigen Charakterisierung des rheologischen Verhaltens der Ausgangsverbindungen frequenzabhängig und über den gesamten Temperaturbereich des Mischens (25°C bis 90°C) untersucht. In Abbildung 22 ist der Betrag der komplexen Viskosität frequenzabhängig für das Esterdiol und das Polyetherpolyol dargestellt.

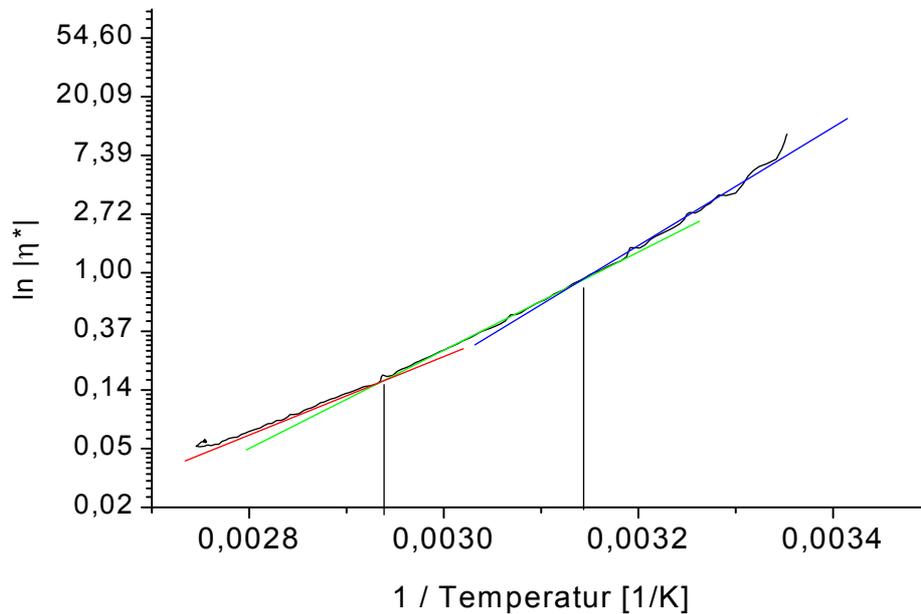


**Abbildung 22.** Abhängigkeit des Betrags der komplexen Viskosität von der Frequenz für das Esterdiol und das Polyetherpolyol

Beide Polyole zeigen eine nahezu lineare Abhängigkeit der Viskosität von der Frequenz. Es handelt sich um Newtonsche Flüssigkeiten.

Anschließend wurden die Viskositäten in Abhängigkeit von der Temperatur (gesamten Mischbereich 25°C - 90°C) für beide Substanzen untersucht. Die

Abbildung 23 zeigt die Messung der komplexen Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur für das reine Esterdiol.



**Abbildung 23.** Temperaturabhängiger Verlauf der komplexen Viskosität (Arrheniusauftragung) des reinen Esterdiols mit zwei Übergängen bei etwa 40°C und 65°C

Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur zeigt keinen linearen Verlauf. Veranschaulicht durch die drei Geraden in der Abbildung, die lediglich als optische Hilfe dienen sollen, lassen sich drei Bereiche erkennen, die der Arrheniusgleichung folgen.

$$\ln \eta = A + (\Delta E_A/RT)$$

**Gleichung 9**

$\eta$ .....Viskosität

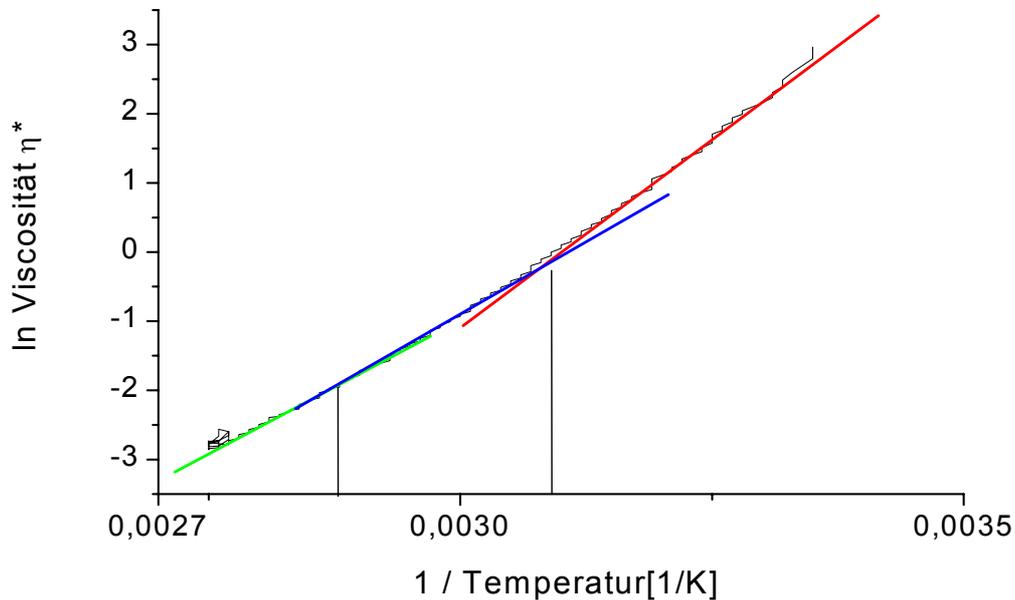
A... ..Arrheniusfaktor

$\Delta E_A$ ...Aktivierungsenergie

R.....allgemeine Gaskonstante

T.....Temperatur

In Abbildung 24 ist der Verlauf der komplexen Viskosität in Abhängigkeit der Temperatur für das reine Polyetherpolyol ersichtlich.



**Abbildung 24.** Temperaturabhängiger Verlauf der komplexen Viskosität für das reine Polyetherpolyol und die zwei Übergänge bei etwa 40°C und 65°C

Erkennbar an den drei angelegten Geraden als optisches Hilfsmittel, lassen sich auch für das reine Polyetherpolyol drei lineare Bereiche erkennen. Nach der Arrhenius-Gleichung (Gleichung 9) lassen sich für die drei linearen Bereiche jeweils die Fließaktivierungsenergien ausrechnen (Tabelle 10).

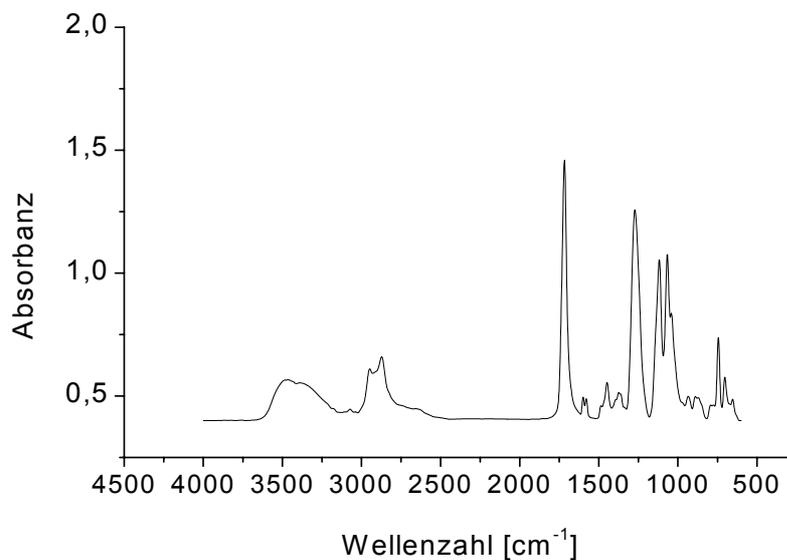
**Tabelle 10.** Fließaktivierungsenergien

	<b>Polyetherpolyol</b>	<b>Esterdiol</b>
Teil 1 (25-40°C)	114 kJ/mol	109 kJ/mol
Teil 2 (40-60°C)	81 kJ/mol	70 kJ/mol
Teil 3 (60-90°C)	62 kJ/mol	51 kJ/mol

Die Fließaktivierungsenergie sinkt mit steigender Temperatur. Bei beiden Polyolen konnten nicht lineare Veränderungen bei 40°C und 65°C ermittelt werden. Strukturelle Umwandlungen in den Polyolen können die Ursache für das nicht-lineare Verhalten sein.

#### 4.2.1.2 IR-Messungen

IR-Messungen an beiden Polyolen wurden durchgeführt, um den Fragen der temperaturabhängigen Strukturumwandlungen nachzugehen. IR-Messungen eignen sich besonders, um Wasserstoffbrückenbindungen zu untersuchen. Sowohl die Polyole als auch die hochverzweigten Polyester weisen viele OH-Gruppen auf, die untereinander in Wechselwirkung treten<sup>144</sup>.



**Abbildung 25.** IR-Übersichtsspektrum des Esterdiols

Das Spektrum des Esterdiols zeigt die Methyl- und Methylenbande (2960 and 2872  $\text{cm}^{-1}$ ) und den Aromatenring (1598 and 1578  $\text{cm}^{-1}$ ). Dominiert wird das Spektrum durch die beiden starken Banden der Estergruppe (1718  $\text{cm}^{-1}$  (C=O) und 1269  $\text{cm}^{-1}$  (C-O)). Weiterhin sind typische Etherbanden bei 1116  $\text{cm}^{-1}$  und 1066  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ /Rückgrat Streckung +  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  Streckung) sichtbar<sup>145</sup>.

Bei 25°C können im Spektrum zwei Maxima (3475  $\text{cm}^{-1}$  und 3350  $\text{cm}^{-1}$ ) der breiten OH-Bande beobachtet werden. Es ist bekannt, dass die breite OH-Bande durch verschiedenen Arten von OH-Gruppen verursacht wird. Cesteros et al.<sup>146</sup> untersuchte statistische Copolymere Poly(vinylacetat-co-vinylalkohol) unterschiedlichen Hydrolysegrades (15.5 – 99.7%). Diese Polymere besitzen neben den Estergruppen

Hydroxylgruppen, vergleichbar mit der Struktur des Esterdiols. Mehrere Arten von OH-Gruppen wurden unterschieden (von kleineren zu höheren Wellenzahlen):

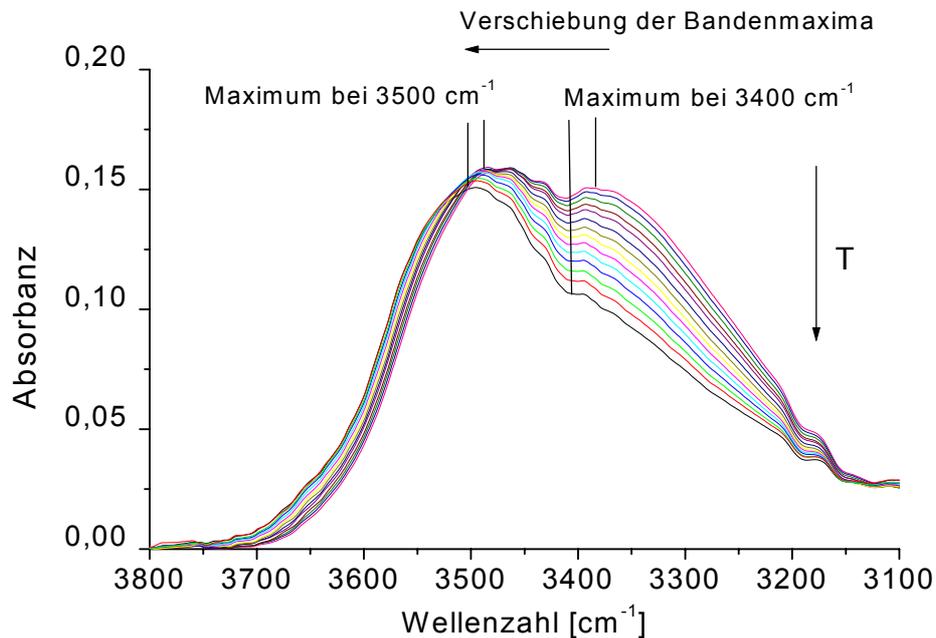
- a) OH-Gruppen, die Wechselwirkungen zu OH-Gruppen der gleichen oder einer benachbarten Kette aufweisen und damit Dimere, Trimere etc. bilden.
- b) OH-Gruppen mit Wechselwirkungen zur Carbonylgruppe der gleichen oder benachbarten Ketten
- c) Freie OH-Gruppen.

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit bezüglich der Estergruppe und den freien OH-Gruppen lässt sich schlussfolgern, dass die gleichen Arten an OH-Gruppen auch im Esterdiol vorhanden sein werden. Das Spektrum von Poly(hydroxymethacrylat) weist eine breite Bande bei  $3370\text{ cm}^{-1}$  und eine kleine Schulter bei  $3524\text{ cm}^{-1}$  auf. Das Maximum bei  $3370\text{ cm}^{-1}$  wurde assoziierten OH-Gruppen zugeordnet. Das zweite Maximum bei höheren Wellenzahlen ist kennzeichnend für freie OH-Gruppen.

Wasserstoffbrückenbindungen wurden schon in Poly- und Oligo(ethylenglykolen) mittels IR-Spektroskopie untersucht. Wieder wurden drei unterschiedliche Arten an Wasserstoffbrücken unterschieden.

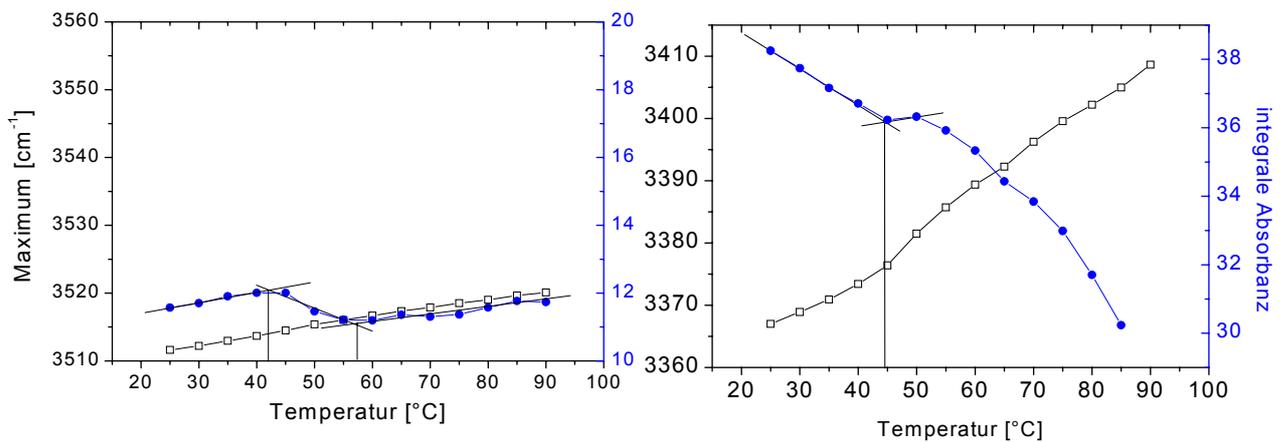
- a) Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der Kette ( $3353\text{ cm}^{-1}$ )
- b) OH-Gruppe mit Wechselwirkungen zum Sauerstoffatom der Ethergruppe ( $3475\text{ cm}^{-1}$ , in Lösung)
- c) Komplexe, die sowohl die unter a) als auch unter b) beschriebenen Strukturen aufweisen.

Das Esterdiol besteht aus Ester- und Ethereinheiten sowie OH-Endgruppen, daher treten alle oben aufgezählten Wechselwirkungen in der Verbindung auf. Durch Aufnahme von temperaturabhängigen Spektren sollten Veränderungen im Wechselwirkungsgrad der OH-Gruppen untereinander bzw. mit dem Polymerrückgrat nachgewiesen werden. Spektren im Temperaturbereich von  $25^\circ\text{C}$  bis  $90^\circ\text{C}$  (Messung alle 5 K) wurden aufgenommen, auf die unveränderliche  $\text{CH}_2$ -Bande ( $2872\text{ cm}^{-1}$ ) normiert und verglichen. Veränderungen im Spektrum wurden nur im Bereich der OH-Bande ermittelt. Abbildung 26 zeigt diesen Ausschnitt für das Esterdiol.



**Abbildung 26.** Temperaturabhängiger Verlauf der OH-Bande (im Bereich von 3100 bis 3700  $\text{cm}^{-1}$ ) des Spektrums des Esterdiols

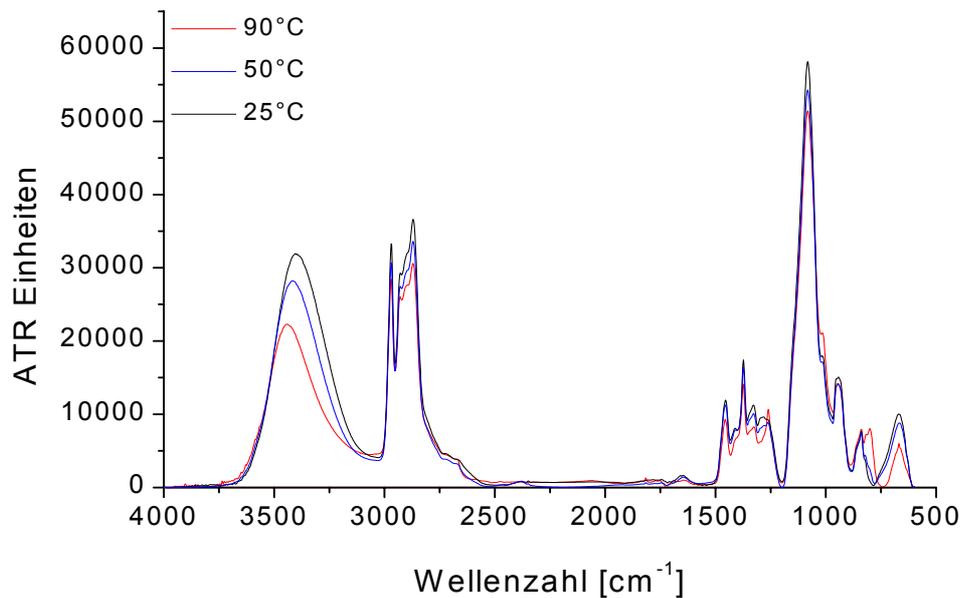
Mit steigender Temperatur kommt es zur Verschiebung des Maximums zu höheren Wellenzahlen (von 3475 zu 3505  $\text{cm}^{-1}$ ), was auf weniger assoziierte OH-Gruppen hinweist. Weiterhin nimmt die Intensität ab. Zur besseren Auswertung wurde ein Kurvenfit (Software „Opus“ Version 3.0 der Firma Bruker) durchgeführt. Zwei sich überlagernde Banden wurden ermittelt. Die Veränderung der beiden Peakmaxima und der integralen Absorbanz sind in Abbildung 27 zusammengefasst.



**Abbildung 27.** Temperaturabhängige Veränderungen der Maxima (schwarz) und der integralen Absorbanz (blau) für die beiden gefitteten Banden der Spektren der Abbildung 26

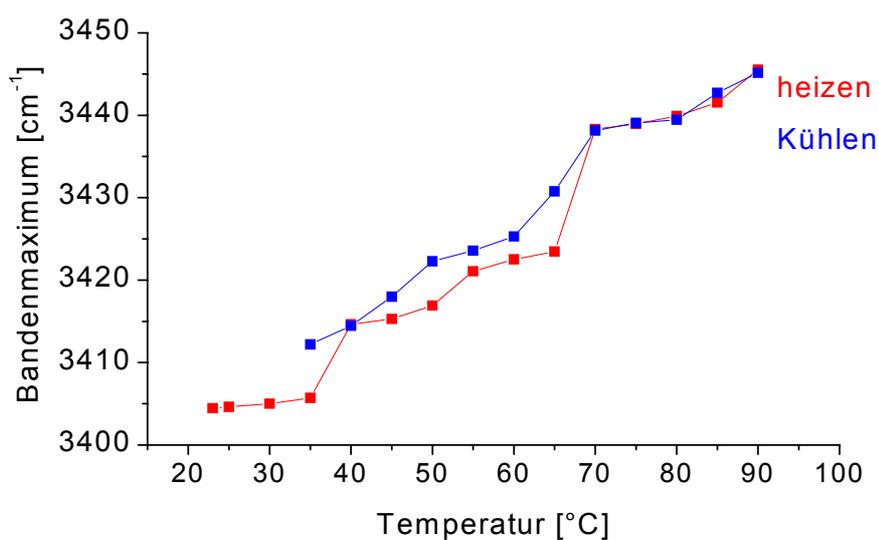
Die Bande bei höheren Wellenzahlen (um  $3500\text{ cm}^{-1}$ ) lässt sich freien OH-Gruppen bzw. denen mit schwachen Wechselwirkungen zu den Ether- bzw. Estergruppen zuordnen. Die temperaturabhängige Veränderung des Bandenmaximums ist sehr gering, was auf eine gewisse Stabilität der Struktur schließen lässt. Unterstützt wird diese Annahme dadurch, dass sowohl die Ether- als auch die Esterbande keine temperaturabhängige Veränderung zeigen. Die Bande bei kleineren Wellenzahlen (um  $3400\text{ cm}^{-1}$ ) kennzeichnet OH-Gruppen, die inter- bzw. intramolekular gebunden sind und damit starken Veränderungen in Abhängigkeit von der Temperatur unterliegen. Mit steigender Temperatur sinkt der Absorptionskoeffizient, d.h. weniger OH-Gruppen zeigen inter- oder intramolekulare Bindungen. Gleichzeitig steigt der Absorptionskoeffizient der freien OH-Gruppen an. In beiden Fällen wird eine deutlicher Veränderung bei rund  $40^\circ\text{C}$  und für die Bande bei größerer Wellenzahl zusätzlich bei rund  $60^\circ\text{C}$  ersichtlich.

Analoge Untersuchungen wurden auch am Polyetherpolyol durchgeführt. Die Abbildung 28 zeigt ein Übersichtsspektrum des Polyetherpolyols und dessen Veränderung in Abhängigkeit von der Temperatur.



**Abbildung 28.** IR-Übersichtsspektrum des Polyetherpolyols bei 25°C (schwarz), 50°C (blau) und 90°C (rot)

Die temperaturabhängigen Veränderungen beschränken sich auch beim Polyetherpolyol auf den OH-Gruppenbereich. Die breite Bande bei 3400 cm<sup>-1</sup> kann eindeutig OH-Gruppen zugeordnet werden<sup>147</sup>. Die Verschiebung des Maximums mit der Temperatur ist in Abbildung 29 graphisch dargestellt.



**Abbildung 29.** Temperaturabhängige Verschiebung des OH-Bandenmaximums für das Polyetherpolyol

Eine Temperaturerhöhung bewirkt auch hier eine Verschiebung des Bandenmaximums zu höheren Wellenzahlen, also in OH-Gruppen mit weniger Wechselwirkungen untereinander. Der sonst lineare Verlauf wird bei rund 40°C und 65°C unterbrochen – analog zum Esterdiol.

Soweit werden die verschiedenen Arten von Wasserstoffbrückenbindungen temperaturabhängig in beiden Polyolen in zwei Stufen gebrochen. Diese Art der Strukturumwandlung korreliert mit dem nicht-linearen Verlauf des Logarithmus der Viskosität von der Temperatur (siehe Kapitel 4.2.1.1)

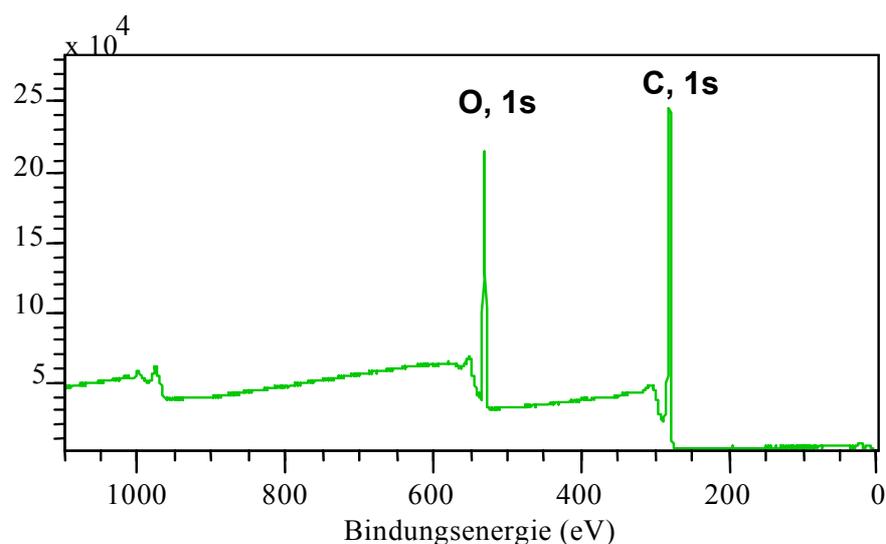
#### 4.2.2 Charakterisierung der Abmischungen

Die Abmischungen wurden durch Vermischen des festen hochverzweigten Polyesters mit den flüssigen Polyolen bei 25°C hergestellt. Zur Beschleunigung des Mischprozesses wurden Abmischungen auch bei 90°C, einer Temperatur, bei der die eingesetzten Polyole thermisch stabil sind, hergestellt. Von sämtlichen synthetisierten hochverzweigten Polyestern wurden Mischungen mit dem Polyetherpolyol und dem Esterdiol hergestellt, so dass visuell klare Mischungen entstanden, d.h. die hochverzweigten Polyester lösten sich in den Polyolen. Die hochverzweigten Polyester ließen sich von 1 ma% bis maximal 20 ma% in das Esterdiol zu klaren Mischungen einmischen. Prozentual höhere Zusätze waren nicht möglich. Durch die Unverträglichkeit von Estern und Ethern<sup>148</sup> ließen sich dem Polyetherpolyol nur geringe Mengen (1 ma% bis maximal 10 ma%) des hochverzweigten Polyesters zusetzen. Eine bessere Verträglichkeit wurde auch nicht durch die Kernmoleküle Polyethylen- bzw. Polypropylenglykol im hochverzweigten Polyester erreicht. Zur Charakterisierung der Abmischungen wurden Glasübergangstemperaturen mittels DSC und DMA bestimmt, rheologische Messungen, IR-Spektren, AFM- und SAXS-Messungen sowie Messungen der Oberflächenspannung durchgeführt. In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse zu den verschiedenen Messungen vorgestellt und bewertet. Das Verhalten der Mischungen wird im Zusammenhang im Kapitel 4.2.3 auf Seite 90 diskutiert.

Die resultierenden Mischungseigenschaften waren nicht abhängig von der Mischzeit. Unabhängig von der Mischzeit waren die Blendeigenschaften wie z.B. Viskosität und Glasübergangstemperatur reproduzierbar.

Mittels XPS-Untersuchungen wurde die Reinheit der Mischungen überprüft, da geringste Verunreinigungen wie z.B. Silikonverbindungen Einfluss auf die Oberflächenspannung der Mischungen haben können<sup>149,150</sup>. Silikonverbindungen kommen im Laboralltag als Schierfette oder -öle vor, wodurch die Gefahr der Verunreinigung besteht. Abbildung 30 zeigt ein XPS-Spektrum einer Abmischung (Esterdiol + 1 ma% **P2-C5<sub>15</sub>** (AZ 99)). Neben den Signalen für Sauerstoff und Kohlenstoff konnten keine weiteren Atome nachgewiesen werden.

Die Zusammensetzung der Oberfläche wurde mit 77.0 % Kohlenstoff und 22.7 % Wasserstoff ermittelt. Die Zusammensetzung entspricht in guter Übereinstimmung der Zusammensetzung des hochverzweigten Polyesters **P2-C5<sub>15</sub>** (Zusammensetzung: 76.1 % Kohlenstoff, 23.6 % Sauerstoff). Die Zusammensetzung des Esterdiols unterscheidet sich deutlich mit 56.7 % Kohlenstoff und 37.8 % Sauerstoff. Damit konnte indirekt nachgewiesen werden, dass sich der modifizierte hochverzweigte Polyester an der Oberfläche der Abmischung befindet.



**Abbildung 30.** XPS-Spektrum der Probe Esterdiol + 1 ma% **P2-C5<sub>15</sub>** (AZ 99)

#### 4.2.2.1 Bestimmung der Glasübergangstemperatur

Rein visuell waren die hochverzweigten Polyester bis zu einer Grenze, die von der chemischen Struktur der hochverzweigten Polyester abhängig ist, in den Polyolen löslich. Sind beide Komponenten auf molekularer Ebene mischbar, besitzt das Blend nur eine Glasübergangstemperatur, die sich in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ändert und zwischen den beiden ursprünglichen Glasübergangstemperaturen liegt. Bedingung dafür ist, dass die Glasübergangstemperaturen der Ausgangskomponenten sich deutlich unterscheiden und die Mischung beide Komponenten in ausreichender Menge enthält. Nicht mischbare Blends weisen beide Glasübergangstemperaturen der beiden Einzelkomponenten auf. Ein Modell zur Berechnung der Glasübergangstemperaturen von Blendsystemen stellt die Fox-Gleichung<sup>151</sup> dar.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}}$$

**Gleichung 10**

w1 ..... ma % von Polymer 1

w2..... .ma % von Polymer 2

Tg1.....Glasübergangstemperatur des Polymers 1

Tg2.....Glasübergangstemperatur des Polymers 2

Am folgenden Beispiel sollen die typischen thermischen Eigenschaften der Mischungen mit den hochverzweigten Polyestern veranschaulicht und detailliert diskutiert werden.

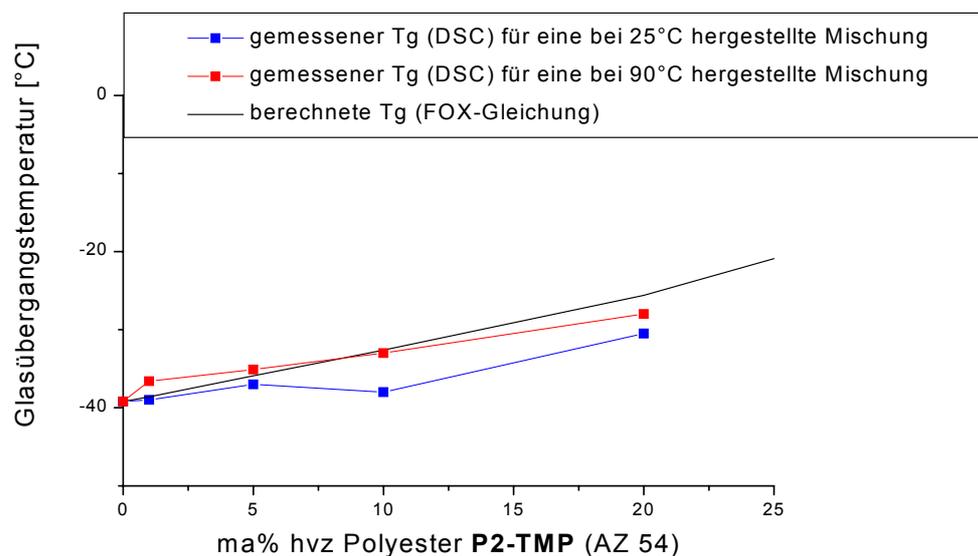
Tabelle 11 fasst die Ergebnisse der Bestimmung der Glasübergangstemperaturen mittels DSC für Abmischungen mit dem hochverzweigten Polyester **P2-TMP** (AZ 54, Mn = 1300 g/mol, Mw = 2700 g/mol) und dem Esterdiol zusammen. Zur Bestätigung der Tendenzen aus den DSC-Messungen wurden DMA-Messungen für die Bestimmung der Glasübergangstemperatur durchgeführt. Weiterhin wurden unter Verwendung der Fox-Gleichung theoretische Glasübergangstemperaturen

berechnet, wobei die Glasübergangstemperaturen der reinen Verbindungen aus der DSC-Messung verwendet wurden.

**Tabelle 11.** Glasübergangstemperaturen von Mischungen des Esterdiols und **P2-TMP**

Mischung	Tg (DSC) [°C]	Tg (DMA) [°C]	berechnete Tg (nach FOX) [°C]
<b>P2-TMP (AZ 54)</b>	50		
Esterdiol	-39	-25	
+ 1 ma% <b>P2-TMP</b> 25°C	-39	-27	
+ 1 ma% <b>P2-TMP</b> 90°C	-37	-25	-39
+ 5 ma% <b>P2-TMP</b> 25°C	-37	-23	
+ 5 ma% <b>P2-TMP</b> 90°C	-35	-23	-36
+ 10 ma% <b>P2-TMP</b> 25°C	-38	-22	
+ 10 ma% <b>P2-TMP</b> 90°C	-33	-18	-33
+ 20 ma% <b>P2-TMP</b> 25°C	-31	-16	
+ 20 ma% <b>P2-TMP</b> 90°C	-28	-14	-26

In **Abbildung 31** sind die in der Tabelle 11 aufgeführten Werte graphisch dargestellt.



**Abbildung 31.** Vergleich der Glasübergangstemperaturen der bei 25°C hergestellten Mischung (blau) und der bei 90°C hergestellten Mischung (rot) mit den aus der Fox-Gleichung berechneten (schwarz)

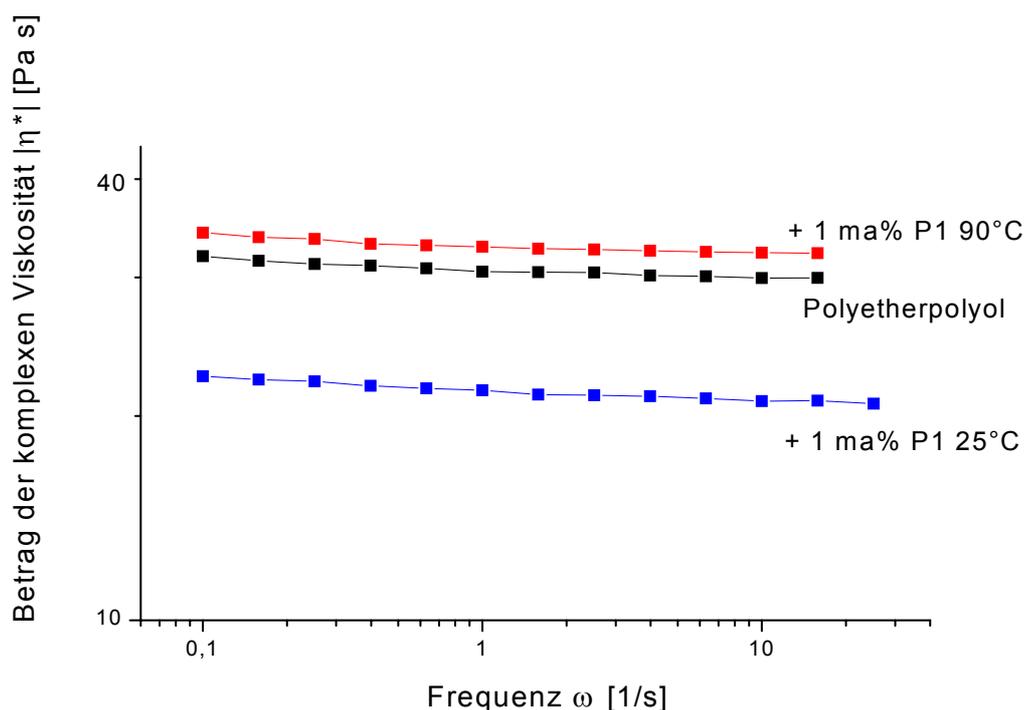
Mittels DSC- und DMA-Messungen wurde für alle Abmischungen jeweils nur eine Glasübergangstemperatur gemessen, d.h. beide Komponenten sind im betrachteten Mischungsbereich auf molekularer Ebene mischbar. Weiterhin steigt die Glasübergangstemperatur mit erhöhtem Zusatz an hochverzweigtem Polyester an. Die berechneten Glasübergangstemperaturen sind in guter Übereinstimmung mit den gemessenen DSC-Werten für die bei 90°C hergestellten Abmischungen. Auffällig sind die unterschiedlichen gemessenen Glasübergangstemperaturen in Abhängigkeit der Mischungstemperatur der Abmischungen. Für das System (Poly(2,6-dimethylphenyloxid)) PPO/PS und PPO/PMS (Poly(styrol-co- $\alpha$ -methylstyren)) wurden Unterschiede der Glasübergangstemperatur im Zusammenhang mit vorausgegangener Temperung diskutiert<sup>152</sup>. Die gemessenen Glasübergangstemperaturen für die beiden Ausgangsverbindungen (Esterdiol und hochverzweigter Polyester **P2-TMP**) bleiben auch nach der Temperung konstant. Lediglich das Verhalten der Abmischung, also beider Substanzen im Zusammenspiel, verändert sich durch eine erhöhte Mischungstemperatur.

Die Glasübergangstemperaturen aller Mischungen wurden bestimmt. Die Werte sind im Anhang (Kapitel 8.1) der Arbeit aufgelistet. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass bei allen Mischungen mit dem Polyetherpolyol und dem Esterdiol nur eine Glasübergangstemperatur gemessen werden konnte. Aufgrund der genannten Einschränkungen ist das ein Hinweis, dass die strukturell unterschiedlichen hochverzweigten Polyester auf molekularer Ebene mit dem Polyether- und dem Esterdiol im untersuchten Mischungs- und Temperaturbereich mischbar sind. In einigen Abmischungen ist jedoch nur 1 ma% des hochverzweigten Polyesters enthalten, wodurch eine zuverlässige Aussage zur Mischbarkeit erschwert wird.

#### 4.2.2.2 Rheologische Untersuchungen

Die komplexen Viskositäten  $\eta^*$  der Abmischungen wurden bei 25°C im Couette-System frequenzabhängig gemessen.

**Abmischungen mit dem Polyetherpolyol.** Abbildung 32 veranschaulicht ein typisches Ergebnis. Das Viskositätsverhalten wird vom Polyetherpolyol bestimmt. Die komplexe Viskosität zeigt nahezu keine Abhängigkeit der Frequenz (Newtonsches Verhalten). Bedingt durch die geringe Löslichkeit konnte nur 1 ma% des hochverzweigten Polyesters **P1** (AZ 44,  $M_n = 4400$  g/mol,  $M_w = 14400$  g/mol) dem Polyetherpolyol beigemischt werden. Erfolgte die Mischung bei 25°C, war die Viskosität der Abmischung im Vergleich zum Ausgangspolyetherpolyol deutlich erniedrigt. Eine Mischung bei 90°C führte hingegen zu einer Erhöhung der Viskosität.



**Abbildung 32.** Viskositäten der Abmischungen (Polyetherpolyol + 1 % **P1** bei 25°C bzw.- bei 90°C) im Vergleich zum Ausgangspolyetherpolyol

In Tabelle 12 sind die Veränderungen der Viskositäten durch Zusatz der hochverzweigten Polyester bei einer Frequenz von  $\omega = 1 \text{ s}^{-1}$  in Prozent bezogen auf das Polyetherpolyol angegeben.

**Tabelle 12.** Viskositätsunterschiede der Abmischungen mit dem Polyetherpolyol bei verschiedenen Mischungstemperaturen in Bezug auf das reine Polyetherpolyol

Mischungstemperatur	25°C (in %)	90°C (in %)
<b>P1</b>		
AZ 44 1 ma%	- 37	- 6.8
<b>P1-PEG2000</b>		
AZ 55 1 ma%	- 24	- 16
<b>P1-PEG 400</b>		
AZ 73 1 ma%		- 6.5
<b>P1-TMP</b>		
AZ 43 1 ma%	- 19	- 4.8
<b>P1-Dipenta</b>		
AZ 127 1 ma%		+ 5.2
<b>P2</b>		
AZ 21 1 ma%	-2.9	
<b>P2-TMP</b>		
AZ 54 1 ma%	- 4.5	- 1.6
<b>P2-Penta</b>		
AZ 128 1 ma%	+ 5.5	+ 15
5 ma%		+ 76
<b>P2-Dipenta</b>		
AZ 129 1 ma%	+ 6.5	+ 45
10 ma%	+ 144	+ 212
<b>modifizierte hochverzweigte Polyester</b>		
<b>P2-C<sub>251</sub></b>		
AZ 97 1 %	- 58	- 36
<b>P2-C<sub>515</sub></b>		
AZ 99 1 %		+ 4.5
<b>P2-TMP-C<sub>229</sub></b>		
AZ 103 1 %	-4.8	+4.7

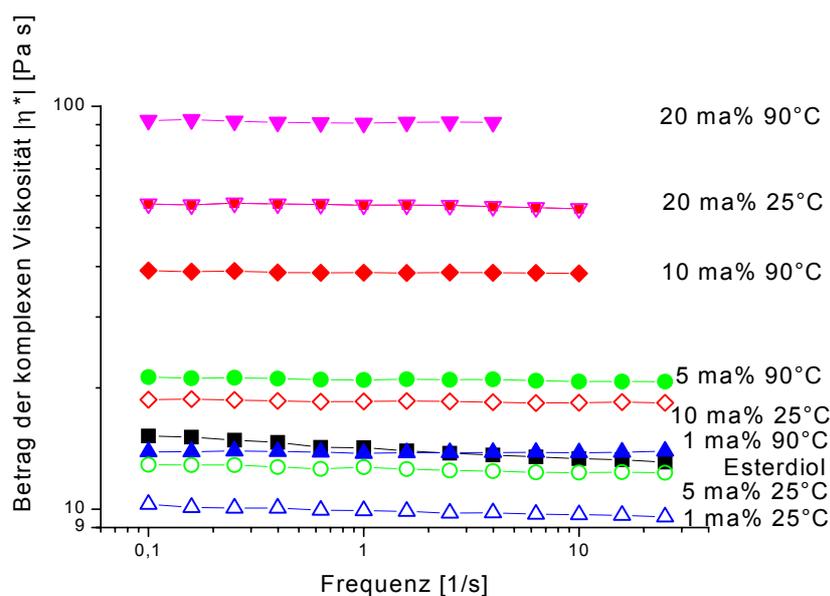
+ Anstieg

- Absenkung

Die Menge des Zusatzes an hochverzweigtem Polyester wird durch seine Löslichkeit im Polyetherpolyol begrenzt. Unabhängig von der Mischungstemperatur konnte eine Absenkung der Viskosität der Mischung im Vergleich zum Ausgangspolyetherpolyol ermittelt werden, wenn der hochverzweigte Polyester kein Kernmolekül oder eins mit einer Funktionalität kleiner gleich 3 (hellgrau unterlegt) besitzt. Hochverzweigte Polyester mit einem Kernmolekül der Funktionalität 4 bzw. 6 führten zu einer Erhöhung der Viskosität. In beiden Fällen liegt die Viskosität der bei 25°C hergestellten Mischungen unterhalb der bei 90°C hergestellten Abmischung. Molmasseneffekte können dabei ausgeschlossen werden, da die Molmassen der hochverzweigten Polyester in vergleichbaren Bereichen liegen (siehe Tabelle 2, Tabelle 3 und Tabelle 6).

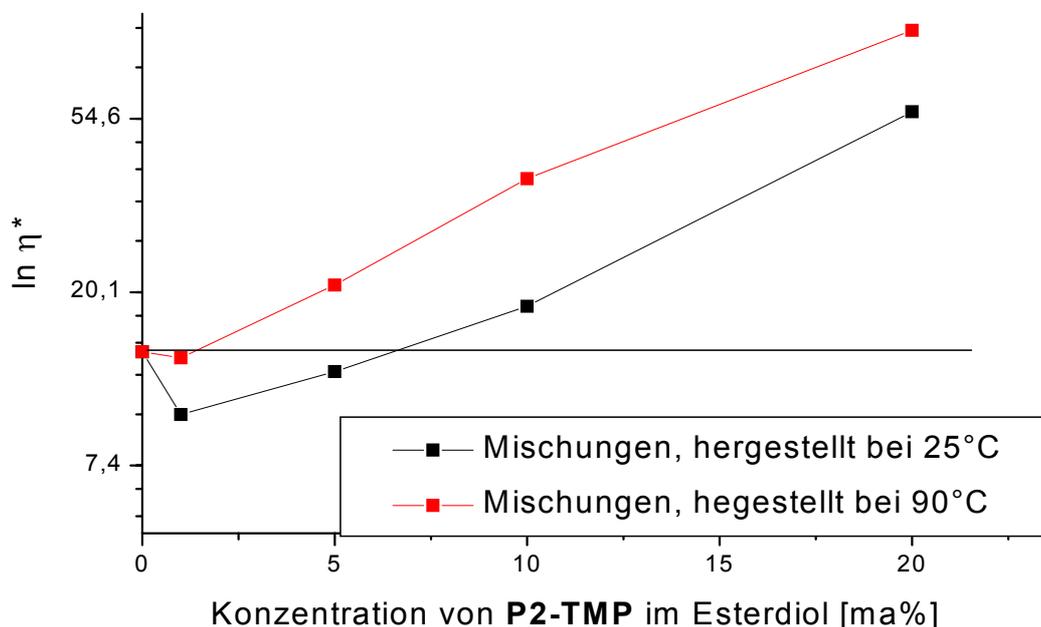
Für die Auswirkungen der modifizierten hochverzweigten Polyester auf die Viskosität der Gesamtmischung konnte keine Systematik gefunden werden.

**Abmischungen mit dem Esterdiol.** Analog zu den vorangegangenen Untersuchungen wurden Abmischungen mit dem Esterdiol untersucht. Abbildung 33 veranschaulicht den typischen Viskositätsverlauf. Hierfür wurde **P2-TMP** ( $M_n = 1300$  g/mol,  $M_w = 2700$  g/mol) in unterschiedlichen Konzentrationen (1-20 ma%) mit dem Esterdiol bei 25°C bzw. 90°C gemischt.



**Abbildung 33.** Viskositäten der Blends (gemischt bei 25°C bzw. 90°C) im Vergleich zum Ausgangsesterdiol (schwarz)

Die komplexe Viskosität nimmt mit steigender Konzentration des hochverzweigten Polyesters zu. Das rheologische Verhalten wird dominiert vom Esterdiol und zeigt Newtonsches Verhalten. Unterschiede in den komplexen Viskositäten zwischen Abmischungen gleicher Konzentration an hochverzweigtem Polyester, aber unterschiedlichen Mischungstemperaturen, konnten auch hier nachgewiesen werden. Blends, gemischt bei 25°C, weisen eine kleinere komplexe Viskosität auf als Abmischungen, die bei 90°C hergestellt wurden. Ein Zusatz von 1 bzw. 5 ma% (Mischtemperatur 25°C) verringert die Viskosität im Vergleich zum Ausgangsesterdiol, alle anderen Blends weisen eine erhöhte Viskosität auf. Abbildung 34 zeigt die Abhängigkeit der komplexen Viskosität von der Konzentration des hochverzweigten Polyesters **P2-TMP** unterschieden nach den Mischungstemperaturen des Blends.



**Abbildung 34.** Abhängigkeit des Logarithmus der komplexen Viskosität von der Konzentration des hochverzweigten Polyesters **P2-TMP** im Esterdiol für die Abmischungen bei unterschiedlichen Mischungstemperaturen

Die Martin-Gleichung<sup>153</sup> beschreibt die lineare Abhängigkeit des Logarithmus der Viskosität von der Konzentration eines Stoffes in Lösung.

$$\ln \eta_{\text{red}} = \ln [\eta] + k_M [\eta] c$$

**Gleichung 11**

$\eta$ ...Viskosität

$c$ ... Konzentration

$k_M$ ...Steigungskonstante

Der ursprünglich für lineare Polymersysteme gefundene Zusammenhang (der Anstieg des Logarithmus der Lösungsviskosität mit der Konzentration) konnte für perfekte Dendrimere bestätigt werden (z.B. PAMAM (Polyamidoamindendrimer) in Ethylendiamin<sup>154</sup>). Dieser Zusammenhang gilt auch für Blends, in denen ein Polymer in einer Polymermatrix homogen gelöst ist.

Unabhängig von der Mischungstemperatur konnte in unseren Experimenten ein lineares Verhalten ab einer Konzentration von 1 ma% für das System **P2-TMP** / Esterdiol nachgewiesen werden. Allerdings kommt es zunächst zu einer Absenkung der Viskosität, bevor die Viskosität linear mit der Konzentration ansteigt.

In der Tabelle 13 Tabelle 14 und sind die Veränderungen der komplexen Viskosität (Prozentangabe in Bezug auf das Esterdiol bei einer Frequenz von  $\omega = 1 \text{ s}^{-1}$ ) in Abhängigkeit von Menge und Art des Zusatzes bzw. der Mischungstemperatur und die dazugehörige Glasübergangstemperatur dargestellt. Zur Erklärung der Ergebnisse der Absenkung der Viskosität und der Art des Abmischung werden die Glasübergangstemperaturen herangezogen.

**Tabelle 13.** Viskositätsveränderung der Abmischungen mit dem Esterdiol bei einer Frequenz von  $\omega = 1 \text{ s}^{-1}$  und deren Glasübergangstemperaturen

Tg (Esterdiol) – 39°C

Mischungstemperatur	25°C (%)	Tg (°C) <sup>1)</sup>	90°C (%)	Tg (°C) <sup>1)</sup>
<b>P1</b>				
AZ 44 1 ma%	Nicht mischbar		- 3.7	- 43
<b>P1-PEG 400</b>				
AZ 73 1 ma%	Nicht mischbar		+ 1.4	- 37
<b>P1-PEG2000</b>				
AZ 55 1 ma%	- 27	- 44	- 0.7	- 38
<b>P1-TMP</b>				
AZ 43 1 ma%	- 2.2	- 40	- 1.5	- 40
<b>P1-Dipenta</b>				
AZ 127 1 ma%	- 2.2	- 41	+ 3.1	- 37
5 ma%	+ 3.7	- 38		
<b>P2</b>				
AZ 21 1 ma%	+ 8.0	- 39	+ 15	- 37
5 ma%	+ 82	- 37	+ 97	- 38
10 ma%	+ 261	- 38	+ 301	- 38
<b>P2-TMP</b>				
AZ 54 1 ma%	- 4.3	- 41	- 0.4	- 37
5 ma%	- 1.5	- 38	+ 6.7	- 35
10 ma%	+ 4.3	- 38	+ 24	- 30
20 ma%	+ 43	- 28	+ 77	- 26
<b>P2-Penta</b>				
AZ 128 1 ma%	+ 0.6	- 37	+ 3.2	- 37
5 ma%	+ 2.5	- 38	+ 15	- 35
10 ma%	+ 19	- 35	+ 34	- 30
20 ma%	+ 79	- 29	+ 147	- 26
<b>P2-Dipenta</b>				
AZ 129 1 ma %	- 0.6	- 41	+ 3.4	- 38
10 ma%			+ 144	- 35

+ Anstieg

- Absenkung

1) DSC-Messung

Durch Zusatz einiger hochverzweigter Polyester zum Esterdiol konnte die Viskosität in einigen Fällen erniedrigt werden, in vielen Fällen wurde sie jedoch erhöht. Die Glasübergangstemperatur des Esterdiols liegt bei  $-39^{\circ}\text{C}$  (Bestimmung mittels DSC). Alle hochverzweigten Polyester weisen höhere Glasübergangstemperaturen im Vergleich zur Glasübergangstemperatur des Esterdiols auf. Daher sollte die Glasübergangstemperatur der Mischungen mit den hochverzweigten Polyestern eine Glasübergangstemperatur größer als  $-39^{\circ}\text{C}$  aufweisen. Bleibt die Glasübergangstemperatur der Abmischung unverändert bei  $-39^{\circ}\text{C}$  oder wird noch erniedrigt durch den Zusatz des hochverzweigten Polyesters, ist die resultierende komplexe Viskosität geringer als die Viskosität des Ausgangsesterdiols. Steigt die Glasübergangstemperatur an, so liegt auch die Viskosität oberhalb der Viskosität des Ausgangsesterdiols. Drei Ausnahmen sind rot gekennzeichnet wobei die Abweichungen im Rahmen des Messfehlers liegen. Molmasseneffekte sind ausgeschlossen, da die Molmassen der hochverzweigten Polyester vergleichbar sind (siehe Tabelle 2, Tabelle 3 und Tabelle 6).

**Tabelle 14.** Viskositätsveränderung der Abmischungen mit dem Esterdiol und den modifizierten hochverzweigten Polyestern bei einer Frequenz von  $\omega = 1 \text{ s}^{-1}$  und deren Glasübergangstemperaturen, Tg (Esterdiol)  $-39^{\circ}\text{C}$

Mischungstemperatur	25°C (%)	Tg (°C) DSC	90°C (%)	Tg (°C) DSC
<b>P2-C2<sub>88</sub></b> AZ 96 1 %	nicht mischbar		+ 4.6	- 28
<b>P2-C2<sub>51</sub></b> AZ 97 1 %	nicht mischbar		+ 21	- 36
<b>P2-C5<sub>15</sub></b> AZ 99 1 %	nicht mischbar		+ 4.8	-36
<b>P2-CF<sub>65</sub></b> AZ 151 4.84 %	+ 192	- 39	+207	- 39
<b>P2-TMP-C2<sub>29</sub></b> AZ 103 1 %	+ 2.6	- 42	+ 10	- 39
<b>P2-TMP-C5<sub>6</sub></b> AZ 104 1 %	- 33	- 35	+ 9.1	-30

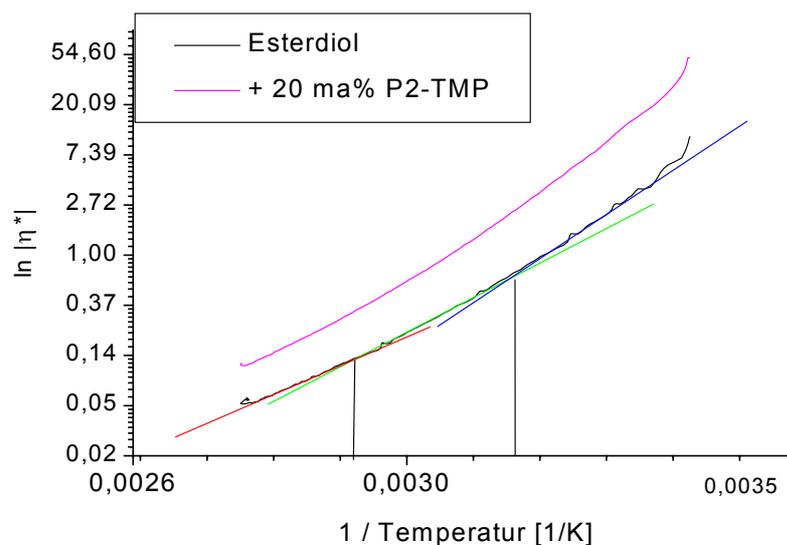
+ Anstieg

- Absenkung

Auch hier ließ sich für die Auswirkungen der modifizierten hochverzweigten Polyester auf die Viskosität der Abmischungen mit dem Esterdiol kein Zusammenhang beobachten.

**Temperaturabhängige Messung.** In Analogie zu den Untersuchungen mit dem reinen Esterdiol (siehe Kapitel 4.2.1.1) wurde die Viskosität des Blends Esterdiol + 20 ma% **P2-TMP** temperaturabhängig über den gesamten Temperaturbereich des Mischens (25°C bis 90°C) untersucht.

Die Abbildung 35 zeigt die Messung der komplexen Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur für das bereits diskutierte Blend Esterdiol + 20 ma% **P2-TMP** (AZ 54) und dazu im Vergleich die des reinen Esterdiols (Vergleich mit Abbildung 23).



**Abbildung 35.** Temperaturabhängiger Verlauf der komplexen Viskosität (Arrheniusauftragung) des Blends Esterdiol + 20 ma% **P2-TMP** und das reine Esterdiol mit zwei Übergängen bei etwa 40°C und 65°C

Die prinzipiellen Kurvenverläufe für das Blend und das reine Esterdiol sind identisch. Durch den Zusatz von 20 ma% des hochverzweigten Polyesters wird lediglich der Betrag der Viskosität verändert, aber nicht deren temperaturabhängiger Verlauf. Die Strukturumwandlungen im Esterdiol, das Aufbrechen von Wasserstoffbrückenbindungen, dominiert auch das Verhalten des Blends. Durch das

stufenweise Aufbrechen der Wasserstoffbrückenbindungen im Blend können sich stärkere Wechselwirkungen zwischen dem Esterdiol und dem hochverzweigten Polyester ergeben, wodurch die Viskosität abhängig von der Mischtemperatur des Blends ist und nach Aufbrechen der Wasserstoffbrücken im Esterdiol (Mischungstemperatur 90°C) erhöht wird.

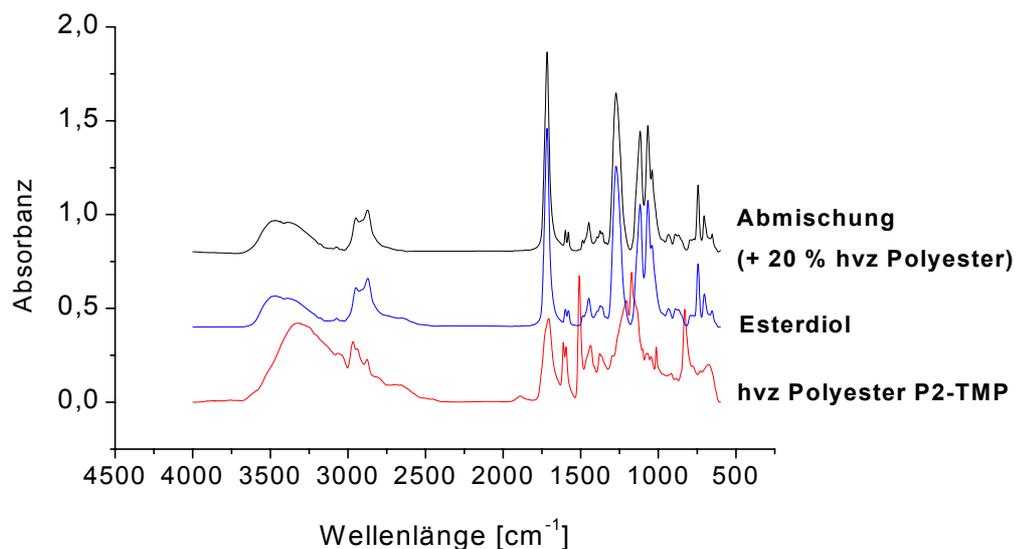
#### 4.2.2.3 Umesterungsreaktionen

Eine mögliche Ursache für das Ansteigen der Viskosität bei einer erhöhten Mischtemperatur könnten Umesterungsreaktionen sein, die u.a. zum Molmassenaufbau führen und damit zu einer höheren Viskosität. Bei einer Temperatur von 90°C sind Umesterungsreaktionen aus kinetischen Gründen eher unwahrscheinlich<sup>143</sup>, dennoch wurden die Abmischungen mittels GPC und NMR-Spektroskopie hinsichtlich Umesterungen untersucht.

Die Abmischungen wurden 7 Tage bei 90°C in einem Trockenschrank gelagert. Danach wurden die GPC-Kurven mit den vor der Lagerung erhaltenen GPC-Kurven verglichen. Ein deutlicher Molmassenaufbau sollte in Veränderungen der GPC-Daten ersichtlich werden. Zusätzlich wurde die Abmischung Esterdiol + 20 ma% **P2-TMP** NMR-spektroskopisch untersucht. In beiden Analysemethoden waren die Ergebnisse vor und nach der Lagerung bei 90°C identisch, womit eine Umesterungsreaktion im Rahmen der Fehlergrenze beider Methoden ausgeschlossen werden kann.

#### 4.2.2.4 IR-Untersuchungen

Die Strukturumwandlungen im Blend wurden durch temperaturabhängige IR-Messungen für die Abmischung Esterdiol + 20 ma% **P2-TMP** in Analogie zu den rheologischen Untersuchungen der reinen Polyole (siehe Kapitel 4.2.1.1) überprüft. Das IR-Spektrum der Abmischung wird dominiert vom Matrixpolyol.



**Abbildung 36.** Vergleich der IR-Spektren des hochverzweigten Polyesters **P2-TMP** (rot), des Esterdiols (blau) und der Abmischung bestehend aus Esterdiol und 20 ma% **P2-TMP** (schwarz)

Der hochverzweigte Polyester P2-TMP zeigt im Vergleich zum Esterdiol bzw. zur Abmischung mit dem Esterdiol das Maximum der OH-Bande bei der geringsten Wellenzahl. Kleinere Wellenzahlen deuten auf OH-Gruppen mit starken Wechselwirkungen untereinander hin. Bedingt durch die vielen OH-Endgruppen des hochverzweigten Polyesters wird eine Art Netzwerk mit starken Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet.

Die Aufnahme von temperaturabhängigen IR-Spektren der Abmischung (Esterdiol + 20 ma% **P2-TMP**) und anschließender Auswertung analog zur Vorgehensweise bei

der Auswertung der Spektren erbrachte das gleiche Ergebnis: Bei 40°C und 65°C wurden das stufenweise Aufbrechen der Wasserstoffbrückenbindungen beobachtet.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der rheologischen Messungen wurde beobachtet, dass die Abmischungen dominiert werden von den Matrixpolyolen, die bei 40°C und bei 65°C ein stufenweises Lockern der Wasserstoffbrückenbindungen zeigen. Durch die gelockerten Wechselwirkungen im Polyol entstehen stärkere Wechselwirkungen zu dem eingemischten hochverzweigten Polyester, wodurch die unterschiedlichen Viskositäten in Abhängigkeit der Mischtemperatur hervorgerufen werden.

#### 4.2.2.5 AFM-Aufnahmen

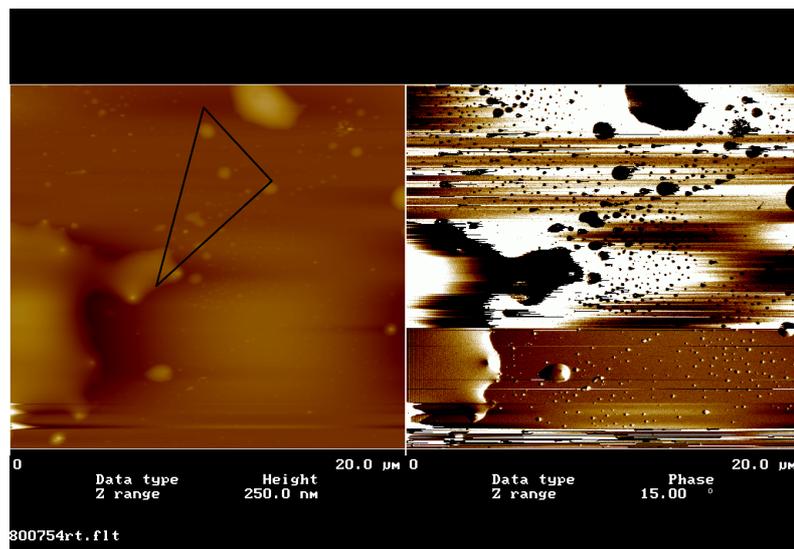
Die Veränderungen in der Polymermischung in Abhängigkeit der Temperatur galt es makroskopisch zu untersuchen.

Phasenunterschiede können durch die Aufnahme von AFM-Bildern im Phasen Modus oder Tapping Mode (kurzer vertikaler Kontakt zwischen Spitze und Oberfläche, wobei keine lateralen Kräfte auf die untersuchte Probe ausübt werden) verdeutlicht werden<sup>155</sup>. Dabei schwingt der Federbalken mit einer festen Amplitude über der Oberfläche der zu untersuchenden Substanz. Wird die zu untersuchende Substanz berührt, verringert sich die Amplitude. Durch Auswertung der Unterschiede entsteht ein Bild über die Oberflächentopographie mit Phasengrenzen.

Als Modell wurde die Abmischung Esterdiol + 20 ma% **P2-TMP** (AZ 54) ausgewählt, da aufgrund der guten Mischbarkeit des hochverzweigten Polyesters 20 ma% in das Esterdiol eingemischt werden konnte. Die Auflösung des AFM reicht nicht aus, um Veränderungen auf molekularer Ebene zu veranschaulichen, dennoch war es Ziel, Veränderungen im Phasen- oder Härtegrad in Abhängigkeit von der Temperatur makroskopisch zu beobachten. Bedingt durch die große Oberflächenspannung des Polyols gelang es nicht, einen geschlossenen Film auf einen Si-Wafer herzustellen. Flüssigkeitsinseln bildeten sich aus. Die Untersuchung von Flüssigkeiten mittels AFM ist schwierig, da die Messspitze in Kontakt mit der Flüssigkeit kommt und damit

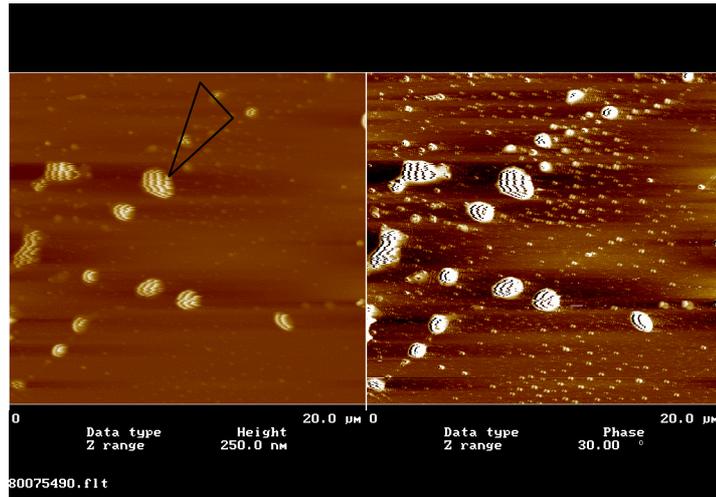
verunreinigt wird. Die Einstellung der Bewegungen der Spitze ist ebenfalls schwierig. Dennoch konnten flüssige hochverzweigte Polymere<sup>156</sup> bzw. flüssige Carbonsilane<sup>157</sup> bei 25°C untersucht werden.

Abbildung 37 zeigt die AFM-Aufnahme der Polymermischung bei 25°C. Auf der linken Seite ist die Oberflächentopographie dargestellt. Die Aufnahme­richtung ist von oben nach unten. Kleinere und größere Flüssigkeitsinseln der gesamten Abmischung sind auf der Siliziumoberfläche erkennbar. Auf der rechten Seite ist die gewonnenen Phaseninformationen ersichtlich. Die Flüssigkeitsinseln (Lage ersichtlich aus dem linken Bild) sind dunkel dargestellt, d.h. sie sind weicher. Im unteren Teil des Bildes wird die Information umgekehrt, da die Messspitze mit Substanz verunreinigt wurde.



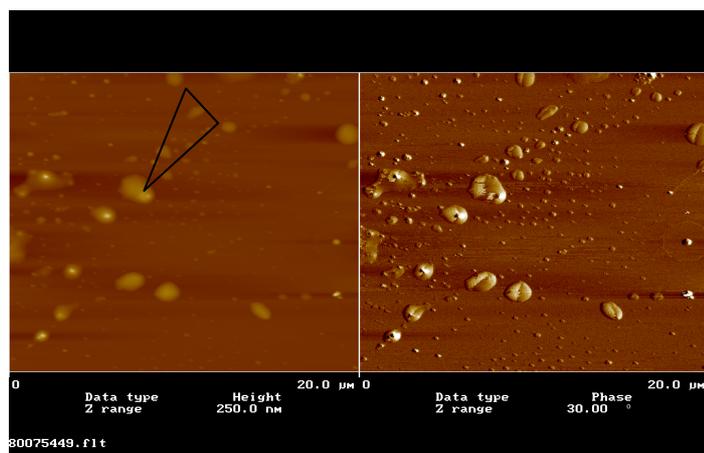
**Abbildung 37:** AFM-Aufnahme der Abmischung Esterdiol + 20 ma% **P2-TMP** bei 25°C

Eine weitere AFM Aufnahme, Abbildung 38, wurde an der gleichen Stelle (Lage durch Dreieck gekennzeichnet) bei einer Temperatur von 90°C durchgeführt.



**Abbildung 38:** AFM-Aufnahme der Polymermischung Esterdiol + 20 ma% **P2-TMP** bei 90°C

Infolge der höheren Temperatur haben sich die Flüssigkeitsinseln weiter zusammen gezogen, was durch die Höheninformation auf der linken Seite deutlich wird. Die Flüssigkeitsinseln erscheinen jetzt weiß, also hart, wie auf der linken Seite dargestellt. Die schwarzen Streifen auf den Flüssigkeitsinseln werden durch die geringere Viskosität bedingt durch die Temperaturerhöhung verursacht. Verglichen mit Abbildung 37 fand eine Inversion im Härteverhalten der Probe statt. Durch erneutes Abkühlen der Probe konnte keine erneute Umkehr des Härteverhaltens beobachtet werden, es ist damit irreversibel (Abbildung 39).



**Abbildung 39.** AFM-Aufnahme der Polymermischung Esterdiol + 20 ma% **P2-TMP** nach Abkühlung auf 50°C

Durch die AFM-Aufnahmen konnten makroskopisch Veränderungen im Härteverhalten der Abmischung belegt werden. Die Veränderung wird durch eine Temperaturerhöhung verursacht und ist irreversibel. Die Beobachtungen stimmen mit den Erkenntnissen aus den Rheologiemessungen überein.

#### 4.2.2.6 SAXS-Messungen

Röntgenstrahlen werden entsprechend des Bragg'schen Gesetzes

$$\lambda = 2 d \sin \theta \quad \text{Gleichung 12}$$

durch die Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit den Elektronenhüllen gebeugt. Durch Interferenzen entstehen typische Streubilder. Im Streuexperiment wird die Intensität der Streustrahlung in Abhängigkeit des Streuwinkels gemessen. Aus der Verknüpfung des Streuvektors  $q$  mit der Bragg-Beziehung gilt für die Teilchendimension  $D \sim 2 \pi / q$ <sup>158</sup>. Damit können mittels Röntgenkleinwinkelstreuung Moleküldimensionen von etwa 2 bis 200 nm erfasst werden<sup>159</sup>.

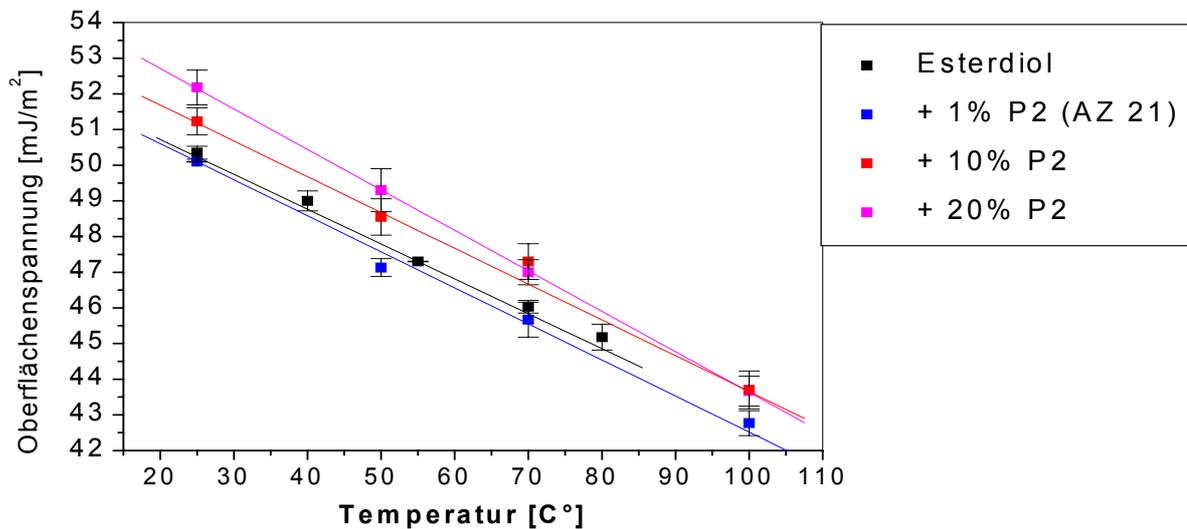
Die Kleinwinkelröntgenstreuung wird zum Nachweis von Domänen in heterogenen Blendsystemen verwendet. Voraussetzung für die Untersuchung mittels Röntgen ist, dass die Probe vakuumstabil ist und sich die Elektronendichte des Zusatzstoffes vom Hauptblendmaterial unterscheidet. Die Elektronendichteunterschiede zwischen hochverzweigten Polyestern und Polyether- oder Esterdiolen sind gering. Es wurden erste orientierende SAXS-Messungen an der Abmischung Esterdiol + 20ma% **P2-TMP** (AZ 54) durchgeführt<sup>160</sup>, da zum einen ein hoher Prozentsatz an hochverzweigten Polyester zugesetzt werden konnte und zum anderen die Abmischung schon mit anderen Methoden ausführlich untersucht wurde. Es konnte gezeigt werden, dass Domänen in der Abmischung vorhanden sind. Es ist zu vermuten, dass die nachgewiesenen Teilchen Agglomerate beider Polymere infolge der starken Wechselwirkungen über Wasserstoffbrückenbindungen sind.

#### 4.2.2.7 Oberflächenspannungsuntersuchungen

Zur vollständigen Charakterisierung der Abmischungen aus hochverzweigten Polyestern und Polyolen gehört auch die Messung von Oberflächeneigenschaften. Die Oberflächenspannung von hochverzweigten Polyestern wurde bereits an einigen Beispielen gemessen: Hochverzweigte fluorierte Polymere wurden mittels Kontaktwinkelmessungen untersucht<sup>161</sup> und wiesen eine herabgesetzte Oberflächenspannung im Vergleich zu nicht fluorierten Proben auf. Weiterhin wurden hochverzweigte Polyester auf der Basis von 5-Acetoxyisophthalsäure und deren chemisch verwandtes Polymer mit veresterten OH-Gruppen<sup>162</sup> mittels Kontaktwinkelmessungen untersucht. Die in dieser Arbeit untersuchten Polymere auf der Basis von 2,2-(Bishydroxymethyl)propionsäure (bis-MPA, Polymer **1**) und von 4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)valeriansäure (Polymer **2**) wurden bisher nur teilweise untersucht: Bekannt sind bereits Messungen auf der Basis von 2,2-(Bishydroxymethyl)propionsäure (bis-MPA, Polymer **1**) mit unterschiedlich funktionalen (3 und 4) aliphatischen Kernmolekülen und deren Modifizierungen mit C 20 und C 22-Alkylketten<sup>163</sup>. Die bisher untersuchten hochverzweigten Polyester zeigen eine relativ hohe Oberflächenspannung, die nur geringfügig kleiner als Wasser ist. Durch die Modifizierung der OH-Gruppen mit Alkylketten kann die Oberflächenspannung in Abhängigkeit des Modifizierungsgrades gesenkt werden<sup>164</sup>.

In Analogie zu den Untersuchungen in der Literatur sollten hochverzweigte Polyester auf der Basis von 4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)valeriansäure (Polymer **2**) und deren Abmischungen hinsichtlich ihrer Oberflächenspannung charakterisiert werden<sup>165</sup>. Die Abmischungen auf der Basis der Polyole sind viskose Flüssigkeiten, die schlechte Filmbildungseigenschaften aufweisen. Zur Untersuchung der Oberflächenspannung war daher eine Kontaktwinkelmessung ungeeignet. Mit Hilfe der Wilhelmy Technik können jedoch Flüssigkeiten oder Polymerschmelzen bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht werden<sup>166</sup>. Kleinste Verunreinigungen an oberflächenaktiven Substanzen können die Messungen verfälschen. In diesem Zusammenhang ist besonders auf Silikonverunreinigungen z.B. Schmierfett zu achten, die in geringsten Zusätzen die Oberflächenspannung herabsetzen. Wie in 4.2.2 mittels XPS gezeigt werden konnte, waren die untersuchten Abmischungen nicht mit Silikonverbindungen verunreinigt.

In Abbildung 40 ist die Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Temperatur einer Abmischung des Esterdiols mit unterschiedlichen Zusätzen des hochverzweigten Polyesters **P2** dargestellt.



**Abbildung 40.** Oberflächenspannung des Esterdiols (schwarz) und deren Abmischung mit 1 ma% (blau), 10 ma% (rot) und 20 ma% (pink) an hochverzweigtem Polyester **P2** (AZ 21)

Wie Abbildung 40 zu entnehmen ist, ist die Oberflächenspannung des reinen Esterdiols mit rund  $51 \text{ mJ/m}^2$  bei  $25^{\circ}\text{C}$  sehr hoch. Mit steigender Temperatur sinkt die Oberflächenspannung ab. Durch den einprozentigen Zusatz des hochverzweigten Polyesters **P2** bleibt die Oberflächenspannung unverändert hoch. Bei erhöhtem Zusatz von 10 bzw. 20 ma% wurde eine weitere Erhöhung der Oberflächenspannung des Blends im Vergleich zum reinen Esterdiol gemessen. Der reine hochverzweigte Polyester **P2** konnte leider nicht gemessen werden, da das Polymer vor der Zersetzung nicht schmilzt oder erweicht.

In Analogie zu den in der Literatur diskutierten Beispielen sollte durch Veresterung der OH-Gruppen eine Absenkung der Oberflächenspannung erreicht werden. Die reinen modifizierten hochverzweigten Polyester ließen sich aufgrund der herabgesetzten Glasübergangstemperatur (siehe Tabelle 7) auch bei

Raumtemperatur messen. Die Glasübergangstemperaturen liegen zwar über Raumtemperatur, wobei, bedingt durch die Messmethode des Aufheizens, Abkühlens und erneutes Aufheizens für die Bestimmung der Glasübergangstemperatur, möglicherweise die Glasübergangstemperatur einer unterkühlten Schmelze gemessen wurde. Dadurch wäre erklärbar, dass eine Glasübergangstemperatur oberhalb Raumtemperatur bestimmt wurde, die Probe dennoch mit Hilfe der Wilhelmy Technik gemessen werden konnte. Im Folgenden wird ein Beispiel einer Abmischung aus Esterdiol und einem hochverzweigten Polyester (**P2-C2<sub>51</sub>**) mit z.T. veresterten OH-Gruppen diskutiert.

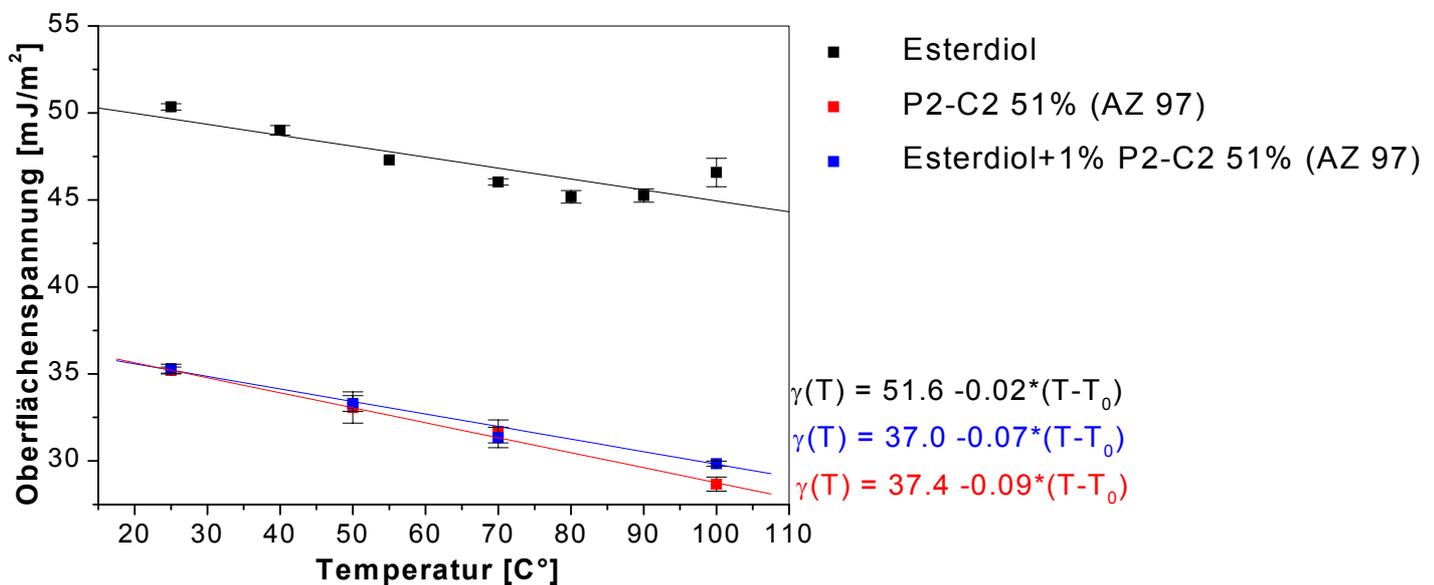


Abbildung 41. Oberflächenspannungsmessung des Esterdiols (schwarz), des reinen modifizierten hochverzweigten Polyesters P2-C2<sub>51</sub> (rot) und der Abmischung mit einem Prozent des modifizierten Polyesters (blau)

Die Oberflächenspannung der Abmischung aus Esterdiol und dem modifizierten hochverzweigten Polyester liegt deutlich unter der des reinen Esterdiols. Die Oberflächenspannung der Abmischung mit nur einem Prozent des hochverzweigten Polyesters entspricht der Oberflächenspannung des reinen modifizierten Polyesters. In Tabelle 15 sind weitere Werte für das Esterdiol und die Abmischungen mit den modifizierten hochverzweigten Polyestern zusammengefasst.

**Tabelle 15.** Oberflächenspannungen bei 25°C

	Oberflächenspannung [mN/m <sup>2</sup> ]	Änderung
<b>Esterdiol</b>	50.4	
<b>+ 1 ma% P2- C2<sub>51</sub> (AZ 97)</b>	35.3	- 30 %
<b>+ 1 ma% P2-C2<sub>88</sub> (AZ 96)</b>	50.1	- 0.6 %
<b>+ 1 ma% P2-C5<sub>15</sub> (AZ 99)</b>	44.3	- 12 %
<b>+ 1 ma% P2-TMP-C2<sub>29</sub> (AZ 103)</b>	47.5	- 5.8 %

Die einzelnen Messwerte bei unterschiedlichen Temperaturen sind für alle aufgeführten Beispiele in Anhang der Arbeit tabellarisch aufgelistet (siehe Kapitel 8.2). Auffällig ist, dass besonders das Polymer **P2-C2<sub>51</sub>** zu einer starken Herabsetzung der Oberflächenspannung führt. Etwa die Hälfte der im Ausgangspolymer vorhandenen OH-Gruppen wurden verestert, daher sind hydrophile und hydrophobe Anteile im Molekül ausgewogen. Die Wechselwirkungen des modifizierten hochverzweigten Polyesters mit dem Esterdiol führen zu einer Oberflächensegregation des modifizierten hochverzweigten Polyesters.

Der Zusatz an hochverzweigten Polyestern mit OH-Gruppen führte zur Erhöhung der Oberflächenspannung der Polymerabmischung. Durch die modifizierten hochverzweigten Polyester konnte die Oberflächenspannung der resultierenden Abmischung verringert werden. Zum Teil konnte eine drastische Reduzierung der Oberflächenspannung gemessen werden. Auffällig ist, dass in allen Beispielen die Oberflächenspannung des reinen modifizierten hochverzweigten Polyesters der der Abmischung mit nur einem Prozent Zusatz dieser Substanz entspricht. Die untersuchten modifizierten hochverzweigten Polyester sind daher oberflächenaktive Substanzen, die zu einer Erniedrigung der Oberflächenspannung der Abmischungen mit dem Esterdiol führen. Die Segregation dieser Substanzen an der Oberfläche der Abmischung konnte indirekt über XPS-Messungen nachgewiesen werden, wie anhand der Abbildung 30 auf Seite 68 exemplarisch gezeigt wurde.

#### 4.2.3 Zusammenfassung und Interpretation der Ergebnisse

Für die Verwendung der festen hochverzweigten Polyester in PU-Schaumstoffen galt es Abmischungen mit Hartschaumpolyolen herzustellen. Das Einmischen des festen hochverzweigten Polyesters in das flüssige Polyol erfolgte entweder bei 25°C oder zur Beschleunigung des Mischvorgangs bei 90°C. Durch die Ermittlung der Glasübergangstemperaturen wurde nachgewiesen, dass es sich um homogene Abmischungen handelt, d.h. die Polyole und die verschiedenen hochverzweigten Polyester sind auf molekularer Ebene mischbar. Eine zuverlässige Aussage lässt sich jedoch für die Abmischungen mit nur 1 ma% an hochverzweigten Polyester nicht durch Auswertung von Glasübergangstemperaturen geben, da der Zusatz an hochverzweigtem Polyester zu gering ist, um sich auf die Glasübergangstemperatur des Blends deutlich auszuwirken. Die Glasübergangstemperaturen der Abmischungen hängen von der Zusammensetzung der Abmischungen und der Mischungstemperatur ab.

Anhand von Viskositätsuntersuchungen und temperaturabhängigen IR-Messungen konnten Strukturumwandlungen in beiden Polyolen unabhängig eines Zusatzes an hochverzweigten Polyestern bei etwa 45°C und 60°C nachgewiesen werden. In Abhängigkeit der Temperatur aufgenommene Spektren der reinen Polyole zeigten lediglich im Bereich der OH-Bande Verschiebungen zu höheren Wellenzahlen, was auf eine Lockerung der Wasserstoffbrückenbindungen schließen lässt. Der Prozess erfolgt kontinuierlich mit zwei Sprüngen bei etwa 45°C und bei 60°C. In beiden Polyolen sind zwei unterschiedliche Arten von Wasserstoffbrückenbindungen vorhanden: Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den endständigen OH-Gruppen und zusätzlich zwischen den OH-Gruppen und dem polaren Polymerrückgrat (Ester- bzw. Ethergruppe). Es ist zu vermuten, dass erst die schwächeren Wasserstoffbrückenbindungen (zwischen OH-Gruppen und Polymerrückgrat) bei 45°C gelockert werden, bevor bei höheren Temperaturen eine weitere Lockerung der einzelnen Assoziate der endständigen OH-Gruppen eintritt. Durch temperaturabhängige Viskositätsmessungen konnten diese Ergebnisse bestätigt werden. Mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung konnten drei lineare Bereiche ermittelt werden. Durch die Berechnung der Fließaktivierungsenergie konnte gezeigt werden, dass diese sich bei den Temperaturen von etwa 45°C und 60°C ändert. Bedingt

durch die Strukturumwandlung der reinen Polyole werden im Zusammenspiel mit den hochverzweigten Polyestern andere Wechselwirkungen in der Abmischung hergestellt, die sich in einer veränderten Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit der Mischungstemperatur ausdrückt, wobei sich die stärkeren Wechselwirkungen zwischen beiden Komponenten in einer Erhöhung der Viskosität bei einer erhöhten Mischtemperatur im Vergleich zur Viskosität einer bei 25°C hergestellten Mischung auswirken.

In Abhängigkeit von der Struktur, der Menge des hochverzweigten Polyesters und der Mischungstemperatur zeigten einige Abmischungen eine herabgesetzte Viskosität im Vergleich zum eingesetzten Polyol. Hochverzweigte Polyester mit keinem Kernmolekül oder einer Funktionalität kleiner gleich drei führen als Zusatz zum Polyetherpolyol zu einer Verringerung der Viskosität. Abmischungen auf der Basis des Esterdiols zeigen dann eine verminderte Viskosität, wenn deren Glasübergangstemperatur unterhalb der Glasübergangstemperatur des Esterdiols liegt. Die Viskosität der Abmischungen, die bei 25°C hergestellt wurden, liegt allgemein unterhalb der Viskosität der bei 90°C hergestellten Abmischungen. Eine Reaktion (z.B. Umesterung) beider Komponenten und eine damit verbundene Viskositätserhöhung konnte nicht nachgewiesen werden.

Unterschiedliche Mechanismen werden diskutiert, die zu einer Reduzierung der Viskosität führen. Die kompaktere Struktur von hochverzweigten Polymeren, Dendrimern oder Sternpolymeren kann zur Störung von Wechselwirkungen bzw. den Verschlaufungen von linearen Polymeren führen (Wirkung als „inneres Gleitmittel“)<sup>118,119</sup>. Durch das von den hochverzweigten Molekülen beanspruchte Volumen wird die Dichte der Verschlaufungen und damit die Viskosität reduziert. Bodnar et al.<sup>120</sup> untersuchte Poly(propylenimin)-Dendrimere in PEO-Blends. Durch Wechselwirkungen mit den PEO-Ketten wurden Wasserstoffbrückenbindungen zerstört, die vorher zur Bildung eines physikalischen Netzwerkes beitrugen, wodurch die Viskosität reduziert werden konnte. Weiterhin können sich Dendrimere bzw. hochverzweigte Moleküle mit unpolaren Anteilen an der Oberfläche des Blends anreichern, und somit eine Reduzierung der Viskosität durch verminderte Wechselwirkungen zur Wand des Rheometers oder Extruders verursachen<sup>115,116</sup>. Chan et al.<sup>117</sup> untersuchte in diesem Zusammenhang den Zusatz von

Fluorelastomere zu Linear Low Density Polyethylene (LLDPE). Durch die Diffusion der hochverzweigten Polyester an die Oberfläche konnte sich ein "Schmierfilm" ("äußeres Gleitmittel") ausbilden, das zu einer Reduzierung der Viskosität führte. Die Wirkung als "äußeres Gleitmittel" konnte indirekt über Oberflächenspannungsmessungen nachgewiesen werden.

Daher ist zu vermuten, dass die unmodifizierten hochverzweigten Polyester in geringem Prozentsatz als „inneres Gleitmittel“ wirken. Durch partielles Stören von Wechselwirkungen sinkt die Viskosität. Die Störung von Verschlaufungen, sog. Entanglements, kann bei Polyolen aufgrund der geringen Molmasse nicht diskutiert werden. Bei höheren Temperaturen steigt die Löslichkeit der hochverzweigten Polyester in den Polyolen, da zum einem Wasserstoffbrückenbindungen gelockert werden, zum anderen auch die Beweglichkeit der Polymere erhöht ist, weil die Mischungstemperatur von 90°C oberhalb der Glasübergangstemperatur der einzumischenden hochverzweigten Polyester liegt. Die bessere Mischbarkeit bei erhöhter Temperatur wird durch die erhöhte Glasübergangstemperatur der Mischung im Vergleich zur Glasübergangstemperatur der bei 25°C hergestellten Mischung belegt. Strukturumwandlungen (Aufbrechen der Wasserstoffbrückenbindungen) in den Polyolen, die das Mischverhalten der hochverzweigten Polyester in den Polyolen bei erhöhten Temperaturen verbessern, begünstigen stärkere Wechselwirkungen zwischen beiden Komponenten. Dieser Effekt ist Begründung für den nicht-linearen Verlauf des Logarithmus der Viskosität von der Konzentration des hochverzweigten Polyesters im Blend. Ein verändertes Löslichkeitsverhalten in Abhängigkeit von der Temperatur steht in keinem Widerspruch zu den Ergebnissen der Messungen der Glasübergangstemperatur. Bis heute konnte nicht eindeutig belegt werden, wie groß Domänen sein müssen, bis sich die Domänenbildung in einer zweiten Glasübergangstemperatur ausdrückt<sup>105,167</sup>. Anhand von SAXS-Untersuchungen konnten kleine Domänen nachgewiesen werden.

Die Oberflächenspannung der Polyole wird durch geringe Zusätze an hochverzweigten Polyestern stark beeinflusst. Hochverzweigte Moleküle beeinflussen die Oberflächenspannung in Blends stärker als Zusätze von linearen Molekülen<sup>164</sup>. Weiterhin ist die Beeinflussung der Oberflächenspannung von der Art und Anzahl der funktionellen Gruppen des hochverzweigten Polyesters abhängig.

Eine hohe Dichte an OH-Gruppen führt in den Abmischungen zu einer Erhöhung der Oberflächenspannung. Hingegen führt eine Reduzierung der OH-Gruppen durch Veresterung zu einer Absenkung der Oberflächenspannung. In diesem Fall ist die Oberflächenspannung der Abmischung mit nur einem Prozent an modifizierten Polyester so niedrig wie die des reinen Polyesters. Die modifizierten hochverzweigten Polyester, insbesondere der **P2-C2<sub>51</sub>**, sind oberflächenaktive Substanzen. Damit konnte nachgewiesen werden, dass sich in diesem Fall die hochverzweigten Polyester an der Oberfläche der Abmischung anreichern können.

Für die Auswirkungen von modifizierten hochverzweigten Polyester auf die Viskosität der Abmischung ließ sich kein struktureller Zusammenhang beobachten. Das z.T. beobachtete Absenken der Viskosität der Gesamtmischung im Vergleich zum Ausgangspolyol ist durch die Wirkung der modifizierten hochverzweigten Polyester als „äußeres Gleitmittel“ erklärbar. Die Anlagerung an der Oberfläche der Abmischung konnte anhand von XPS-Messungen nachgewiesen werden. Warum einige modifizierte hochverzweigte Polyester als „äußeres Gleitmittel“ wirken und strukturell ähnliche nicht, konnte nicht geklärt werden. Durch die leicht veränderte chemische Struktur kommt es zu anderen Wechselwirkungen im Vergleich zu den hochverzweigten Polyestern.

### 4.3 PU-Schaumstoffe mit hochverzweigten Polyestern

Die OH-terminierten hochverzweigten Polyester wurden unter unterschiedlichen Zielstellungen in PU-Hartschaumstoffen eingesetzt. Wie im vorangestellten Kapitel dargestellt, verringern einige hochverzweigte Polyester unter bestimmten Bedingungen die Viskosität des Polyols, dem Hauptbestandteil der A-Komponente. Damit sollten Verarbeitungsparameter wie das „Fließen“ des Schaumstoffes verbessert werden. Eine Verbesserung der mechanischen Stabilität des Schaumstoffes wurde durch den Zusatz der hochfunktionalen Moleküle angestrebt. Weiterhin konnte nachgewiesen werden, dass die hochverzweigten Polyester einen starken Einfluss auf die Oberflächenspannung des Polyols haben. Interessant sind in diesem Zusammenhang die tensidische, also zellöffnende Wirkung, in einem offenzelligen Hartschaumstoff. In den folgenden Kapiteln werden alle drei Punkte im einzelnen dargelegt und diskutiert.

#### 4.3.1 Geschlossenzelliger Hartschaumstoff

##### 4.3.1.1 Einfluss auf die Verarbeitungsparameter

Isolationsmaterialien für Kühlschränke sind u.a. aus PU-Hartschaumstoffen. Diese werden im Formteil verschäumt. Dazu werden der A-Komponente Zusätze wie Katalysatoren, Zellöffner, Stabilisator u.ä. beigemischt. Über Düsen werden die A und B-Komponente kurz vor dem Formteil vermischt und danach an mehreren Stellen in die Form gespritzt. Für eine gleichmäßige Ausfüllung des Formteils ist ein „langes Fließen“, also eine niedrige Viskosität von Vorteil. Gleichzeitig sollte die Schaumbildung rasch erfolgen, damit der Entformungsprozess zügig erfolgen kann. Beide Forderungen sind gegenläufig.

Im Labormaßstab werden die Fließeigenschaften mit dem sog. Schlauchtest<sup>168</sup> überprüft. Dazu erfolgt die Verschäumung in einem PE-Schlauch (Durchmesser 4.4 cm). Nach Ende der Schaumbildung wird die Länge des Schaumstoffes

gemessen. Mit Hilfe des Bolzentestes<sup>168</sup> können Aussagen über die Härte des Schaumstoffes während des Verschäumens gewonnen werden. Dazu misst man mit einer Halbkugelkalotte (Radius 10 cm) in bestimmten Zeitabschnitten die Kraft für bestimmte Eindringtiefen. Wie in der folgenden Tabelle dargestellt, wurden die beiden hochverzweigten Polyester (**P1** und **P1-PEG400**) ausgewählt, da mit beiden eine deutliche Herabsetzung der Viskosität des Polyetherpolyols erreicht werden konnte (siehe Tabelle 12, Seite 73). Die hier verwendete Testrezeptur<sup>169</sup> besteht aus dem Polyetherpolyol, dem Esterdiol, einem Katalysator, Wasser als Treibmittel, einem physikalischen Treibmittel und Polymer-MDI (Kennzahl 110).

**Tabelle 16.** Veränderung der Verarbeitungsparameter mit den hochverzweigten Polyestern **P1** und **P1-PEG400**

	<b>Standard: Polyetherpolyol</b>	<b>+ 1 % P1 (AZ 44)</b>	<b>+ 1 % P1-PEG400 (AZ 106)</b>
<b>Rohdichte [kg/m<sup>3</sup>]</b>	30	30	29
<b>Kraft [N] (Bolzentest)</b>			
3 min	7	9	9
4 min	14	19	18
5 min	31	36	35
6 min	48	53	53
8 min	68	72	73
10 min	76	83	86
<b>Länge [cm] (Schlauchtest)</b>	131	141	146
<b>Gasverlust [%]</b>	28	22	22

Mit Hilfe des Bolzentests konnte gezeigt werden, dass der Schaumstoff schneller aushärtet. Zu jedem Zeitpunkt der Messung sind die gemessenen Kräfte deutlich größer im Vergleich zu dem Schaumstoff ohne hochverzweigten Polyester. Durch das Einbringen einer höheren Funktionalität wird das Schaumstoffnetzwerk zusätzlich vernetzt, was zu einer Verfestigung des Schaumstoffes führt. Der Zusatz von einem Prozent hochverzweigtem Polyester führte zu einer deutlichen

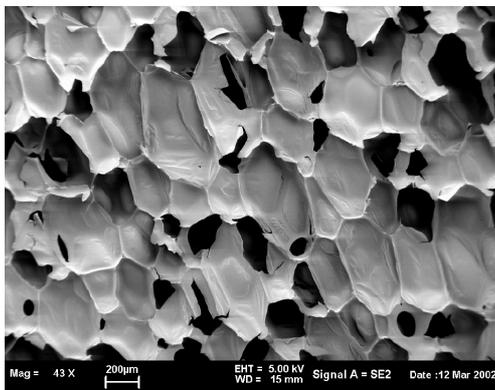
Verbesserung der Fließ- und gleichzeitig der Aushärteeigenschaften des Schaumstoffes. Der Zusatz der beiden hochverzweigten Polyester führt zu einer deutlichen Verringerung der Viskosität der Abmischung im Vergleich zum Polyetherpolyol (**P1** um 6.8 % bei, **P1-PEG400** um 6.5 % - Mischungstemperatur 90°C, siehe Tabelle 12). Relevant sind für diese Betrachtungen nur die Ergebnisse, die bei einer Mischtemperatur von 90°C erhalten wurden, da während der Schaumstoffherstellung höhere Temperaturen durch die exotherme Reaktion der Polyole mit dem Isocyanat erreicht werden. Durch die deutliche Verringerung der Viskosität der A-Komponente fließt der Schaumstoff länger, was ein besseres Ausfüllen des Formteils begünstigt.

Bei der Herstellung von PU-Schaumstoffen sind die Verarbeitungsparameter wichtig, aber entscheidend für den späteren Einsatz des Schaumstoffes sind dessen Schaumcharakteristika. Kriterien dafür sind z.B. die mechanischen Kennwerte (Druckfestigkeit, Stauchung und E-Modul), die nach entsprechenden DIN-Normen (siehe Experimenteller Teil) ermittelt werden. Dazu wurde nach gleicher Rezeptur ein freiverschäumtes Kissen ( $V = 10.6 \text{ l}$ ) hergestellt und geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

**Tabelle 17.** Mechanische Kennwerte des Schaumstoffes

	<b>Standard: Polyetherpolyol</b>	<b>+ 1 % P1 (AZ 44)</b>	<b>+ 1 %P1-PEG400 (AZ 106)</b>
<b>Rohdichte</b> [kg/m <sup>3</sup> ]	24	26	27
<b>Druckfestigkeit</b> [N/mm <sup>2</sup> ]			
Senkrecht	0.2	0.3	0.3
Quer	0.1	0.1	0.1
<b>Stauchung</b> [%] senkrecht	5.5	4.2	4.1
Quer	4.1	4.9	5.0
<b>E-Modul</b> [N/mm <sup>2</sup> ]			
Senkrecht	6.1	9.1	9.0
Quer	3.6	3.6	3.3

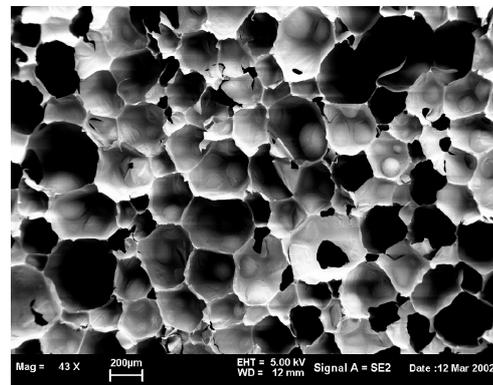
Wie aus Tabelle 17 hervorgeht, bleiben die mechanischen Kennwerte Druckfestigkeit und E-Modul quer zur Schaumrichtung nahezu unverändert. Durch die Herstellung des Schaumstoffes in einer Form werden ovale Zellen gebildet. Quer zur Schaumrichtung werden die Zellen durch das Treibgas gestreckt. Die REM-Aufnahmen belegen die Anisotropie der Zellen und damit der mechanischen Parameter<sup>170</sup>. Die Aufnahmen sind typisch für einen geschlossenzelligen Hartschaumstoff.



**Abbildung 42.** quer

zur Schaumrichtung

(Schaumstoff mit dem Polyetherpolyol ohne Zusatz an hochverzweigten Polyestern)



**Abbildung 43.** senkrecht

zur Schaumrichtung

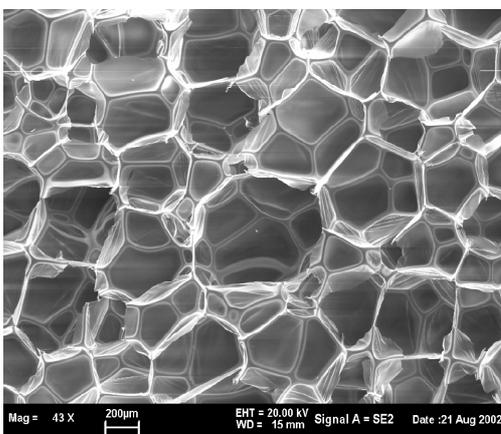
Durch die Anisotropie der Zellen begründen sich die Unterschiede in der Druckfestigkeit und der Stauchung in Abhängigkeit der Messrichtung. Die Festigkeit des Schaumstoffes ist senkrecht zur Schaumrichtung größer als quer, da die Zellgeometrie oval ist. Durch den Zusatz an hochverzweigten Polyestern bleibt die Druckfestigkeit nahezu unverändert, die Stauchung senkrecht zur Schaumrichtung nimmt ab, während der E-Modul senkrecht zur Schaumrichtung zunimmt. Beides sind Anzeichen dafür, dass der Schaumstoff härter, also mechanisch stabiler, wird.

Durch den Zusatz an hochverzweigten Polyestern zum Polyetherpolyol der A-Komponente konnte zum einen die Verarbeitungsparameter und gleichzeitig auch die mechanische Belastbarkeit des Schaumstoffes verbessert werden. Das hier

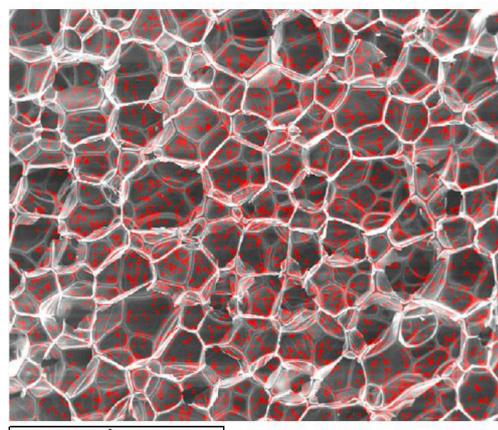
dargestellte Beispiel kann jedoch nicht verallgemeinert werden, da große Unterschiede in Abhängigkeit der Rezepturen bedingt werden. Auch konnte dieses Ergebnis nur mit den speziellen hochverzweigten Polyestern **P1** und **P1-PEG400** erreicht werden.

#### 4.3.1.2 Einbau der hochverzweigten Polyester in die Schaumstruktur

Durch Untersuchung eines Schaumstoffes mit einem REM-EDX Gerät kann die Stelle des Einbaus eines Moleküls verfolgt werden, sofern die Moleküle vorher markiert wurden. Im Kapitel 4.1.3 wurde der hochverzweigte Polyester **P2** mit einer fluortragenden Alkylkette modifiziert. Die Modifizierung erfolgte zu 65 %, damit der Einbau in die Schaumstoffstruktur an den verbleibenden OH-Gruppen erfolgen konnte. Der hochverzweigte Polyester **P2** und das Esterdiol wurden aufgrund der guten Mischbarkeit beider Substanzen ausgewählt. Die Abmischung Esterdiol + 4.8 % **P2-CF<sub>65</sub>** (AZ 151) wurde zur Schaumstoffherstellung in eine Testrezeptur<sup>169</sup> (aus einem Polyetherpolyol, einem Stabilisator, einem Katalysator, Wasser und einem chemischen Treibmittel, Polymer-MDI, Kennzahl 110) eingemischt. Anschließend wurde der gebildete Schaumstoff mit dem REM-EDX untersucht, um das Fluor zu lokalisieren, um dadurch einen Hinweis auf den Verbleib des hochverzweigten Polyesters im Schaumstoff gibt. Der Gesamtfluorgehalt der Abmischung aus Esterdiol + 4.8 % **P2-CF<sub>65</sub>** (AZ 151) wurde mittels XPS mit 0.06 % bestimmt. Der resultierende Schaumstoff wies einen Fluoranteil von 150 ppm auf.



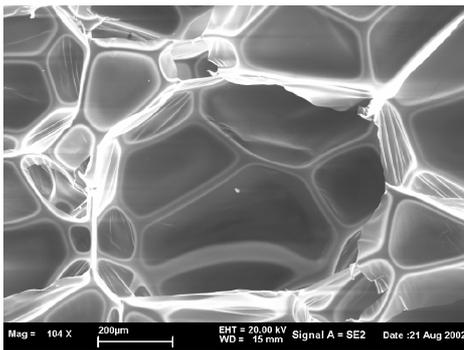
**Abbildung 44.** REM Aufnahme



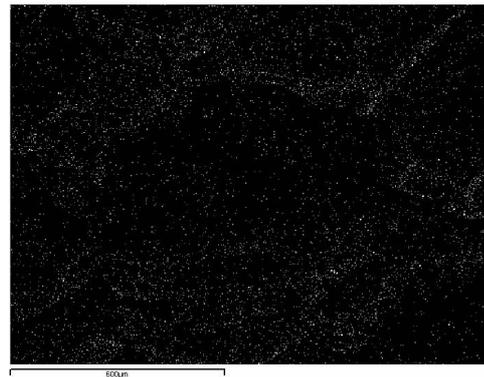
**Abbildung 45.** REM-EDX Aufnahme

des Schaumstoffes mit der Mischung Esterdiol + 4.8 % **P2-CF<sub>65</sub>** (AZ 151)

Wie aus der REM-Aufnahme ersichtlich, entspricht die Schaumstoffstruktur der eines normalen geschlossenzelligen Hartschaumstoffes. In der REM-EDX-Aufnahme sind die Fluorsignale rot markiert. Anhand dieser Aufnahme konnte jedoch keine Aussage zur Verteilung des hochverzweigten Polyesters **P2-CF<sub>65</sub>** (AZ 151) im Schaumstoff getroffen werden. Daher wurde eine einzelne Zelle näher untersucht.



**Abbildung 46.** REM-Aufnahme



**Abbildung 47.** REM-EDX Aufnahme

einer einzelnen Zelle des Schaumstoffes mit der Mischung Esterdiol + 4.8 % **P2-CF<sub>65</sub>** (AZ 151)

In der REM-EDX Aufnahme kennzeichnen die weißen Punkte die Fluorverteilung der in der REM-Aufnahme dargestellten einzelnen Zelle. Die Signale sind sehr schwach, da der Gesamtfluorgehalt gering ist. Außerdem wurden die Signale nicht weiter verstärkt, um nicht eine zu hohe Konzentration des modifizierten hochverzweigten Polyesters vorzutäuschen. Dennoch ist eine erhöhte Fluorkonzentrationen entlang der Zellstege erkennbar. Die Hauptmenge an Material befindet sich also in den Zellstegen und nicht in den Zellmembranen.

Durch die Modifizierung des hochverzweigten Polyesters mit einer fluortragenden Alkylkette werden die Eigenschaften des hochverzweigten Polyesters verändert. Die Ergebnisse lassen sich nicht ohne weiteres auf andere hochverzweigte Polyester wie z.B. **P1** oder **P2** übertragen, dennoch wurde hier ein erster Hinweis gefunden, dass die hochverzweigten Polyester in den Zellstegen eingebaut werden.

#### 4.3.2 Offenzelliger Hartschaumstoff

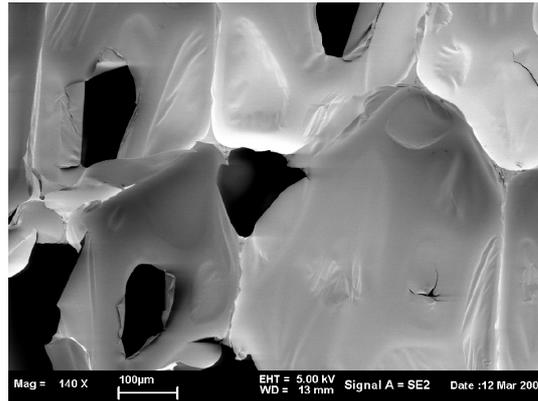
Die meisten Hartschaumstoffe sind geschlossenzellig, dennoch gibt es offenzellige Hartschaumstoffe für bestimmte Anwendungen, wie z.B. in Vakuumpaneelen<sup>3</sup>. Die zellöffnende Wirkung von Substanzen wie Silikonen ist bekannt und wird hervorgerufen durch ihre Oberflächenaktivität und durch Polaritätsunterschiede. Wie in Kapitel 4.2.2.7 diskutiert, haben hochverzweigte Polyester (besonders modifizierte hochverzweigte Polyester) einen Einfluss auf die Oberflächenspannung der Polyole. Bei Versuchen zur Verbesserung der Verarbeitungsparameter, wie Fließverhalten und Aushärtung fiel der hohe Gasverlust bei Abmischungen mit dem Polymer **P2** auf. Der Gasverlust wird im Zusammenhang mit dem Fließverhalten gemessen. Im PE-Schlauch kommt es zur Schaumbildung, wie bereits im Kapitel 4.3.1 geschildert. Durch die physikalischen und chemischen Treibmittel, aber auch z.T. zerstörte Zellmembranen, die Zellgas freisetzen, sammelt sich oberhalb des Schaumstoffes Gas, dessen Menge in Bezug auf die Gesamtlänge des Schaumstoffes in Prozent angegeben wird. Der hochverzweigte Polyester **P2** (AZ 116) wurde zu 5 ma% dem Esterdiol beigemischt und verschäumt. Die vereinfachte Testrezeptur<sup>169</sup> des geschlossenzelligen Hartschaumstoffes bestand zusätzlich aus einem Polyetherpolyol, einem Zellöffner, einem Katalysator, Wasser als chemisches Treibmittel und einem physikalischen Treibmittel. Als B-Komponente wurde wieder Polymer-MDI (Kennzahl 110) eingesetzt.

**Tabelle 18.** Ergebnisse des Schlauchtestes mit dem hochverzweigten Polyester **P2**

<b>Abmischung</b>	<b>Standard: Esterdiol</b>	<b>+ 5 % P2 (AZ 116)</b>
<b>Rohdichte [kg/m<sup>3</sup>]</b>	30	31
<b>Länge [cm] (Schlauchtest)</b>	132	100
<b>Gasverlust [%]</b>	22	93

Durch den Zusatz von 5 ma% des hochverzweigten Polyesters **P2** verkürzt sich die Länge des Schaumstoffes um 32 cm im Schlauchtest. Durch den Einsatz von 5 ma% des hochfunktionalen Moleküls wird die Aushärtung beschleunigt, woraus sich ein

kürzeres „Fließen“ des Schaumstoffes ableitet. Die Originalrezeptur weist einen Gasverlust von 22 % auf. Mit dem hochverzweigten Polyester **P2** stieg der Gasverlust auf 93 %. Viele Zellen wurden während der Schaumstoffbildung zerstört. Abbildung 48 zeigt eine REM-Aufnahme einzelner Zellen, deren Zellwände zerstört wurden. Der Bruch der Zellwand erfolgt mittig in der Zellmembran.



**Abbildung 48.** REM-Aufnahme einzelner Zellen des Schaumstoffes mit der Abmischung des Esterdiol und 5 ma% **P2**, deren Zellwand zerstört wurde.

Aufgrund dieses Experimentes und den Untersuchungen zur Oberflächenspannung wurde ein offenzelliger Hartschaumstoff hergestellt, wobei der Zellöffner durch die Mischung aus Esterdiol und 5 ma% hochverzweigtem Polyester **P2** ersetzt wurde. Die Rezeptur bestand weiterhin aus zwei Polyolen, einem Vernetzer, einem Katalysator, verschiedenen Stabilisatoren, einem Zellöffner, chemischen und physikalischen Treibmitteln. Es wurde ein freiverschäumter Schaumstoff des Volumens  $V = 10.6 \text{ l}$  hergestellt, aus dessen Mitte Würfel der Größe  $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$  zur Bestimmung der Offenzelligkeit nach einer DIN-Vorschrift (siehe Experimenteller Teil) herausgeschnitten wurden.

**Tabelle 19.** Offenzelliger Hartschaumstoff mit dem hochverzweigten Polyester **P2** als Zellöffner

	<b>Esterdiol</b>	<b>Esterdiol</b>	<b>+5%P2 (AZ 153)</b>
Zellöffner	ja	Nein	
Rohdichte [kg/m <sup>3</sup> ]	46	50	52
Offenzelligkeit in %	97	13	15

Wie aus Tabelle 19 ersichtlich, konnte bei Verwendung der Originalrezeptur eine Offenzelligkeit von 97 % ermittelt werden. Nach Weglassen des Zellöffners sank die Offenzelligkeit auf 13 % ab. Im dritten Experiment wurde der Anteil des Zellöffners durch die Mischung aus Esterdiol und 5 % hochverzweigtem Polyester **P2** ersetzt. Die Offenzelligkeit betrug 15 %. Im Vergleich zum Versuch ohne Zellöffner konnte die Offenzelligkeit leicht erhöht werden. Damit konnte der zellöffnende Charakter durch Polaritätsunterschiede und Beeinflussung der Oberflächenspannung des hochverzweigten Polyesters **P2** tendenziell bestätigt werden. Dennoch konnte die Mischung nicht den ursprünglichen Zellöffner ersetzen, da die Offenzelligkeit von 15 % deutlich unter der der Originalrezeptur von 97 % lag. Es ist schwer abzuschätzen, ob die zellöffnende Wirkung des Polymers **P2** dennoch ähnlich hoch ist wie die des original verwendeten Zellöffners, da die Mischung nur 5 ma% des Polymers **P2** enthielt. Limitiert wird ein erhöhter Einsatz des Polymers **P2** durch seine begrenzte Löslichkeit in den Ausgangsstoffen. Weiterhin würden durch Einsatz des hochfunktionalen Polymers in größeren Mengen Eigenschaften des Schaumstoffes wie Verarbeitungsparameter negativ beeinflusst werden.

#### 4.3.3 Zusammenfassung

Hochverzweigte Polyester wurden in PU-Schaumstoffen eingesetzt. Zunächst wurden geschlossenzellige Hartschaumstoffe hinsichtlich ihrer Verarbeitungsparameter und ihren mechanischen Eigenschaften untersucht. Durch den Einsatz der hochverzweigten Polyester **P1** und **P1-PEG400** mit nur einem Prozent im Polyetherpolyol konnte exemplarisch gezeigt werden, dass ein

schnelleres Aushärten des Schaumstoffes erreicht werden konnte. Hochverzweigte Polyester sind hochfunktionale Moleküle, die als Vernetzer im Schaumstoff wirken, wodurch ein schnelleres Aushärten erreicht wird. Gleichzeitig war durch Herabsetzen der Viskosität des eingesetzten Polyetherpolyols ein gutes Fließverhalten des Schaumstoffes erkennbar. Der gebildete Schaumstoff zeigte zusätzlich verbesserte mechanische Eigenschaften. Die Visualisierung der Schaumstoffstrukturen gelang mittels REM-Aufnahmen.

Durch Modifizierung eines hochverzweigten Polyesters mit einer fluortragenden Alkylkette und der anschließenden Analyse mittels REM-EDX konnte nachgewiesen werden, dass die hochverzweigten Polyester vermehrt in den Zellstegen eingebaut werden.

Abschließend wurde die zellöffnende Wirkung des hochverzweigten Polyesters **P2** in einem offenzelligen Hartschaumstoff untersucht. Eine zellöffnende Wirkung konnte nachgewiesen werden, die jedoch zu gering war, um in dieser kleinen Menge den konventionellen Zellöffner zu ersetzen. Ein erhöhter Einsatz wird limitiert durch eine begrenzte Löslichkeit und die negativen Auswirkungen auf andere Schaumstoffeigenschaften.

## 5 Zusammenfassung

Auf Grundlage der beiden Monomere (2,2-Bis(hydroxymethyl)propansäure (**1**) und 4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)valeriansäure (**2**)) wurden hochverzweigte Polyester synthetisiert. Bei der Synthese des Polymers **P1** auf der Basis des Monomers 2,2-Bis(hydroxymethyl)propansäure (**1**) treten sterische Hinderungen auf, was durch einen Verzweigungsgrad von nur ca. 43 % (kleiner als 50 %) ermittelt wurde. Durch NMR spektroskopische Untersuchungen konnten in diesem Polymer als Nebenreaktion die Bildung von Ethern nachgewiesen und quantifiziert werden. Der Einfluss der unterschiedlichen Katalysatoren wurde untersucht. Stärkere Katalysatoren wie Schwefelsäure begünstigen tendenziell die Etherbildung. Polymer **P2** wurde entsprechend der Molmassen fraktioniert. Nach Analyse einzelner Fraktionen mittels Maldi-TOF und NMR-Spektroskopie konnte die Abspaltung eines Phenolrings am quaternären Zentrum des Monomers und die Bildung eines Lactonrings während des Polymeraufbaus im Monomer als Nebenreaktion in geringem Umfang beobachtet werden. Das veränderte Monomer liegt im Polymer vor oder wird als Endgruppe in das Polymer **P2** eingebaut. Das Nebenprodukt konnte in einzelnen Fraktionen bis zu 5 % angereichert werden. Im Polymer liegt es zu etwa 1 % vor, wodurch der Nachweis erst nach der Fraktionierung ermöglicht wurde. Zusätzlich erfolgte die Molmassenbestimmung einzelner Fraktionen mittels Lichtstreuung als Absolutmethode für die Bestimmung der gewichtsmittleren Molmasse. Der Vergleich mit den ermittelten Werten der GPC bestätigte, dass die Molmassen hochverzweigter Polymere in der GPC zu gering bestimmt werden.

Mittels Molecular Modeling und ab-initio Berechnungen konnten die sterischen Verhältnisse beim Molekülaufbau veranschaulicht werden. Sterische Hinderungen beim Aufbau des Polymers **P1** wurden bestätigt.

Durch Verwendung von zwei-, drei-, vier- und sechsfunktionalen Kernmolekülen konnte die strukturelle Vielfalt der hochverzweigten Polyester erhöht werden. Als zweifunktionale Kernmoleküle wurde Polyethylenglykol unterschiedlicher Molmassen und Polypropylenglykol verwendet. Durch den Einbau der Etherstrukturen in den Ester konnte die Glasübergangstemperatur im Vergleich zu den analogen

hochverzweigten Polyestern ohne Kernmolekül gesenkt werden. TMP, Pentaerythrit und Dipentaerythrit wurden als höherfunktionale Kernmoleküle eingesetzt.

OH-Funktionalitäten einiger hochverzweigter Polyester wurden durch aliphatische Säurechloride verestert und anschließend charakterisiert. Der Grad der Veresterung konnte mittels NMR-Spektroskopie ermittelt werden. Durch die Veresterung der OH-Gruppen sank die Glasübergangstemperatur sowie die Löslichkeit der Polymere. Für spätere Untersuchungen im PU-Schaumstoff wurde das Polymer **P2** mit einem fluoriertem Anhydrid (Trifluoressigsäureanhydrid) umgesetzt.

Abmischungen auf der Grundlage zweier Polyole (Polyether- bzw. Esterdiol) mit verschiedenen hochverzweigten Polyestern wurden hinsichtlich ihrer Mischbarkeit mittels DSC- und DMA-Messungen sowie rheologisch, mittels temperaturabhängiger IR-Spektroskopie, hinsichtlich ihrer Oberflächenspannung und mittels temperaturabhängiger AFM-Messungen bzw. SAXS-Messungen charakterisiert. DSC und DMA-Messungen des Glasübergangszustandes der Abmischungen gaben Hinweise, dass hochverzweigte Polyester unterschiedlicher Strukturen mit den Polyolen auf molekularer Ebene mischbar sind. Der Zusatz von hochverzweigten Polyestern ohne oder mit Kernmolekül (Funktionalität  $\leq 3$ ) zum Polyetherpolyol führt zu einer Herabsetzung der Viskosität. Abmischungen mit dem Esterdiol zeigen dann eine verminderte Viskosität im Vergleich zum reinen Polyesterpolyol, wenn der Glasübergangszustand der Abmischung unterhalb des Glasübergangszustands des reinen Esterdiols liegt. Die Viskosität der Abmischung ist zusätzlich abhängig von der Mischungstemperatur. Abmischungen, die bei 25°C gemischt wurden, haben eine geringere Viskosität als bei 90°C hergestellte Abmischungen. Durch die erhöhte Mischungstemperatur kann der Mischvorgang beschleunigt werden. Reine hochverzweigte Polyester zeigen eine lineare Abhängigkeit der Viskosität von der Frequenz. Die Polyole und die Abmischungen hingegen haben Newtonsches Verhalten. Temperaturabhängige Viskositätsmessungen beweisen Strukturumwandlungen des Polyols bei 40°C und 65°C unabhängig ob ein hochverzweigter Polyester zugesetzt wurde oder nicht.

Die Strukturumwandlungen konnten durch temperaturabhängige IR-Untersuchungen belegt werden. Die Veränderungen beschränken sich auf die OH-Gruppen und deren

Wasserstoffbrückenbindungen. Mit steigender Temperatur verschieben sich die Bandenmaxima der OH-Gruppen zu höheren Wellenzahlen, was auf OH-Gruppen mit geringeren Wechselwirkungen schließen lässt. Die Verschiebung der Bandenmaxima erfolgt bei 40°C und bei 65°C sprunghaft für beide Polyole. In beiden Polyolen treten zwei unterschiedliche Arten von Wasserstoffbrückenbindungen auf. Zum einen sind Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen OH-Gruppen vorhanden, zum anderen gibt es zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den OH-Gruppen und dem polaren Polymerrückgrat (Ether- bzw. Esterbindung). Das Aufbrechen der schwächeren Wasserstoffbrückenbindung (zwischen OH-Gruppe und Polymerrückgrat) erfolgt bei 40°C, hingegen die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den OH-Gruppen bei 65°C weitgehend gelockert sind. Werden die hochverzweigten Polyester bei einer erhöhten Mischungstemperatur dem Polyol beigemischt, sind die Wasserstoffbrückenbindungen im Polyol gelockert, was stärkere Wechselwirkungen zwischen beiden Komponenten zulässt. Eine bessere Vermischung wird zusätzlich durch die stärkere Molekülbewegung gefördert, da 90°C oberhalb der Glasübergangstemperatur der hochverzweigten Polyester ist. Damit ist die Viskosität einer Abmischung, die bei 90°C gemischt wurde, oberhalb der Viskosität für eine bei 25°C hergestellte Abmischung. Die Veränderungen in der Abmischung konnten durch temperaturabhängige AFM-Aufnahmen bestätigt werden.

Die teilweise beobachtete Viskositätserniedrigung lässt sich begründen durch die Wirkung der hochverzweigten Polyester als „inneres Gleitmittel“. Die Verschlaufungen im Matrixpolyol werden durch das Einmischen des hochverzweigten Polyesters gestört, wodurch es zu einer Verringerung der Viskosität kommt. Stärkere Wechselwirkungen zwischen beiden Komponenten durch eine Erhöhung der Mischtemperatur führen zu einer Erhöhung der Viskosität.

Die Oberflächenspannung der beiden Polyole kann durch Zusatz von hochverzweigten Polyestern erhöht werden. Modifizierte hochverzweigte Polyester führen zu einer erniedrigten Oberflächenspannung der Polymermischung im Vergleich zum reinen Polyol. Die Oberflächenspannung der Abmischung entspricht dabei der Oberflächenspannung des modifizierten hochverzweigten Polyesters. Damit konnte die Anreicherung der modifizierten hochverzweigten Polyester an der Oberfläche der Abmischung belegt werden, die durch die Ergebnisse der XPS-

Messungen Bestätigung fanden. Nicht modifizierte hochverzweigte Polyester führen zu einer Erhöhung der Oberflächenspannung.

Ein Zusammenhang zwischen dem Viskositätsverhalten der modifizierten hochverzweigten Polyester in den Abmischungen konnte nicht beobachtet werden. Aufgrund der Oberflächenspannungsmessungen bleibt zu vermuten, dass einige modifizierte hochverzweigte Polyester als „äußeres Gleitmittel“ wirken und somit die Viskosität der Abmischung erniedrigen.

Die hochverzweigten Polyester **P1** und **P1-PEG400** verbesserten die Verarbeitungseigenschaften eines geschlossenzelligen PU-Hartschaumstoffes. Durch die Hochfunktionalität der hochverzweigten Polyester erfolgte das Aushärten des Schaumstoffes schneller, wobei überraschenderweise das „Fließen“ des Schaumstoffes gleichzeitig verbessert werden konnte. Durch den Zusatz der genannten hochverzweigten Polyester zu dem Polyetherpolyol konnte die Viskosität gesenkt werden, was die Fließeigenschaften des Schaumstoffes verbessert. Die Schaumstoffe zeigen weiterhin verbesserte mechanische Eigenschaften. REM-Aufnahmen der Schaumstoffe belegen die typische Struktur eines Hartschaumstoffes. Ein Hartschaumstoff mit dem fluortragenden hochverzweigten Polyester wurde mittels REM-EDX untersucht. Der Einbau der hochverzweigten Polyester erfolgt dort vorwiegend in den Zellstegen. Der Zusatz des Polymers **P2** führte zu einer weitgehenden Zerstörung der Zellwände. Die Verwendung als Zellöffner in einem offenzelligen Hartschaumstoff bestätigte tendenziell die zellöffende Wirkung des Polymers, da die Offenzelligkeit im Vergleich zum Hartschaumstoff ohne Zellöffner schwach gesteigert wurde, dennoch lag die Offenzelligkeit unter der des Schaumstoffes mit dem konventionellen Zellöffner. Ein erhöhter Einsatz des hochverzweigten Polyesters wird jedoch durch seine begrenzte Löslichkeit limitiert.

Ziel dieser Arbeit war es, neue Anwendungsgebiete für hochverzweigte Polyester in PU-Systemen aufzuzeigen. Durch eine umfassende chemische und physikalische Charakterisierung gelang es, das Verhalten der hochverzweigten Polyester in Polyolen mit der Struktur und Strukturumwandlungen auf molekularer Ebene zu interpretieren. Aufgrund des aufgezeigten Verhaltens der Abmischungen konnte

gezielt Eigenschaften wie das Fleißverhalten bzw. die Zellöffnung im PU-Schaumstoff beeinflusst werden. Aufgrund der Komplexität der PU-Systeme war es ein nicht zu erwartendes Ergebnis. Das Potential hochverzweigter Polyester allgemein und in PU-Schaumstoffen im speziellen ist bei weitem noch nicht ausgeschöpft.

## 6 Ausblick

Zum besseren Verständnis der Wechselwirkungen zwischen den hochverzweigten Polyestern und dem Esterdiol bzw. dem Polyetherpolyol im Blend wären Berechnung der Wechselwirkungsparameter  $\chi$  hilfreich. Eine weitere Möglichkeit der Charakterisierung des Mischungs- bzw. Entmischungsverhaltens der Blends oder Abmischungen stellt die Berechnung der Löslichkeitsparameter beider Polymere dar<sup>171</sup>.

Die Verbesserung von Verarbeitungsparametern bzw. Gebrauchseigenschaften von PU-Schaumstoffen wird weiterhin im Interesse der vorwiegend industriellen Forschung stehen. In diesem Zusammenhang sollten auch hochverzweigte Polyester betrachtet werden. Anhand einiger Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass der Zusatz der hochverzweigten Polyester zu Verbesserung von Gebrauchs- und Verarbeitungseigenschaften des PU-Hartschaumstoffes führt. Der Einfluss der hochverzweigten Polyester auf Schaumstoffe nach gängigen Rezepturen sollte untersucht und gegebenenfalls genutzt werden.

Durch die Veresterung hochverzweigter Polyester mit längererkettigen Säurechloriden und deren Einbau in PU-Schaumstoffe sollte eine Verbesserung der Löslichkeit und damit der Wirksamkeit des Treibmittels erreicht werden. Modifizierungen mit längeren Alkylketten sind bekannt. Der Einsatz solcher Verbindungen im PU-Schaumstoff wurde bisher nicht untersucht. Vorversuche können in diesem Zusammenhang einfach über Extraktionsversuche mit dem Treibmittel (Pentan) durchgeführt werden.

Der Einbau von labilen Funktionalitäten wie labile Carbonate oder Azo- bzw. Triazengruppen in die hochverzweigten Polyester, die während des Verschäumens Kohlendioxid bzw. Stickstoff freisetzen und somit den Eintrag an Treibmittel verringern, ist vorstellbar und würde sich gleichzeitig auf die Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit und der Dichte des geschlossenzelligen PU-Hartschaumstoffes positiv auswirken (Erfahrungen im Einsatz dieser Verbindungen in anderen Polymermatrices existieren bereits<sup>172,173</sup>).

Durch die hohe Dichte an Funktionalitäten in den hochverzweigten Polyestern ist eine Anbindung von Katalysator-, Farbstoffmoleküle o.ä. denkbar. Der höhere synthetische Aufwand würde zu einer direkten Einbindung der Moleküle in die Schaumstoffmatrix führen.

## 7 Experimenteller Teil

### 7.1 Geräte

**<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR:** Advanced Bruker 500 MHz, Lösungsmittel DMSO-d<sub>6</sub> (Referenz: Protonen des Lösungsmittels). Quantitatives <sup>13</sup>C-NMR wurde aufgenommen durch „inverse gated decoupling“ (Puls 90°, 30s zeitversetzt). Die Zuordnung der Signale erfolgte unter Auswertung der HMQC und HMBC-Spektren. Für die Untersuchungen am Gel wurden 6 mg des Polymers in 55 ml DMSO-d<sub>6</sub> gelöst.

**FT- IR:** FTIR Spektrometer IFS 66v (Bruker).

ATR-Einheit: "Golden Gate Einfachreflexion Diamant ATR-Einheit" (heizbare Version, Messungen von RT bis 200°C möglich), Messparameter: MCT-Detektor, Auflösung 4 cm<sup>-1</sup>, 100 scans je Messung 4000 - 600 cm<sup>-1</sup>.

**GPC:** Säulen: Zorbax PSM 60 + 300 oder Zorbax PSM Triomodal-S

Lösungsmittel: DMAc, 2 Vol % Wasser, 3 g/l LiCl

Detektor: RI (RI/Viskositäts-Detektor, Knauer, Berlin, Germany)

Kalibrierung: PVP (Poly(2-vinylpyridin)) Standards

**Fraktionierung:** Glaspartikel ("Ballotini"), Durchmesser 0.1 – 0.2 mm)

Lösungsmittel: THF, Nichtlösemittel: n-Hexan

TALLS-Detektor (Precision Detector, 15° und 90°, Polymer Laboratories Ltd., Shropshire, UK

**MALDI-TOF-MS:** HP G2025A MALDI-TOF-MS System,

Matrix: THF/2,5-Dihydroxybenzoesäure oder Sinapinsäure

Laserenergie 2,35-11,78 µJ

**TGA:** Perkin Elmer TGA 7, Software: Pyris Version 3.51

Temperaturprogramm: 50 bis 700°C

Heizrate: 10 K / min

Gas: Stickstoff

**DSC:** Perkin Elmer TGA 7, Software: Pyris Version 3.51

Temperaturprogramm: -60 bis 120°C, Gas: Stickstoff

Heizrate: 20 K / min

Kühlrate: 80 K /min

Die Auswertung zur Bestimmung des Glasübergangszustandes erfolgte unter Nutzung der zweiten Heizkurve.

**DMA:** Du Pont 981 Dynamic Mechanical Analyzer

Frequenzen: 3 bis 100 Hz, Dämpfungsrate: 0.01 bis 1.0

Temperatur -150°C bis 500°C, Heizrate: 0.5 bis 20°C/min.

**Rheologie:** Rheometer ARES von Rheometric Scientific

Temperaturkontrolle durch Stickstoffstrom (-50 bis 600°C)

Geometrie: Couette (27 x 25 x 32 mm)

**Röntgen (WAXS):** Röntgendiffraktometer P4 (Siemens AG Karlsruhe, jetzt: BRUKER Karlsruhe), 40 kV, 30 mA, Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung (selektiert mittels primärem Grafit-Monochromator)

Messung des Streufeldes radial:  $2\Theta = \text{ca. } 1.5 \dots 40^\circ$  in Transmission mittels Flächendetektor HiStar / GADDS, Detektorblende  $\varnothing = 0.5 \text{ mm}$  (Abstand 12 cm), Messzeit  $\Delta t = 360 \text{ s}$  (Akkumulation)

**SAXS:** SAXS-Untersuchungen mit dem Pinhole-System (S1 = 0.9 mm / S2 = 0.1 mm / S3 = 0.6 mm) und Histar-Flächendetektor. Die Messungen erfolgten mit CuK<sub>α</sub>1-Strahlung (Osmic-Doppelspiegel) bei 25°C. Der Abstand Probe - Detektor betrug 900 mm (kurzes Rohr). Die 2D-Streubilder wurden auf Detektoreffektivität, geometrische Verzerrungen und Untergrund korrigiert. Für die Auswertung mit dem Programm SAXS erfolgte ein radialer Scan mit einer Chi-Integration über 360°.

**AFM:** Multimode von Digital Instruments, Santa Barbara USA

Heiztisch: Digital Instruments

AFM Spitze: Nanosensors Germany, Si (Konstante ca. 1.5 bis 3.7 N/m)

Aufnahmemodus: tapping mode, Scanrate: 1Hz und kleiner

**Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS):**

Die XPS-Untersuchungen erfolgten am Röntgen-Photoelektronenspektrometer AXIS ULTRA der Firma KRATOS ANALYTICAL (England). Als Strahlungsquelle kam eine Mono-Al Ka<sub>1,2</sub>-Anode mit 300 W Leistung bei 20 mA zum Einsatz. Die Arbeitsenergie im Analysator betrug 160 eV für Übersichtsspektren und 20 eV für aufgelöste Spektren. Zur Ladungskompensation wurde eine Niedrigenergie-Elektronenquelle (Filament) in Verbindung mit der magnetischen Immersionslinse der Extraktions-Elektronenoptik eingesetzt. Die Auswertung der Spektren erfolgte wie in der Literatur beschrieben<sup>174,175</sup>.

**Schaumstofftests:** BASF Schwarzheide GmbH, PFO/P

**Reaktionszeit:** Schaumhöhenqualifizierungssystem LRS 3V3, Format Messtechnik GmbH (beschrieben in<sup>176</sup>)

**Boltzentest:** Tiratest 2702, Serie R 01/99, Gerät der TIRA GmbH

**REM:** Gemini Firma Leo 1530, Pt/Pd besputtert (~10 nm), 5 kV

**EDX:** Oxford Instruments, C besputtert (~10nm), 20 kV, Be-window,  $K_{\alpha} = 0.677$

**Fluorgehaltbestimmung im Schaumstoff<sup>177</sup>:** Die Probe wurde in der Sauerstoffdruckbombe (IKA-AOD-Apparatur) verbrannt, dabei werden die Verbrennungsprodukte in einer Absorptionslösung aufgenommen und der Fluorgehalt mittels Ionenchromatographie (Kompakt IC 761 Fa. Metrohm) bestimmt.

## 7.2 Chemikalien

In Tabelle 20 sind alle verwendeten Chemikalien aufgeführt.

**Tabelle 20.** Chemikalien

Chemikalien	Reinheit	Firma
Acetylchlorid	> 98 %	Merck
4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)valeriansäure	95 %	Lancaster
2,2-Bis(hydroxymethyl)propansäure	> 98 %	Lancaster
Dipentaerythrit		Aldrich
Dibutylzinndiacetat	> 98 %	Merck
Esterdiol		BASF
2-Ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol (TMP)	> 99 %	Merck
Pentaerythrit	> 98 %	Merck
Pivalinsäure	> 98 %	Merck
Polyetherpolyol		BASF
Polyethylenglycol 400		Fluka
Polypropylenglycol 400		Fluka
Polyethylenglycol 2000		Merck
Pyridin (über Molsieb)		Fluka
Resorcin	> 99 %	Merck
Tetraisopropyltitanat	> 98%	Merck
Trifluoressigsäureanhydrid	> 99 %	Merck
Trifluormethansulfonsäurechlorid	> 98 %	Merck
Toluol-4-sulfonsäure Monohydrat	> 98 %	Merck

Sämtliche Lösungsmittel wurden ohne weitere Vorreinigung eingesetzt.

Die beiden Polyole (Esterdiol und Polyetherpolyol) wurden von der BASF Schwarzheide GmbH bezogen und sind in Tabelle 9 beschrieben.

### 7.3 Synthese der hochverzweigten Polyester

Die AZ... bzw. die P21-... verweisen auf Nummern im Laborjournal.

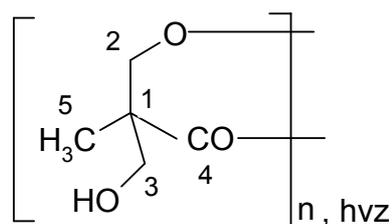
Allgemeine Synthesevorschrift für die Polykondensation:

In einem 3-Halskolben, bestückt mit Rührer, Gaseinleitungs und –ableitungsrohr, wurden das Monomer oder die Monomere und der feste Katalysator vorgelegt und bis 185°C erwärmt. Wird ein flüssiger Katalysator verwendet, wird dieser nach Erreichen der Reaktionstemperatur zugefügt. Für 2 h wird Stickstoff durch die Schmelze geleitet, und danach Vakuum angelegt. Die Reaktion ist beendet, wenn das Vakuum konstant bleibt.

Die abgekühlte Polymerschmelze wird in THF gelöst und entsprechend durch Ausfällen aufgearbeitet. Die Fällungsmittel sind beim jeweiligen Polymer aufgeführt. Das ausgefällte Produkt wird anschließend im Vakuum bei 40°C getrocknet.

#### 7.3.1 Hochverzweigte Polyester ohne Kernmolekül

##### Polymer **P1** auf der Basis von 2,2-Bis(hydroxymethyl)propansäure



#### **P1**

Monomer: 2,2-Bis(hydroxymethyl)propansäure

Katalysator: p-TSA oder wie in Kapitel 4.1.1.2 beschrieben

Aufarbeitung: Ausfällen in Diethylether

Ansatz (AZ 7): 246 g (1.84 mol) 2,2-Bis(hydroxymethyl)propansäure, 920 mg (0.26 mol%) p-TSA

Ausbeute: 86 %

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{d}_6\text{-DMSO}$ ) ppm:**  $\delta = 1.02$  ( $\text{CH}_3$  t);  $1.08$  ( $\text{CH}_3$  l);  $1.17$  ( $\text{CH}_3$  d);  $3.47$  (m,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ),  $4.11$  (m,  $\text{CH}_2\text{OCO}$ );  $4.56$  (m, OH t);  $4.91$  (m, OH l),  $11.97$ ,  $12.40$ ,  $12.86$  (3 s, COOH).

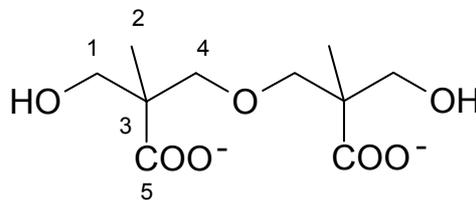
**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{d}_6\text{-DMSO}$ ) ppm:**  $\delta = 16.82$ ,  $16.88$ ,  $16.91$ ,  $16.97$ ,  $17.00$ ,  $17.19$ ,  $17.41$  (C-5);  $46.37$  (C-1 d);  $48.36$  (C-1 l);  $50.35$  (C-1 t);  $63.81$  (C-3 dt);  $63.87$  (C-3 lt);  $64.00$  (C-3 l);  $64.73$ ,  $64.96$ ,  $65.17$ ,  $65.46$ ,  $65.02$ ,  $66.08$  (C-2);  $171.92$ ,  $172.05$ ,  $172.16$  (C-4 d);  $172.85$ ,  $172.94$ ,  $173.00$ ,  $173.06$ ,  $173.16$ ,  $173.29$  (C-4 l);  $173.96$ ,  $174.16$  (C-4 d);  $174.42$  (C-4 t);  $175.28$ ,  $175.39$ ,  $176.71$  (COOH).

**IR  $\text{cm}^{-1}$ :**  $\nu = 3367$  (OH);  $2977$ ,  $2943$ ,  $2884$  (CH);  $1722$  (CO);  $1119$ ;  $1039$ .

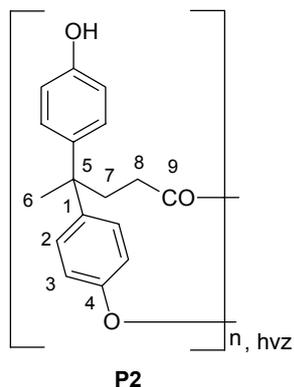
**DB<sub>Fréchet</sub>:** 43 % (Dazu wurden die Signale bei  $\delta = 1.02$ ,  $1.08$ ,  $1.17$  ppm verwendet.)

Unterschiedliche Proben wurden bereits in Tabelle 2 hinsichtlich ihrer Molmasse und Glasübergangstemperatur charakterisiert.

#### Nebenprodukt:



**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{d}_6\text{-DMSO}$ ) ppm:**  $\delta = 20.62$  (C2);  $52.33$ ,  $52.37$  (C3);  $68.31$  (C1);  $77.59$ ,  $77.62$  (C4);  $185.87$ ,  $185.88$  (C5).

Polymer P2 auf der Basis von 4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)valeriansäure

Monomer: 4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)valeriansäure

Katalysator: Dibutylzinndiacetat

Aufarbeitung: Ausfällen in Wasser, dann n-Hexan

Ansatz (AZ 32): 243 g (0.849 mol) 4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)valeriansäure, 5 Tropfen Dibutylzinndiacetat

Ausbeute: 83 %

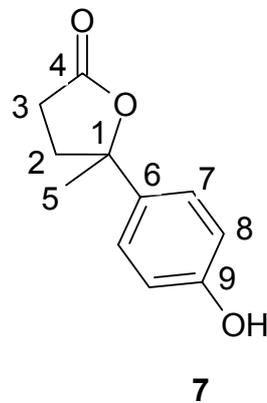
**<sup>1</sup>H-NMR (d<sub>6</sub>-DMSO) ppm<sup>82</sup>:**  $\delta$  = 1.46, 1.52, 1.57, 1.62 (CH<sub>3</sub>); 1.94 (CH<sub>2</sub>-COOH); 2.21, 2.28, 2.35, 2.41 (CH<sub>2</sub>); 6.66, 6.97, 7.18 (CH<sub>Aromat</sub>), 9.14, 9.17, 9.20, 9.23, 9.41 (OH), 11.97 (COOH).

**<sup>13</sup>C-NMR (d<sub>6</sub>-DMSO) ppm:**  $\delta$  = 27.33 (1t), 27.12 (1l), 26.95 (1d), 27.44 (2t), 27.22 (2l), 27.03 (2d) (C6); 30.07 (1t), 29.98 (1l), 29.86 (1d), 30.10 (2t), 30.02 (2l), 29.91 (2d) (C8); 36.50 (1t), 36.29 (1l), 36.11 (1d), 36.19 (2t), 35.96 (2l), 35.78 (2d) (C7); 43.87 (1t), 44.36 (2l), 44.85 (1d), 43.99 (2t), 44.46 (2l), 44.94 (2d) (C5); 139.44 (1t), 127.8 – 128.0 (1t, 1l), 127.92 (2t), 128.03 (2l) (C2); 114.78 (1t), 114.95 (1l), 114.84 (2t), 115.02 (2l) (C3); 138.44 (1l), 139.20 (2t), 138.17 (2l) (C1); 155.09 (1t), 155.31 (1l), 155.18 (2t), 155.41 (2l) (C4); 171.99 (2t), 171.89, 171.85 (2l), 171.74, 171.71 (2d) (C9); 174.80 (1t), 174.63 (1l), 174.46 (2d), 172.04.

**IR cm<sup>-1</sup>:**  $\nu$  = 3356 (OH); 3060 (CH<sub>Aromat</sub>); 2965, 2875 (CH); 1724 (CO); 1509; 1205; 1171; 832.

**DB<sub>Frechet</sub>:** 51 % (Dazu wurden die Signale des C5 verwendet.)

Unterschiedliche Proben wurden bereits in Tabelle 3 hinsichtlich ihrer Molmasse und Glasübergangstemperatur charakterisiert.

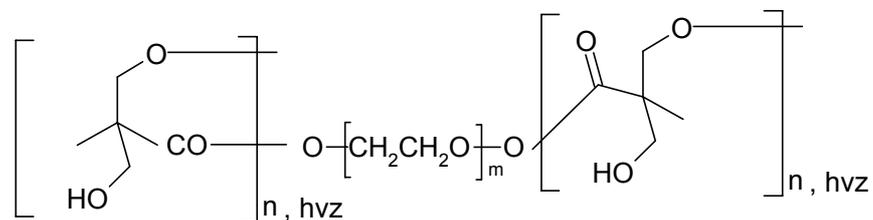
**Nebenprodukt:**

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{d}_6\text{-DMSO}$ ) ppm:**  $\delta = 1.35, 1.45$  (2s, C5);  $2.21, 2.35$  (2m, C2),  $2.43, 2.69$  (2m, C3);  $6.75$  (m, C8);  $7.18$  (m, C7),  $9.45$  (OH).

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{d}_6\text{-DMSO}$ ) ppm:**  $\delta = 28.72$  (C3);  $28.61$  (C5);  $35.33$  (C2);  $76.38$  (C4);  $86.52$  (C1);  $115.07$  (C7);  $125.50$  (C8);  $134.96$  (C6);  $156.65$  (C9).

## 7.3.2 Hochverzweigte Polyester mit Kernmolekül

Polymer auf der Basis von 2,2-Bis(hydroxymethyl)propansäure mit dem Kernmolekül Polyethylenglykol (M=400 g/mol)

**P1-PEG400**

Monomer: 2,2-Bis(hydroxymethyl)propansäure

Kernmolekül: Polyethylenglykol (M=400 g/mol)

Katalysator: p-TSA

Aufarbeitung: Ausfällen in Diethylether

Ansatz (AZ 73): 61.0 g (0.454 mol) 2,2-Bis(hydroxymethyl)propansäure, 20.0 g (0.050 mol) PEG 400, 0.250 g (0.260 mol%) p-TSA

Ausbeute: 91 %

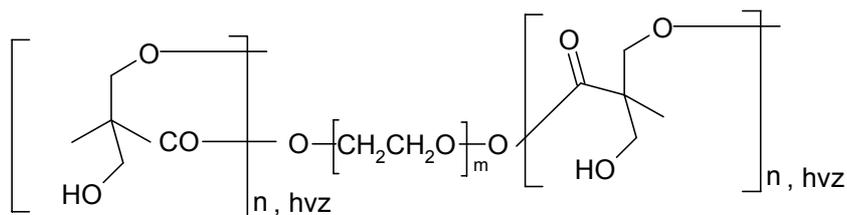
**<sup>1</sup>H-NMR (d<sub>6</sub>-DMSO) ppm:** δ = 1.01 (CH<sub>3</sub> t); 1.04 (CH<sub>3</sub> l); 1.07, 1.17 (CH<sub>3</sub> d); 3.42 (m, CH<sub>2</sub>OH), 3.51 (K CH<sub>2</sub>O); 3.60 (K CH<sub>2</sub>OCO); 4.11 (m, CH<sub>2</sub>OCO); 4.59 (m, OH t); 4.90 (m, OH l), 11.97, 12.40, 12.86 (3 s, COOH).

**<sup>13</sup>C-NMR (d<sub>6</sub>-DMSO) ppm:** δ = 16.79, 16.84, 16.94, 16.97, 17.04, 17.17, 17.42 (CH<sub>3</sub>); 45.72, 46.88 (C<sub>t</sub> d); 48.65, 48.35, 48.41 (C<sub>t</sub> l); 50.23, 50.32 (C<sub>t</sub> t); 60.33 (CH<sub>2</sub>OH); 63.20 (CH<sub>2</sub>OCO t); 63.64 (CH<sub>2</sub>OCO l); 63.85, 63.99, 63.94 (CH<sub>2</sub>OH); 65.17, 65.46, (CH<sub>2</sub>OCO); 68.17 (d), 68.28 (l), 68.41 (t) (K OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCO); 69.87, 72.41 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH); 171.93, 173.05, 173.14, 173.26, 173.50, 173.63, 174.15, 174.23, 174.40, 174.76, 175.37 (COOH).

**IR cm<sup>-1</sup>:** ν = 3311 (OH); 2844, 2884 (CH), 1721 (CO); 1459; 1213; 1122; 1040; 679.

Unterschiedliche Proben wurden bereits in Tabelle 6 hinsichtlich ihrer Molmasse und Glasübergangstemperatur charakterisiert.

Polymer auf der Basis von 2,2-Bis(hydroxymethyl)propansäure mit dem Kernmolekül Polyethylenglykol (M=2000 g/mol)



### P1-PEG2000

Monomer: 2,2-Bis(hydroxymethyl)propansäure

Kernmolekül: Polyethylenglykol (M = 2000 g/mol)

Katalysator: p-TSA

Aufarbeitung: Ausfällen in Diethylether

Ansatz (AZ 55): 42.7 g (0.318 mol) 2,2-Bis(hydroxymethyl)propansäure, 70.0 g (0.035 mol) PEG 2000, 0.017 g (0.260 mol%) p-TSA

Ausbeute: 89 %

AZ 55

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{d}_6\text{-DMSO}$ ) ppm:**  $\delta = 1.01$  ( $\text{CH}_3$  t);  $1.02$  ( $\text{CH}_3$  l);  $1.04$ ,  $1.17$  ( $\text{CH}_3$  d);  $1.15$ ;  $1.17$ ;  $3.37$ ,  $3.38$  (m,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ),  $3.48$ ,  $3.50$  (K  $\text{CH}_2\text{O}$ );  $3.59$ ,  $3.64$ ,  $3.65$  (K  $\text{CH}_2\text{OCO}$ );  $4.10$ ,  $4.53$  (m,  $\text{CH}_2\text{OCO}$ );  $4.57$  (m, OH t);  $4.86$  (m, OH l).

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{d}_6\text{-DMSO}$ ) ppm:**  $\delta = 16.82$ ,  $16.88$ ,  $17.05$ ,  $17.17$ ,  $17.41$  ( $\text{CH}_3$ );  $45.72$ ,  $46.37$  ( $\text{C}_t$  d);  $47.63$ ,  $47.70$ ,  $48.40$  ( $\text{C}_t$  l);  $50.23$ ,  $50.32$  ( $\text{C}_t$  t);  $60.33$  ( $\text{CH}_2\text{OH}$ );  $63.17$  (K  $\text{CH}_2\text{OCO}$ );  $68.30$  (K  $\text{CH}_2\text{OCO}$  l);  $68.40$  (K  $\text{CH}_2\text{OCO}$  t);  $69.89$  (K  $\text{CH}_2\text{OH}$ );  $72.43$  (K  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ );  $173.09$ ,  $173.24$ ,  $173.60$ ,  $174.13$ ,  $174.21$ ,  $174.38$ ,  $174.47$ ,  $174.72$ ,  $175.37$ ,  $175.50$  ( $\text{COOH}$ ).

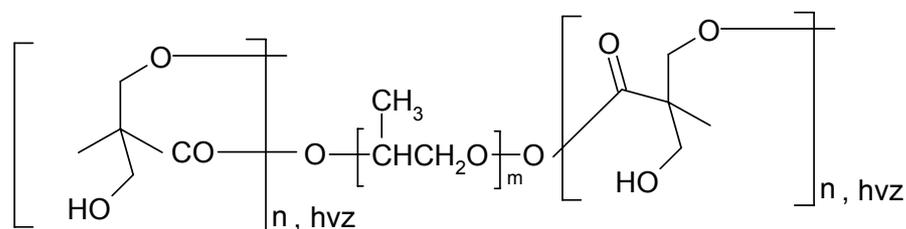
**Modifizierung:** 15 % des PEG 2000 umgesetzt

**IR  $\text{cm}^{-1}$ :**  $\nu = 3315$  (OH);  $2845$ ,  $2890$  (CH),  $1722$ (CO);  $1459$ ;  $1214$ ;  $1123$ ;  $1040$ ;  $680$ .

**Molmasse (GPC):**  $M_n = 1800$  g/mol,  $M_w = 2700$  g/mol, PD = 1.50

**Glasübergang (DSC):**  $-29^\circ\text{C}$

Polymer auf der Basis von 2,2-Bis(hydroxymethyl)propansäure mit dem Kernmolekül Polypropylenglykol (M=400 g/mol)



### P1-PPG400

Monomer: 2,2-Bis(hydroxymethyl)propansäure

Kernmolekül: Polypropylen (M = 400 g/mol)

Katalysator: p-TSA

Aufarbeitung: Ausfällen in Diethylether

Ansatz: 91.5 g (0.455 mol) 2,2-Bis(hydroxymethyl)propansäure, 30.0 g (11.0 mol%)

PPG 400, 0.683 (0.260 mol%) p-TSA

Ausbeute: 75 %

AZ 105

**$^1\text{H-NMR}$  ( $d_6\text{-DMSO}$ ) ppm:**  $\delta = 1.04$  ( $\text{CH}_3$  t);  $1.09$  ( $\text{CH}_3$  l);  $1.19$  ( $\text{CH}_3$  d);  $3.37, 3.50$  (m,  $\text{CH}_2\text{OH}$ , K  $\text{CH}_2\text{O}$ , K  $\text{CH}_2\text{OCO}$ );  $4.13$  (m,  $\text{CH}_2\text{OCO}$ );  $4.62$  (m, OH t);  $4.94$  (m, OH l).

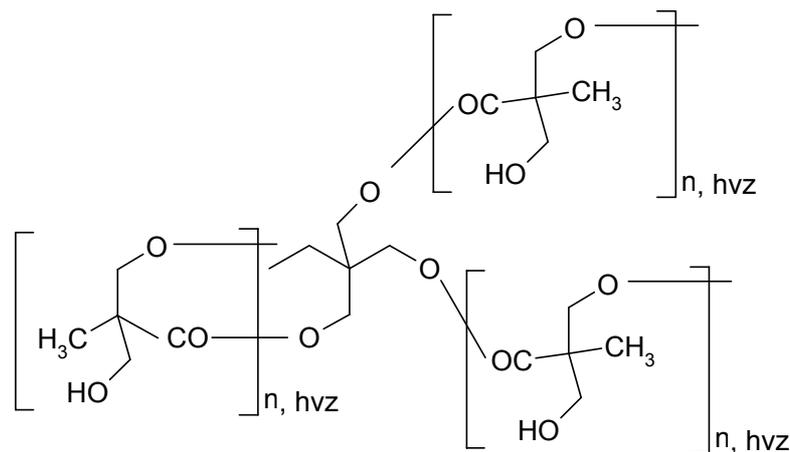
**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $d_6\text{-DMSO}$ ) ppm:**  $\delta = 16.92, 17.17, 17.91$  ( $\text{CH}_3$ );  $18.90$  (K  $\text{CH}_3\text{CHOCO}$ );  $20.31$  (K  $\text{CH}_3\text{CHOH}$ );  $42.12, 42.18, 42.31, 45.71, 46.32, 46.66, 47.29, 48.32, 49.35, 50.31$  ( $\text{C}_t$ );  $60.33$  ( $\text{CH}_2\text{OH}$ );  $63.82, 63.95$  ( $\text{CH}_2\text{OH}$ );  $65.57$  ( $\text{CH}_2\text{OCO}$ );  $70.95, 71.04, 71.80, 72.06, 72.47, 72.84$  (K  $\text{CH}_2\text{OCO}$ );  $74.30, 74.58$  (K  $\text{CH}_2\text{OH}$ );  $171.85, 172.45, 172.89, 173.00, 173.11, 173.24, 173.49, 174.11, 174.38$  ( $\text{COOH}$ ).

**IR  $\text{cm}^{-1}$ :**  $\nu = 3390$  (OH);  $2976, 2942, 2882$  (CH);  $1724$  (CO);  $1118, 1044, 1005$ .

**Molmasse (GPC):** nicht bestimmbar, da Probe nicht löslich in DMAc oder THF

**Glasübergang (DSC):**  $54^\circ\text{C}$ ,  $T_m = 68^\circ\text{C}$

Polymer auf der Basis von 2,2-Bis(hydroxymethyl)propansäure mit dem Kernmolekül 2-Ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol



**P1-TMP**

Monomer: 2,2-Bis(hydroxymethyl)propansäure

Kernmolekül: 2-Ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol (TMP)

Katalysator: p-TSA

Aufarbeitung: Ausfällen in Diethylether

Ansatz (AZ 43):  $100\text{ g}$  ( $0.745\text{ mol}$ ) 2,2-Bis(hydroxymethyl)propansäure,  $11.1\text{ g}$  ( $0.083\text{ mol}$ ) TMP,  $0.410\text{ g}$  ( $0.260\text{ mol}\%$ ) p-TSA

Ausbeute:  $86\%$

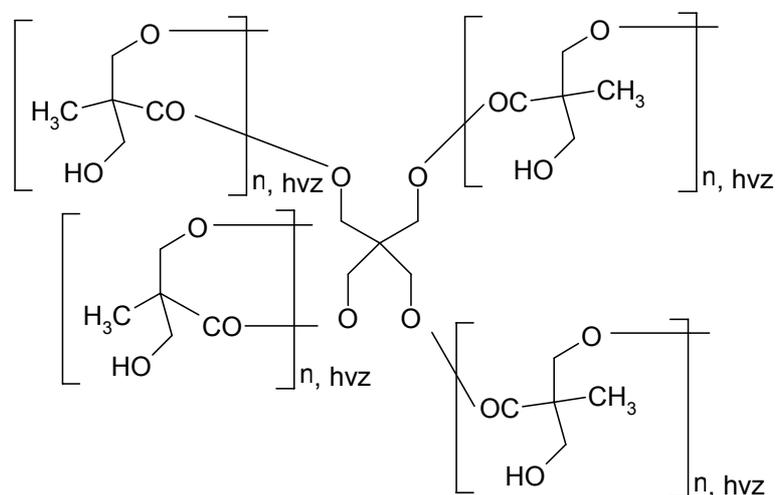
**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{d}_6\text{-DMSO}$ ) ppm:**  $\delta = 0.82$  (K  $\text{CH}_3$ ); 1.02, 1.04, 1.08, 1.09 ( $\text{CH}_3$ ); 1.17, 1.28 ( $\text{K}_1$ ), 1.36 ( $\text{K}_2$ ), 1.45 ( $\text{K}_3$ ) (K  $\text{CH}_2$ ); 3.28, 3.34, 4.82 (K  $\text{CH}_2\text{OCO}$ ); 3.47 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ); 3.94, 4.11 ( $\text{CH}_2\text{OCO}$ ), 4.59, 4.90 (OH); 12.40, 12.53, 12.86 ( $\text{COOH}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{d}_6\text{-DMSO}$ ) ppm:**  $\delta = 7.47$  (K  $\text{CH}_3$ ); 16.87, 16.96, 17.22 ( $\text{CH}_3$ ); 21.98, 22.39, 22.84 ( $\text{K}_2$   $\text{CH}_2$ ); 41.06 ( $\text{K}_3$ ), 41.92 ( $\text{K}_2$ ), 42.76 ( $\text{K}_1$ ) (K  $\text{C}_t$ ); 45.75, 46.36, 46.41, 46.47, 46.70 (d), 48.27, 48.36, 46.42, 48.52 (t), 50.35, 50.44 (l) ( $\text{C}_t$ ); 61.04, 61.14, 61.37 (K  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 63.86, 63.96, 64.11 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 65.17, 65.42 ( $\text{COOCH}_2$ ), 171.90, 172.03, 172.16 (d), 172.94, 173.06, 173.15, 173.28, 173.40 (t), 174.15, 174.41, 174.54 (l) ( $\text{COOH}$ ).

**IR  $\text{cm}^{-1}$ :**  $\nu = 3329$  (OH); 2944 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ); 2885 (CH); 1721 (CO); 1467, 1213; 1122; 1039, 679.

Unterschiedliche Proben wurden bereits in Tabelle 6 hinsichtlich ihrer Molmasse und Glasübergangstemperatur charakterisiert.

Polymer auf der Basis von 2,2-Bis(hydroxymethyl)propansäure mit dem Kernmolekül Pentaerythrit



**P1-Penta**

Monomer: 2,2-Bis(hydroxymethyl)propansäure

Kernmolekül: Pentaerythrit

Katalysator: p-TSA

Aufarbeitung: Ausfällen in Diethylether

Ansatz: 100 g (0.746 mol) 2,2-Bis(hydroxymethyl)propansäure, 11.2 g (0.082 mol) Pentaerythrit, 0.410 g (0.260 mol%) p-TSA

Ausbeute: 77 %

AZ 126

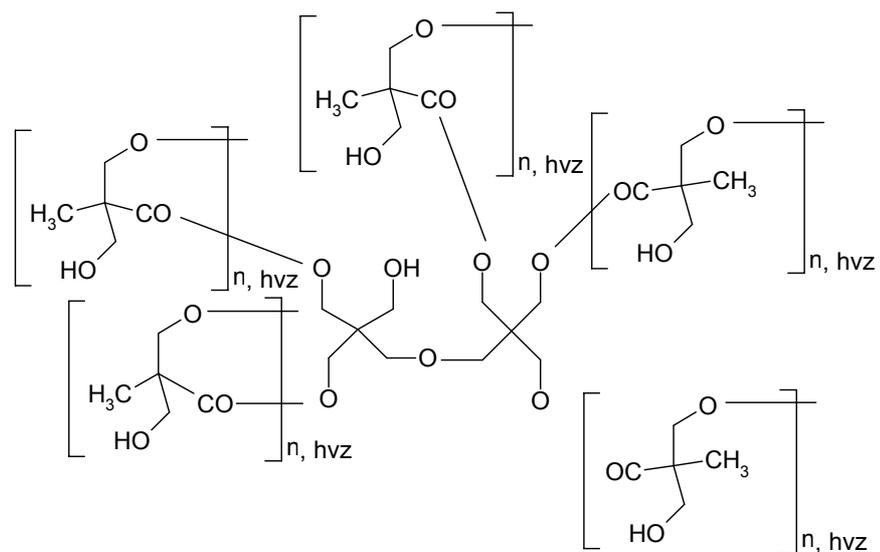
**<sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR:** Die Aufnahme der Spektren war nicht möglich, da die Probe unlöslich in gängigen NMR-Lösungsmitteln war.

**IR cm<sup>-1</sup>:**  $\nu$  = 3352 (OH); 2945, 2884 (CH); 1718 (CO); 1461; 1119; 1039.

**Molmasse (GPC):** nicht bestimmbar, da Probe unlöslich in DMAc und THF

**Glasübergang (DSC):** 35°C

Polymer auf der Basis von 2,2-Bis(hydroxymethyl)propansäure mit dem Kernmolekül Dipentaerythrit



**P1-Dipenta**

Monomer: 2,2-Bis(hydroxymethyl)propansäure

Kernmolekül: Dipentaerythrit

Katalysator: p-TSA

Aufarbeitung: Ausfällen in Diethylether

Ansatz: 100 g (0.746 mol) 2,2-Bis(hydroxymethyl)propansäure, 20.9 g (0.082 mol)

Dipentaerythrit, 0.410 g (0.260 mol%) p-TSA

Ausbeute: 91 %

AZ 127

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{d}_6\text{-DMSO}$ ) ppm:**  $\delta = 1.02$  ( $\text{CH}_3$  t);  $1.08$  ( $\text{CH}_3$  l);  $1.17$  ( $\text{CH}_3$  d);  $3.47$  (m,  $\text{CH}_2\text{OH}$ );  $3.99$ ,  $4.11$  (m,  $\text{CH}_2\text{OCO}$ );  $4.59$  (m, OH t);  $4.90$  (m, OH l).

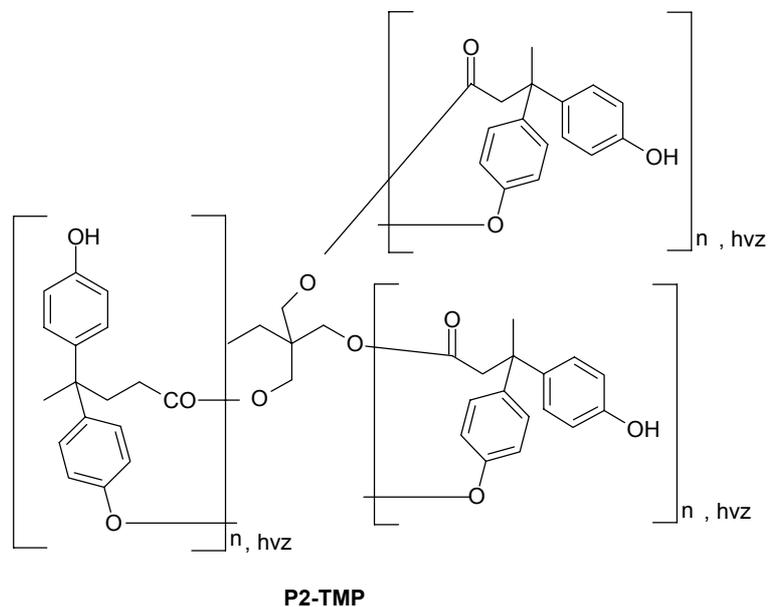
**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{d}_6\text{-DMSO}$ ) ppm:**  $\delta = 16.88$ ,  $17.00$ ,  $17.26$  (C-5);  $43.27$  ( $\text{K}_3$ );  $44.18$  ( $\text{K}_2$ );  $44.97$ ,  $45.09$  ( $\text{K}_1$ );  $44.76$ ,  $45.82$ ,  $45.90$ ,  $46.41$  ( $\text{K}_0$ ),  $46.28$  (C-1 d);  $48.36$ ,  $40.42$  (C-1 l);  $50.35$  (C-1 t);  $60.66$  ( $\text{K}_1$   $\text{CH}_2\text{OH}$ );  $61.10$  ( $\text{K}_0$   $\text{CH}_2\text{OH}$ );  $63.26$  (C-3);  $63.87$  (C-3 und  $\text{K}_2$   $\text{CH}_2\text{OCO}$ );  $65.18$ ,  $65.61$  (C-2);  $69.76$  ( $\text{K}_2$   $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ );  $70.20$  ( $\text{K}_1$   $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ );  $70.8$ ,  $71.87$ ,  $73.1$  ( $\text{K}_2$   $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ );  $172.0$ ,  $172.95$ ,  $173.09$ ,  $173.17$ ,  $173.29$ ,  $173.88$ ,  $174.18$ ,  $174.42$ ,  $174.67$  (C-4).

**IR  $\text{cm}^{-1}$ :**  $\nu = 3320$  (OH);  $2964$ ,  $2875$  (CH);  $1709$  (CO);  $1215$ ,  $1174$ ,  $830$ .

**Molmasse (GPC):**  $M_n = 5900$  g/mol,  $M_w = 13\,200$  g/mol, PD = 2.24

**Glasübergang (DSC):**  $41^\circ\text{C}$

Polymer auf der Basis von 4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)valeriansäure mit dem Kernmolekül 2-Ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol



Monomer: 4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)valeriansäure

Kernmolekül: 2-Ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol

Katalysator: Dibutylzinndiacetat

Aufarbeitung: Ausfällen in Wasser und anschließend in n-Hexan

Ansatz: 97.0 g (0.337 mol) 4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)valeriansäure, 5.00 g (0.038 mol) TMP, 5 Tropfen Dibutylzinndiacetat

Ausbeute: 81 %

AZ 54

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{d}_6\text{-DMSO}$ ) ppm:**  $\delta = 1.41, 1.46, 1.51, 1.57$  ( $\text{CH}_3$ ); 1.99 ( $\text{CH}_2\text{-COOH}$ ); 2.21, 2.24 ( $\text{CH}_2$ ); 3.33 (K  $\text{CH}_2\text{OH}$ ); 6.64, 6.91, 7.10 ( $\text{CH}_{\text{Aromat}}$ ), 9.14, 9.20 (OH).

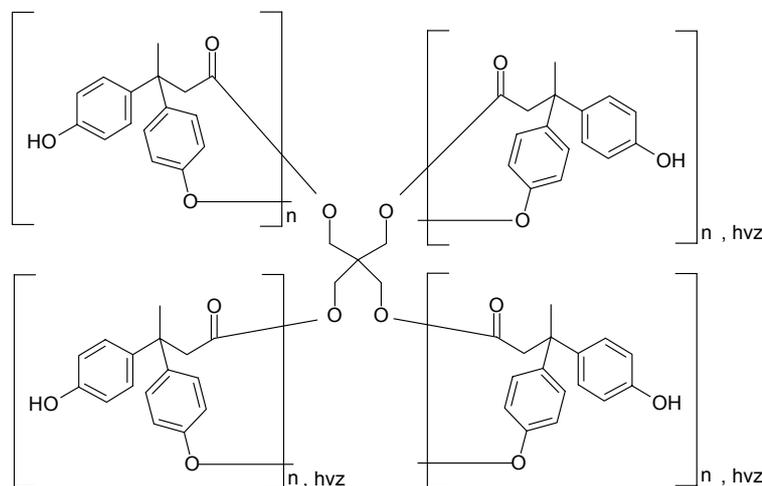
**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{d}_6\text{-DMSO}$ ) ppm:**  $\delta = 27.0, 27.1, 27.2, 27.3, 27.4$  ( $\text{CH}_3$ ) 35.8, 36.0, 36.1, 36.2, 36.3, 36.4, 36.5 ( $\text{CH}_2$ ), 43.9, 44.0, 44.3, 44.5, 44.9, 45.0 ( $\text{C}_q$ ), 114.8, 115.0, 127.8-128.0, 138.2, 138.4, 139.2, 139.4, 155.1, 155.2, 155.3, 155.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 171.7, 171.9, 172.0, 174.5, 174.6, 174.8 ( $\text{COOH}$ ,  $\text{COOR}$ ).

**IR  $\text{cm}^{-1}$ :**  $\nu = 3331, 3063$  (OH); 2968 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ); 2876 (CH); 1707 (CO); 1612; 1595; 1510; 1437; 1206; 1173; 831.

**Molmasse (GPC):**  $M_n = 1300$  g/mol,  $M_w = 2700$  g/mol, PD = 2.08

**Glasübergang (DSC):** 50°C

Polymer auf der Basis von 4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)valeriansäure mit dem Kernmolekül Pentaerythrit



**P2-Penta**

Monomer: 4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)valeriansäure

Kernmolekül: Pentaerythrit

Katalysator: Dibutylzinndiacetat

Aufarbeitung: Ausfällen in Wasser und anschließend in n-Hexan

Ansatz: 100 g (0.349 mol) 4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)valeriansäure, 7.16 g (0.038 mol)

Pentaerythrit, 5 Tropfen Dibutylzinndiacetat

Ausbeute: 85 %

AZ 128

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{d}_6\text{-DMSO}$ ) ppm:**  $\delta = 1.41, 1.46, 1.51, 1.57$  ( $\text{CH}_3$ ); 1.99 ( $\text{CH}_2\text{-COOH}$ ); 2.21, 2.24 ( $\text{CH}_2$ ); 3.33 (K  $\text{CH}_2\text{OH}$ ); 3.93, 3.97 (K  $\text{CH}_2\text{OCO}$ ); 6.64, 6.91, 7.10 ( $\text{CH}_{\text{Aromat}}$ ), 9.14, 9.20 (OH).

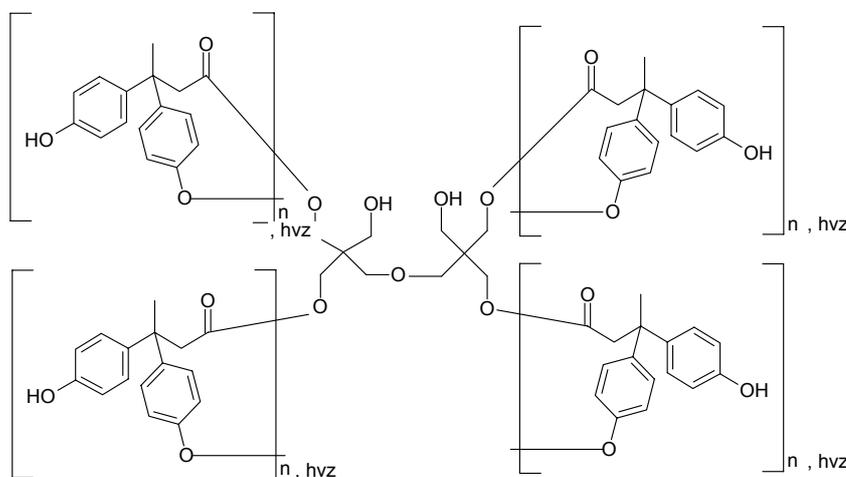
**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{d}_6\text{-DMSO}$ ) ppm:**  $\delta = 27.03, 27.13$  (1l), 27.24 (2l+2lk), 27.33 (1t), 27.43(2t) ( $\text{CH}_3$ ); 29.90, 30.07, 30.10 ( $\text{CH}_2\text{CO}$ ); 36.05, 36.20, 36.30, 36.50 (K  $\text{C}_t$ ); 41.83, 42.94 (K), 43.85 (1t), 43.88 (2tk), 43.99 (2t), 44.33 (1l), 44.36 (2lk), 44.46 (2l), 44.46 ( $\text{CH}_2$ ); 59.63 (K  $\text{CH}_2\text{OH}$ ); 62.04, 62.41 ( $\text{CH}_2\text{OCO}$ ); 114.81, 115.10, 115.14 ( $\text{C}_{\text{Ar,orthoOH}}$ ); 121.18 ( $\text{C}_{\text{Ar,orthoOCO}}$ ); 127.78, 128.20 ( $\text{C}_{\text{Ar,ortho-C}_t}$ ); 138.17 (2l+2lk), 138.44 (1l), 139.19 (2t+2tk), 139.45 (1t), 146.66, 146.92 ( $\text{C}_t\text{-C}_{\text{Ar}}$ ); 148.34, 148.54 ( $\text{C}_{\text{Ar-OCO}}$ ), 155.15, 155.38 ( $\text{C}_{\text{ArOH}}$ ); 171.86 (2l), 172.00 (2t) ( $\text{COOAr}$ ); 172.62 (2l), 172.77 (2t), 172.90 (2d) ( $\text{COOAr}$ ); 174.62 (1l), 174.79 (1t) ( $\text{COOH}$ ).

**IR  $\text{cm}^{-1}$ :**  $\nu = 3320$  (OH); 2964 ( $\text{CH}_{\text{Aromat}}$ ); 2875 (CH); 1710 (CO); 1612, 1595; 1510; 1215; 1174; 829.

**Molmasse (GPC):**  $M_n = 2900$  g/mol,  $M_w = 3700$  g/mol, PD = 1.28

**Glasübergang (DSC):** 66°C

Polymer auf der Basis von 4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)valeriansäure mit dem Kernmolekül Dipentaerythrit



**P2-Dipenta**

Monomer: 4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)valeriansäure

Kernmolekül: Dipentaerythrit

Katalysator: Dibutylzinndiacetat

Aufarbeitung: Ausfällen in Wasser und anschließend in n-Hexan

Ansatz: 100 g (0.349 mol) 4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)valeriansäure, 9.66 g (0.038 mol) Dipentaerythrit, 5 Tropfen Dibutylzinndiacetat

Ausbeute: 76 %

AZ 129

**<sup>1</sup>H-NMR (d<sub>6</sub>-DMSO) ppm:**  $\delta$  = 1.39, 1.46, 1.51(CH<sub>3</sub>); 1.76, 1.97 (CH<sub>2</sub>-COOH); 2.20 (CH<sub>2</sub>); 3.60 (K CH<sub>2</sub>OH); 3.91 (K CH<sub>2</sub>OCO); 6.63, 6.89, 7.10, 7.18 (CH<sub>Aromat</sub>), 9.13 (OH).

**<sup>13</sup>C-NMR (d<sub>6</sub>-DMSO) ppm:**  $\delta$  = 25.22, 27.00 (1l), 27.21 (2l+2lk), 27.35 (1t), 27.44(2t) (CH<sub>3</sub>); 28.78, 28.67; 29.86, 30.10, 30.12 (CH<sub>2</sub>CO); 35.41, 36.08, 36.22, 36.32, 36.52 (K C<sub>t</sub>); 43.59, 42.66 (K), 43.80 (K<sub>2</sub>), 43.85 (1t), 43.90 (2tk), 44.00 (2t), 44.32 (1l), 44.38 (2lk), 44.48 (2l), 44.90 (CH<sub>2</sub>); 62.31, 62.68 (CH<sub>2</sub>OCO); 69.61, 69.83 (CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>); 114.83, 115.01, 115.17 (C<sub>Ar,ortho</sub>OH); 121.18, 121.25, 121.39 (C<sub>Ar,ortho</sub>OCO); 127.80, 127.86, 127.93 (C<sub>Ar,ortho</sub>-C<sub>t</sub>); 138.19 (2l+2lk), 138.46 (1l), 139.23 (2t+2tk), 139.47 (1t) (C<sub>t</sub>-C<sub>Ar</sub>OH), 146.70, 146.94 (C<sub>t</sub>-C<sub>Ar</sub>); 148.35, 148.41, 148.55 (C<sub>Ar</sub>-OCO), 155.13, 155.23, 155.40 (C<sub>Ar</sub>OH); 171.88 (2l), 172.00 (2t) (COOAr); 172.04, 172.66 (2l), 172.81 (2t), 172.95 (2d) (COOAr); 174.46 (1d), 174.64 (1l), 174.81 (1t) (COOH).

**IR cm<sup>-1</sup>:**  $\nu$  = 3332 (OH); 2967 (CH<sub>Aromat</sub>); 2876 (CH); 1711 (CO); 1612, 1594; 1510; 1210; 1174; 830.

**Molmasse (GPC):** Mn = 4000 g/mol, Mw = 5500 g/mol, PD = 1.38

**Glasübergang (DSC):** 55°C

## 7.4 Modifizierung der hochverzweigten Polyester

Allgemeine Arbeitsvorschrift<sup>178</sup>:

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff durchgeführt, um die Hydrolyse des Säurechlorides zu verhindern. Das Polymer wurde in Pyridin gelöst und anschließend das Säurechlorid bzw. das Essigsäureanhydrid bei 0°C zugetropft und eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt.

Die Lösung wurde in kaltem Wasser ausgefällt, mit HCl neutralisiert, der Niederschlag abfiltriert, mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Lösung gewaschen und bei 40°C im Vakuum getrocknet.

### **P2- C2<sub>88</sub>** (AZ 96)

Ausgangspolymer: **P2** (AZ 51)

Ansatz: 4.00 g (0.004 mol) AZ 51, 1.88 g (0.024 mol) Acetylchlorid , Lösungsmittel Pyridin

Ausbeute: 49 %

**<sup>1</sup>H-NMR (d<sub>6</sub>-DMSO / CDCl<sub>3</sub>) ppm:**  $\delta$  = 1.25, 1.27, 1.28 (CH<sub>3</sub>); 1.99 (CH<sub>2</sub>-COOH); 2.33 (CH<sub>2</sub>); 3.53 (CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>); 7.09, 7.41, 7.62 (CH<sub>Aromat</sub>).

**Modifizierungsgrad:** 88 % (Verhältnis der Signale  $\delta$  = 7.09 und 7.62 ppm)

**Glasübergang (DSC):** 57°C, T<sub>m</sub> = 68°C

### **P2- C2<sub>51</sub>** (AZ 97)

Ausgangspolymer: **P2** (AZ 51)

Ansatz: 4.00 g (0.004 mol) AZ 51, 0.628 g (0.008 mol) Acetylchlorid , Lösungsmittel Pyridin

Ausbeute: 45 %

**<sup>1</sup>H-NMR (d<sub>6</sub>-DMSO / CDCl<sub>3</sub>) ppm:**  $\delta$  = 1.49, 1.51, 1.57 (CH<sub>3</sub>); 1.80 (CH<sub>2</sub>-COOH); 2.36 (CH<sub>2</sub>); 3.33 (CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>); 6.64, 6.94, 7.12 (CH<sub>Aromat</sub>).

**Modifizierungsgrad:** 51 % (Verhältnis der Signale  $\delta$  = 6.64 und 7.12 ppm)

**Molmasse (GPC):** Mn = 1300 g/mol, Mw = 2200 g/mol, PD = 1.69

**Glasübergang (DSC):** 60°C, T<sub>m</sub> = 88°C

**P2- C5<sub>15</sub>** (AZ 99)Ausgangspolymer: **P2** (AZ 51)Ansatz: 4.00 g (0.004 mol) AZ 51, 2.89 g (0.024 mol) Pivalinsäurechlorid,  
Lösungsmittel Pyridin

Ausbeute: 55 %

**<sup>1</sup>H-NMR (d<sub>6</sub>-DMSO / CDCl<sub>3</sub>) ppm:**  $\delta$  = 1.11 (<sup>t</sup>Bu); 1.27 (CH<sub>3</sub>); 1.56, 1.62 (CH<sub>2</sub>-COOH); 2.28, 2.41 (CH<sub>2</sub>); 3.27 (CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>); 6.67, 6.70, 7.17 (CH<sub>Aromat</sub>).**Modifizierungsgrad:** 15 % (Verhältnis der Signale  $\delta$  = 6.67 und 7.17 ppm)**Molmasse (GPC):** Mn = 6000 g/mol, Mw = 17 000 g/mol, PD = 2.59**Glasübergang (DSC):** 54°C, T<sub>m</sub> = 68°C**P2- CF<sub>65</sub>** (AZ 151)Ausgangspolymer: **P2** (AZ 143)Ansatz: 20.0 g (0.010 mol) AZ 143, 6.30 g (0.030 mol) Trifluoressigsäureanhydrid,  
Lösungsmittel Pyridin

Ausbeute: 65 %

**<sup>1</sup>H-NMR (d<sub>6</sub>-DMSO / CF<sub>3</sub>COOH) ppm:**  $\delta$  = 1.45, 1.51, 1.56 (CH<sub>3</sub>); 1.93 (CH<sub>2</sub>-COOH); 2.22, 2.27, 2.34 (CH<sub>2</sub>); 6.66, 6.97, 7.17 (CH<sub>Aromat</sub>).**<sup>19</sup>F-NMR (d<sub>6</sub>-DMSO / C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>) ppm:**  $\delta$  = 74.02 (s, CF<sub>3</sub>).**IR cm<sup>-1</sup>:**  $\nu$  = 3243, 3064 (OH, CF); 2968 (CH<sub>Aromat</sub>), 2876, 2797 (CH); 1746, 1675 (CO); 1509, 1441, 1376, 1171, 1131, 831**Modifizierungsgrad:** 65 % (Verhältnis der Signale  $\delta$  = 6.66 und 7.17 ppm)**Molmasse (GPC):** Mn = 900 g/mol, Mw = 2100 g/mol, PD = 2.33**Glasübergang (DSC):** 3°C**P2-TMP- C2<sub>29</sub>** (AZ 103)Ausgangspolymer: **P2-TMP** (AZ 54)Ansatz: 4.00 g (0.004 mol) AZ 54, 0.483 g (0.006 mol) Acetylchlorid , Lösungsmittel  
Pyridin

Ausbeute: 39 %

**<sup>1</sup>H-NMR (d<sub>6</sub>-DMSO / CDCl<sub>3</sub>) ppm:** :  $\delta$  = 1.40, 1.42, 1.48, 1.52 (CH<sub>3</sub>); 1.96 (CH<sub>2</sub>-COOH); 2.22 (CH<sub>2</sub>); 3.29 (K CH<sub>2</sub>OH); 3.57 (OCOCH<sub>3</sub>); 6.60, 6.91, 7.10 (CH<sub>Aromat</sub>).**Modifizierungsgrad:** 29 % (Verhältnis der Signale  $\delta$  = 6.60 und 7.10 ppm)**Molmasse (GPC):** Mn = 1900 g/mol, Mw = 3000 g/mol, PD = 1.58

**Glasübergang (DSC):** 48°C,  $T_m = 68^\circ\text{C}$

**P2-TMP- C5<sub>6</sub>** (AZ 104)

Ausgangspolymer: **P2-TMP** (AZ 54)

Ansatz: 4.00 g (0.004 mol) AZ 54, 0.742 g (0.006 mol) Pivalinsäurechlorid,  
Lösungsmittel Pyridin

Ausbeute: 42 %

**<sup>1</sup>H-NMR (d<sub>6</sub>-DMSO / CDCl<sub>3</sub>) ppm:** :  $\delta = 1.40, 1.43, 1.48, 1.53$  (CH<sub>3</sub>); 1.96 (CH<sub>2</sub>-COOH); 2.22 (CH<sub>2</sub>); 3.29 (K CH<sub>2</sub>OH); 3.82 (OCOCH<sub>3</sub>); 6.60, 6.88, 7.11 (CH<sub>Aromat</sub>).

**Modifizierungsgrad:** 6 % (Verhältnis der Signale  $\delta = 6.60$  und  $7.10$  ppm)

**Molmasse (GPC):**  $M_n = 2000$  g/mol,  $M_w = 3100$  g/mol, PD = 1.55

**Glasübergang (DSC):** 39°C

## 7.5 Abmischungen mit kommerziellen Polyolen

Herstellung der Mischungen:

100 g des Polyols und die entsprechende Menge (1, 5, 10, 15 oder 20 ma%) des hochverzweigten Polyesters werden in ein Schraubdeckelglas eingewogen. Durch kontinuierliches Rühren über 6 h bei 25°C oder 90°C wird das Gemisch homogenisiert.

### 7.5.1 Oberflächenspannungsmessungen

Wilhelmy Technik

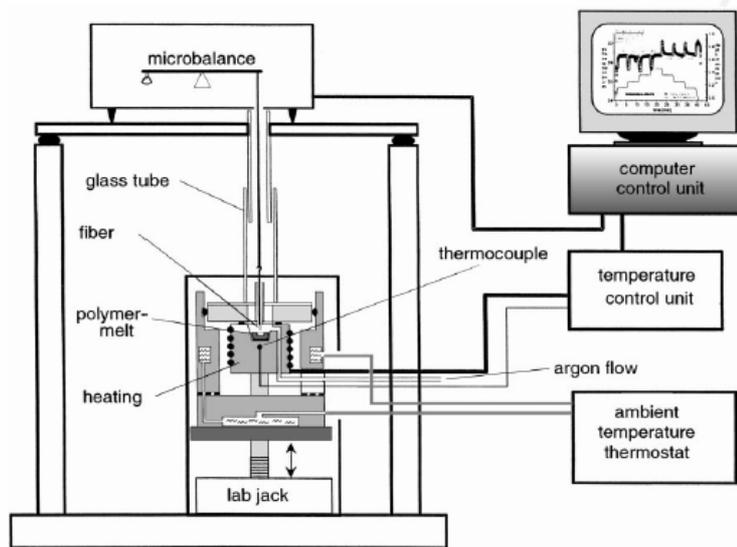
Draht: PT Ir 30, 50  $\mu\text{m}$

Sartorius Microbalance Waage (Genauigkeit  $\pm 1$  mg),

Temperaturkontrolle erfolgt mit einer Genauigkeit von 0.5°C

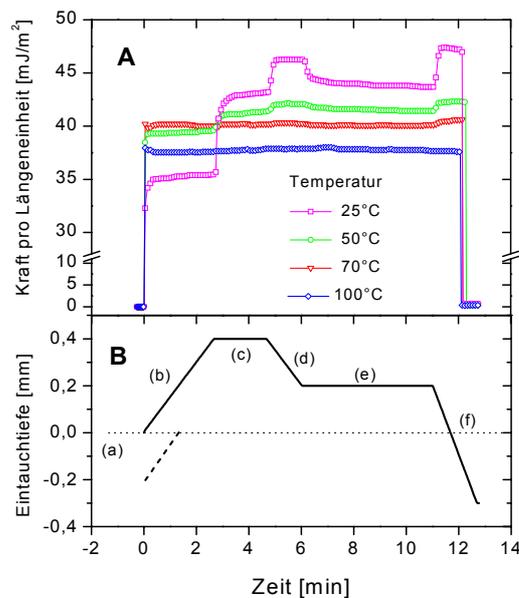
Masse ca. 50 mg

Eintauchgeschwindigkeit des Drahtes: 2.5 mm/min, nach dem Kontakt 0.15 mm/min



**Abbildung 49.** Oberflächenspannungsmessgerät<sup>179</sup>

Die flüssige Probe wird in einen Probenbecher gefüllt, in der temperierten Zelle platziert, mit Argon gespült und in Kontakt mit dem Messdraht gebracht (Geschwindigkeit des Probentisches 15  $\mu\text{m/s}$ ).



**Abbildung 50.** Eintauchtiefe und gemessene Kraft pro Längeneinheit zur Messung der Oberflächenspannung mit der Wilhelmy Technik

Abbildung 50 zeigt ein typisches Ergebnis einer Oberflächenspannungsmessung mit der Wilhelmy Technik. Der Draht wird in das Polymer bis zu einer Tiefe von 0.4 mm eingetaucht (Eintauchgeschwindigkeit 2.5  $\mu\text{m/s}$ ) und für 2 min bei dieser Eintauchtiefe gehalten. Danach wird der Draht 2 mm herausgezogen und für weitere 5 min gehalten. Die dabei entstehende Massenänderung wird von der Waage registriert. Durch die erzwungene Bewegung des Drahtes und der gleichzeitigen Bewegung in der Flüssigkeit entstehen zusätzliche Kräfte. Abbildung 50 A zeigt die starke Temperaturabhängigkeit des Viskositätseffektes. Bei 25°C treten während des Ein- und Auftauchens zusätzliche Kräfte pro Längeneinheit auf. Um diese zusätzlichen Kräfte auszuschließen, wird die Eintauchtiefe konstant gehalten bis die gemessenen Kräfte pro Längeneinheit konstant bleiben. Bei höheren Temperaturen traten keine zusätzlichen Kräfte aufgrund der niedrigen Viskosität der Probe auf. Das teilweise Herausziehen des Drahtes nach dem Eintauchen stellt das komplette Benetzen des Drahtes sicher. Bei niedrigeren Temperaturen konnte beobachtet werden, dass die Kraft pro Längeneinheit beim Eintauchen durch eine unvollständige Benetzung geringer war. Die Oberflächenspannung wird berechnet durch:

$$\frac{F}{p} = \frac{g \Delta m}{p} = \gamma \cos \theta \quad \text{Gleichung 13}$$

$\gamma$ .... Oberflächenspannung

$\theta$ ....Kontaktwinkel

$F$ ....Kräfteänderung

$p$ ....Größe des Drahtes

Wenn der Kontaktwinkel gleich null ist, kann die Oberflächenspannung direkt von den auf den Draht einwirkenden Kräften abgeleitet werden. Bei Drähten mit einem

Größe  $< 100 \mu\text{m}$  kann der Auftrieb vernachlässigt werden, womit die Dichte der Polymerschmelze nicht benötigt wird.

Die Messung der Oberflächenspannung erfolgte bei unterschiedlichen Temperaturen, um eine Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung zu ermitteln. Bei jeder Temperatur erfolgten mindestens fünf Messungen mit jeweils neuen Drähten, deren Ergebnisse gemittelt wurden.

## 7.6 PU-Schaumstoffe

Die Testungen der hochverzweigten Polyester und ihrer Abmischungen erfolgte in der BASF Schwarzheide GmbH. (Becherschaumstoffe  $V = 725 \text{ ml}$ , Würfel  $V = 10.6 \text{ l}$ )

**Druckfestigkeit:** DIN 53421

**Offenzelligkeit:** DIN 4590

**Schlauchtest:** interne Versuchsvorschrift

**Druckfestigkeit:** DIN 53421

**Stauchung:** DIN 53421

**E-Modul:** DIN 53421

**Offenzelligkeit:** DIN 53421 AccuPyc 1330 V2.03R Open Cells in Foam Application Method "C"; ohne Korrektur der angeschnittenen Zellen

### 7.6.1 Geschlossenzelliger Hartschaumstoff

Becherschaumstoff  $V = 735 \text{ ml}$

Die verwendete Testrezeptur<sup>169</sup> besteht aus dem Polyetherpolyol, dem Esterdiol, einem Katalysator, Wasser als Treibmittel, physikalischem Treibmittel und der B-Komponente, dem Polymer-MDI (Kennzahl 110).

Die Ergebnisse des Bolzen- und Schlauchtestes sind in Tabelle 16 dargestellt.

Für die mechanischen Prüfung des Schaumstoffes wurde ein Schaumstoff der gleichen Rezeptur in Würfelform ( $V = 10.6 \text{ l}$ ) hergestellt. Die mechanischen Kennwerte des Schaumstoffes sind in Tabelle 17 dargestellt.

Schaumstoffrezeptur für den fluortragenden hochverzweigten Polyester:

Becherschaumstoff  $V = 735 \text{ ml}$

Testrezeptur<sup>169</sup> aus einem Polyetherpolyol, einem Stabilisator, einem Katalysator, Wasser und einem chemischen Treibmittel, Polymer-MDI, Kennzahl 110.

Eingesetzte Abmischung: Esterdiol und 4.8 % **P2-CF<sub>65</sub>** (AZ 151)

Rohdichte:  $26 \text{ kg/m}^3$  (Versuchsnummer: P21-113)

### 7.6.2 Offenzelliger Hartschaumstoff

Becherschaumstoff  $V = 735 \text{ ml}$

Testrezeptur<sup>169</sup> des geschlossenzelligen Hartschaumstoffes bestand aus einem Polyetherpolyol, einem Zellöffner, einem Katalysator, Wasser als chemisches Treibmittel und einem physikalischen Treibmittel. Als B Komponente wurde wieder Polymer-MDI (Kennzahl 110) eingesetzt.

Die Charakteristika des Schaumstoffes sind in Tabelle 18 zusammengefasst.

Becherschaumstoff  $V = 735 \text{ ml}$

Die Rezeptur bestand weiterhin aus zwei Polyolen, einem Vernetzer, einem Katalysator, verschiedenen Stabilisatoren, einem Zellöffner, chemischen und physikalischen Treibmitteln.

Die Charakteristika des Schaumstoffes sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

## 8 Anhang

### 8.1 Glasübergangstemperaturen der Mischungen

Polyetherpolyol Tg = -30°C

**Tabelle 21.** Glasübergangstemperaturen der Abmischungen mit dem Polyetherpolyol in °C

Polymer	1 %	1 %	5 %	5 %	10 %	10 %
	25°C	90°C	25°C	90°C	25°C	90°C
<b>P1 (AZ 44)</b>	-39	-39				
<b>P1-TMP (AZ 52)</b>	-	-33				
<b>P1-PEG2000 (AZ 55)</b>	-35	-36				
<b>P1-PEG400 (AZ 73)</b>	-	-39				
<b>P1-PEG400 (AZ 106)</b>		-33				
<b>P1-PPG400 (AZ 105)</b>		-32				
<b>P1-Dipenta (AZ 127)</b>		-29				
<b>P2 (AZ 21)</b>	-53		-53		-48	
<b>P2-TMP (AZ 54)</b>	-30	-34				
<b>P2-Penta (AZ 128)</b>	-30	-29		-26		
<b>P2-Dipenta (AZ 129)</b>	-30	-30			-27	-27
<b>P2-C<sub>25</sub>1 (AZ 97)</b>	-39	-39				
<b>P2-C<sub>5</sub>15 (AZ 99)</b>		-30				
<b>P2-TMP-C<sub>2</sub>29 (AZ 103)</b>	-33	-39				
<b>P2-TMP- C<sub>5</sub>6 (AZ 104)</b>	-44	-38				
<b>L 8107</b>		- 34				
<b>PEG 400</b>	-32	-35				

Esterdiol Tg = -39°C

**Tabelle 22.** Glasübergangstemperaturen der Abmischungen mit dem Esterdiol in °C

Polymer	1 %	1 %	5 %	5 %	10 %	10 %	20 %	20 %
	25°C	90°C	25°C	90°C	25°C	90°C	25°C	90°C
<b>P1 (AZ 44)</b>	-	-43						
<b>P1-TMP (AZ 52)</b>	-	-38						
<b>P1-PEG400 (AZ 73)</b>		-37						
<b>P1-PEG400 (AZ 106)</b>		-38						
<b>P1-PEG2000 (AZ 55)</b>	-44	-43						
<b>P1-PPG400 (AZ 105)</b>		-46						
<b>P1-Dipenta (AZ 127)</b>	-41	-37	-38					
<b>P2 (AZ 21)</b>	-41	-39	-38	-35	-38	-31	-29	-28
<b>P2-TMP (AZ 54)</b>	-39	-37	-37	-35	-38	-33	-31	-28
<b>P2-Penta (AZ 128)</b>	-37	-37	-38	-35	-35	-30	-29	-26
<b>P2-Dipenta (AZ 129)</b>	-41	-38				-35		
<b>P2-C<sub>25</sub>1 (AZ 97)</b>		-28						
<b>P2-C<sub>5</sub>15 (AZ 99)</b>		-36						
<b>P2-CF<sub>65</sub> (AZ 151)</b>								
<b>P2-TMP-C<sub>2</sub>29 (AZ 103)</b>	-42	-39						
<b>P2-TMP- C<sub>5</sub>6 (AZ 104)</b>	-35	-30						
<b>PEG 400</b>	-39	-39						
<b>PEG 2000</b>		-39						

## 8.2 Oberflächenspannungsmessungen

**Tabelle 23.** Oberflächenspannungen des Esterdiols in mJ/m<sup>2</sup>

Substanzen	25 C°	Ab.	40 C°	Ab.	55 C°	Ab.	70 C°	Ab.	80 C°	Ab.	90 C°	Ab.	100 C°	Ab.	Si-Gehalt <sup>1)</sup>
Esterdiol	50.35	±0.18	49.0	±0.28	47.3	±0.0	46.03	±0.18	45.18	±0.36	45.26	±0.38	46.58	±0.82	0.0%

**Tabelle 24.** Oberflächenspannungen der modifizierten Substanzen in mJ/m<sup>2</sup>

Substanzen	25 C°	Ab.	50C°	Ab.	70 C°	Ab.	100 C°	Ab.	Si-Gehalt <sup>1)</sup>
P2-C2 <sub>88</sub> (AZ 96)	50.13	± 0.59	47.18	± 0.34	45.0	± 0.26	41.78	± 0.76	0.0%
P2- C2 <sub>51</sub> (AZ 97)	35.20	± 0.20	33.08	± 0.90	31.70	± 0.66	28.67	± 0.40	0.0%
P2-C5 <sub>15</sub> (AZ 99)	43.90	± 0.26	41.57	± 0.29	40.20	± 0.17	38.17	± 0.35	0.0%
P2-TMP-C2 <sub>29</sub> (AZ 103)	47.11	± 0.69	45.66	± 0.11	44.17	± 0.15	40.27	± 0.63	0.0%
P2-TMP-C5 <sub>6</sub> (AZ 104)	34.16	± 0.55	32.00	± 0.90	31.55	± 0.7	29.25	± 1.2	0.0%

**Tabelle 25.** Oberflächenspannung der Abmischung aus Esterdiol und dem hochverzweigtem Polyester P2 in mJ/m<sup>2</sup>

Substanzen	25 C°	Ab.	50C°	Ab.	70 C°	Ab.	100 C°	Ab.	Si-Gehalt <sup>1)</sup>
+ 1% P2 (AZ 21)	50.10	± 0.00	47.13	± 0.25	45.67	± 0.49	42.77	± 0.35	0.28 %
+ 10% P2 (AZ 21)	51.23	± 0.38	48.55	± 0.51	47.30	± 0.50	43.7	± 0.53	0.37 %
+ 20% P2 (AZ 21)	52.18	± 0.49	49.30	± 0.60	47.00	± 0.35	43.67	± 0.42	0.0 %

1) XPS-Ergebnis

**Tabelle 26.** Oberflächenspannung der Abmischung aus Esterdiol und dem hochverzweigtem Polyester **P2-TMP** in mJ/m<sup>2</sup>

Substanzen	25 C°	Ab.	50C°	Ab.	70 C°	Ab.	80 C°	Ab.	90 C°	Ab.	100 C°	Ab.	Si-Gehalt <sup>1)</sup>
+ 1%P2-TMP (AZ 54)	50.27	± 0.32	47.37	± 0.32	45.27	± 0.31	-	-	42.77	± 0.25	-	-	0,06 %
+ 10% P2-TMP (AZ 54)	49.63	± 0.15	45.45	± 0.52	41.77	± 0.47	40.70	± 0.53	40.53	± 0.15	39.87	± 0.31	0.79 %
+ 20%P2-TMP (AZ 54)	50.05	± 0.47	44.97	± 0.31	40.63	± 0.38	40.53	± 0.17	40.68	± 1.02	40.39	± 0.80	0.0%

**Tabelle 27.** Oberflächenspannung der Abmischung aus Esterdiol und modifizierten hochverzweigtem Polyestern in mJ/m<sup>2</sup>

Substanzen	25 C°	Ab.	50C°	Ab.	70 C°	Ab.	80 C°	Ab.	90 C°	Ab.	100 C°	Ab.	Si-Gehalt <sup>1)</sup>
+ 1% P2-C2 <sub>88</sub> (AZ 96)	50.07	± 0.60	47.13	± 0.23	45.67	± 0.23	45.67	± 0.23	41.60	± 0.23	41.60	± 0.61	0.15 %
+ 1% P2- C2 <sub>51</sub> (AZ 97)	35.30	± 0.26	33.3	± 0.45	31.35	± 0.59	31.35	± 0.59	29.84	± 0.59	29.84	± 0.15	0.01 %
+ 1% P2-C5 <sub>15</sub> (AZ 99)	44.27	± 0.06	42.17	± 0.38	40.62	± 0.54	40.62	± 0.54	39.5	± 0.20	39.5	± 0.20	0.0 %
+ 1% P2-TMP-C2 <sub>29</sub> (AZ 103)	47.53	± 0.40	46.57	± 0.39	44.67	± 0.55	44.67	± 0.55	42.75	± 0.77	42.75	± 0.77	0.17 %
+ 0.34% P2-TMP-C5 <sub>6</sub> (AZ 104)	50.53	± 0.25	48.17	± 0.30	46.53	± 0.35	46.53	± 0.35	-	-	-	-	0.1 %

1) XPS-Ergebnis

## 9 Literatur

- <sup>1</sup> DE-PS 728981 **1937**, I. G. Farben.
- <sup>2</sup> H. Lüdke, S. Albus *Kunststoffe* **2002**, 92, 138-145.
- <sup>3</sup> G. W. Becker, D. Braun, *Kunststoff Handbuch 7 Polyurethane*, Carl Hanser Verlag München Wien, **1993**.
- <sup>4</sup> H.W. Kroto, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 113-133.
- <sup>5</sup> F. Diederich, M. Gómez-López, *Chem. Soc. Rev.* **1999**., 28, 263-277.
- <sup>6</sup> A. Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Thieme Organic Chemistry Monograph Series Stuttgart, New York, **1994**.
- <sup>7</sup> D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 138-175.
- <sup>8</sup> H. Frey, K. Lorenz, C. Lach, *Chemie in unserer Zeit* **1996**, 30, 75-85.
- <sup>9</sup> M. Seiler, *Chem. Eng. Technol.* **2002**, 25, 237-253.
- <sup>10</sup> Research Disclosure 365035 **1994** (Perstorp).
- <sup>11</sup> US 6114489 **1997** (Herberts GmbH).
- <sup>12</sup> WO 017279 **2000**.
- <sup>13</sup> WO 12754 **1996** (Perstorp).
- <sup>14</sup> WO 17060 **1993** (Perstorp).
- <sup>15</sup> Huybrechts, Dusek, *Surface international Coatings* **1998**, 3, 117.  
Huybrechts, Dusek, *Surface international Coatings* **1998**, 4, 172.  
Huybrechts, Dusek, *Surface international Coatings* **1998**, 5, 234 .
- <sup>16</sup> WO 93/17060 **1993**.
- <sup>17</sup> WO 96/12754, **1996** Perstorp.
- <sup>18</sup> CN 1133853, **1996**.
- <sup>19</sup> Research Disclosure 0365035, **1994** Perstorp.
- <sup>20</sup> Research Disclosure 41113 **1998**
- <sup>21</sup> Research Disclosure 41917 **1999**.
- <sup>22</sup> Liste des Verbands der deutschen Automobilindustrie  
(Verband der Automobilindustrie e.V., Westendstr. 61, 60325 Frankfurt).
- <sup>23</sup> Liste der BASF-Grundprodukte für Polyurethane.
- <sup>24</sup> P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2718.

- <sup>25</sup> H. R. Kricheldorf, Q.-Z. Zang, G. Schwarz, *Polymer* **1982**, *23*, 1821-1829.  
H. R. Kricheldorf, O. Stöber, *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, *15*, 87-93.  
H. R. Kricheldorf, O. Stöber, D. Lübbers, *Macromolecules* **1995**, *28*, 2118-2123.
- <sup>26</sup> Y. H. Kim, O. W. Webster, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **1988**, *29*, 310.  
Y. H. Kim, O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4592-4593.  
Y. H. Kim, O. W. Webster, *Macromolecules* **1992**, *25*, 5561-5572.
- <sup>27</sup> Y. H. Kim, US Patent 4857630.
- <sup>28</sup> A. S. Baker, D. J. Walbridge, US-Patent 3669939 **1972**; DE-Patent 2129994 **1972**;  
Chem. Abstr. **1972**, 128968.
- <sup>29</sup> C. J. Hawker, R. Lee, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4583-4588.
- <sup>30</sup> P. Kamborius, C. J. Hawker, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 2717-2721.
- <sup>31</sup> M. Johansson, E. Malmström, A. Hult, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1993**, *31*, 619.
- <sup>32</sup> E. Malmström, M. Johansson, A. Hult, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1698-1703.
- <sup>33</sup> E. Malmström, M. Johansson, A. Hult, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 3199-3207.
- <sup>34</sup> S. R. Turner, B. I. Voit, T. H. Mourey, *Macromolecules* **1993**, *26*, 4617-4623.
- <sup>35</sup> S. R. Turner, B. I. Voit, T. H. Mourey, *Macromolecules* **1994**, *27*, 1611-1616.
- <sup>36</sup> D. J. Massa, K. A. Shriner, S. R. Turner, B. I. Voit, *Macromolecules* **1995**, *28*, 3214-3220.
- <sup>37</sup> W. J. Feast, N. M. Stainton, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 405-411.
- <sup>38</sup> A. Sunder, R. Hanselmann, H. Frey, R. Mühlhaupt, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4240-4246.
- <sup>39</sup> C. Lach, P. Müller, H. Frey, R. Mühlhaupt, *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 253.
- <sup>40</sup> A. M. Muzafarov, M. Golly, M. Möller, *Macromolecules* **1995**, *28*, 8444.
- <sup>41</sup> Y. H. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4947-4948.
- <sup>42</sup> L. J. Hobson, A. M. Kenwright, W. J. Feast, *Chem. Commun.* **1997**, *121*, 1877-1878.
- <sup>43</sup> S. Russo, A. Boulares, A. Mariani, *Macromol. Symp.* **1998**, *128*, 13-20.
- <sup>44</sup> M. Jikei, S.-H. Chon, M.-A. Kakimoto, S. Kawauchi, T. Imase, J. Watanabe, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2061-2064.

- <sup>45</sup> H. Magnusson, E. Malmström, A. Hult, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 453-457.
- <sup>46</sup> A. Sunder, R. Mülhaupt, R. Haag, H. Frey, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 235-239.
- <sup>47</sup> K. E. Uhrich, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **1992**, *25*, 4583-4587.
- <sup>48</sup> T. M. Müller, T. X. Neenan, E. W. Kwock, S. M. Stein, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 356-357.
- <sup>49</sup> A. Sunder, H. Türk, R. Haag, H. Frey, *Macromolecules* **2000**, *33*, 7682-7692.
- <sup>50</sup> M. Bednarek, T. Biedron, J. Helinski, K. Kaluzynski, P. Kubisa, S. Penczek, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 369-372.
- <sup>51</sup> F.-I. Wu, C.-F. Shu, *J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 2536-2546.
- <sup>52</sup> C.-F. Shu, C. J. Hawker, *Polym. Bull.* **1992**, *25*, 4583.
- <sup>53</sup> T. M. Miller, T. X. Neenan, E. W. Kwock, S. M. Stein, *Macromol. Symp.* **1994**, *77*, 35.
- <sup>54</sup> R. Spindler, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **1993**, *26*, 4809-4813.
- <sup>55</sup> A. Kumar, S. Ramakrishnan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, *130*, 1453-1454.
- <sup>56</sup> A. V. Abade, A. Kumar, *J. Polym. Sc. Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1295-1304.
- <sup>57</sup> C. Lach, P. Müller, H. Frey, R. Mülhaupt, *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 253-260.
- <sup>58</sup> C. Lach, R. Hanselmann, H. Frey, R. Mülhaupt, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 461-465.
- <sup>59</sup> V. Pervec, M. Kawasumi, *Macromolecules* **1992**, *25*, 3843-3850.
- <sup>60</sup> L. J. Mathias, T. W. Carothers, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4043-4044.
- <sup>61</sup> K. Yoon, D. Y. Son, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5210-5216.
- <sup>62</sup> J. F. Miravet, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **1998**, *31*, 3461-3468.
- <sup>63</sup> E. Malmström, M. Trollsas, C. J. Hawker, M. Johansson, *Poylm. Mater. Sci. Eng.* **1997**, *77*, 151.
- <sup>64</sup> S. Russo, A. Boulares, A. da Rin, A. Mariani, M. E. Cousulich, *Macromol. Symp.* **1999**, *309*, 20.
- <sup>65</sup> T. Emrick, H.-T. Chang, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **1999**, *32*, 6380-6382.
- <sup>66</sup> R. Hanselmann, D. Hölter, H. Frey, *Macromolecules* **1998**, *31*, 3790-3801.
- <sup>67</sup> W. Radke, G. Livinenko, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **1998**, *31*, 239-248.
- <sup>68</sup> K. L. Wooley, C. J. Hawker, R. Lee, J. M. J. Fréchet, *Polymer* **1994**, *26*, 187.

- <sup>69</sup> P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press: Ithaca, New York, **1953**.
- <sup>70</sup> Y. H. Kim, *Macromol. Symp.* **1994**, *77*, 21.
- <sup>71</sup> D. Höfner, A. Burgath, H. Frey, *Acta Polymer.* **1997**, *48*, 30-35.
- <sup>72</sup> Perstorp Homepage: [www.perstorp.com](http://www.perstorp.com)
- <sup>73</sup> H. Ihre, M. Johansson, E. Malmström, A. Hult, *Advances in Dendritic Macromolecules* **1996**, *3*, 1-25.
- <sup>74</sup> H. Magnusson, E. Malmström, A. Hult, *Macromolecules* **2000**, *33*, 3099-3104.
- <sup>75</sup> E. Malmström, A. Hult, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1222-1228.
- <sup>76</sup> H. Malmström, M. Johansson, A. Hult, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 3199-3207.
- <sup>77</sup> E. Malmström, A. Hult, U. W. Gedde, F. Liu, R. H. Boyd, *Polymer* **1997**, *38*, 4873-4879.
- <sup>78</sup> E. Malmström, M. Trollsas, C. J. Hawker, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1996**, *5*, 152-153.
- <sup>79</sup> J. Jang, J. H. Oh, *Polymer* **1999**, *40*, 5985-5992.
- <sup>80</sup> M. Rugunova, T.-Y. Lynch, W. Pretzer, M. Kulzick, A. Hiltner, E. Baer, *J. Appl. Polym. Sc.* **2000**, *77*, 1207-1217.
- <sup>81</sup> J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, *Reactive & Functional Polymers* **1995**, *26*, 127-136.
- <sup>82</sup> D. Schmaljohann, H. Komber, B. I. Voit, *Acta Polym.* **1999**, *50*, 196-204.  
D. Schmaljohann, Dissertation **1998**, TU München.
- <sup>83</sup> D. Schmaljohann, L. Häußler, P. Pötschke, B. I. Voit, T. J. A. Loontjens, *Macromol. Chem. and Phys.*, **2000**, *201*, 49-57.  
D. Schmaljohann, Dissertation **1998**, TU München.
- <sup>84</sup> K. L. Wooley, J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, *Polymer* **1994**, *35*, 4489-4495.
- <sup>85</sup> H. R. Kricheldorf, O. Stöber, D. Lübbers, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 3549-3562.
- <sup>86</sup> F. Chu, C. J. Hawker, P. J. Pomery, D. J. T. Hill, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1997**, *35*, 1627-1633.
- <sup>87</sup> K. Wooley, J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, *Polymer* **1994**, *35*, 4489.
- <sup>88</sup> H.-G. Elias, *Makromoleküle Bd. 1 Grundlagen: Struktur Synthese Eigenschaften*, Hüthig & Wepf Verlag Basel Heidelberg New York **1990**.

- <sup>89</sup> K.-F. Arndt, G. Müller, *Polymercharakterisierung*, Carl Hanser Verlag: München Wien, **1996**.
- <sup>90</sup> T. Huber, F. Böhme, H. Komber, J. Kronek, J. Luston, D. Voigt, B. I. Voit, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 126-133.
- <sup>91</sup> W. Buchard, in J. Roovers (Ed.): *Adv. Polym. Sci. Vol. 143*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York **1999**, 113.
- <sup>92</sup> Mettler, *User Com* **1999**, *2*, 13-16.
- <sup>93</sup> B. Tietke, *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*, VHC: Weinheim, **1997**.
- <sup>94</sup> A. H. Widmann, G. R. Davies, *Comp. and Theor. Polym. Sci.* **1998**, *8*, 191-199.
- <sup>95</sup> J. Aerts, *Comp. and Theor. Polymer Sc.* **1998**, *8*, 49-54.
- <sup>96</sup> A. Hult, M. Johansson, E. Malmström, *Macromol. Symp.* **1995**, *98*, 1159.
- <sup>97</sup> Y. H. Kim, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 1685-1698.
- <sup>98</sup> B. I. Voit *Acta Polymer.* **1995**, *46*, 87-99.
- <sup>99</sup> B. Voit, D. Beyerlein, K. Eichhorn, K. Grundke, D. Schmaljohann, J.A. Loontjens *Chemie Ingenieur Technik* **2001**, *73*, 687-688.
- <sup>100</sup> A. Hult, M. Johansson, E. Malmström *Adv. Polym. Sci.* **1999**, *143*, 1-33.
- <sup>101</sup> J. E. Klee, C. Schneider, D. Hölter, A. Burgath, H. Frey, R. Mülhaupt, *Polymers for Advanced Technologies* **2001**, *12*, 346-354.
- <sup>102</sup> K. Inoue, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 453-571.
- <sup>103</sup> D. J. Walsh, S. Rostami, *Adv. Polym. Sci.* **1985**, *70*, 119.
- <sup>104</sup> M. T. Shaw, „*Polymer Blends and Mixtures*“ **1985**, D. J. Walsh, J. S. Higgins, A. Maconnachie, NATO ASI Series, Martinus Nijhoff, Dodrecht, Kapitel 4.
- <sup>105</sup> O. Olabisi, L. M. Robeson, M. T. Shaw „*Polymer-Polymer-Miscibility*“ Academic Press New York London Toronto Sydney San Francisco **1979**.
- <sup>106</sup> G. Allen, J. C. Bevington, „*Comprehensive Polymer Science, Volume 2 Polymer Properties*“ **1989**, Pergamon Press.
- <sup>107</sup> Y. Heng, J. J. Cooper-White, M. E. Mackay, C. J. Hawker, E. Malmström, N. Rehnberg *J. Rheol.* **1999**, *43*, 781-793.
- <sup>108</sup> D. Schmaljohann, P. Pötschke, R. Hässler, B. I. Voit, P. E. Froehling, B. Mosert, J. A. Loontjens *Macromolecules* **1999**, *32*, 5470.
- <sup>109</sup> T. J. Mulkern, N. C. Beck Tan, *Polymer* **2000**, *41*, 3193-3203.
- <sup>110</sup> G. H. Dekker, *Paintindia* **1999**, *49*, 117-124.

- <sup>111</sup> D. J. Massa, K. A. Shriner, S. R. Turner, B. I. Voit, *Macromolecules* **1999**, *28*, 3214-3220.
- <sup>112</sup> C. N. Nunez, B.-S. Chiou, A. L. Andrady, S. A. Khan *Macromolecules* **2000**, *33*, 1720-1726.
- <sup>113</sup> V. Bodnar, A. S. Silva, Y. H. Kim, N. J. Wagner *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2000**, *38*, 874-882.
- <sup>114</sup> C.-M- Chan, J. Feng *J. Rheol.* **1997**, *3*, 319 – 333.
- <sup>115</sup> Hong, Mulkern, Y. Hong, S.J. Combs, J. J. Cooper-White, M.E. Mackay, C.J. Hawker, E. Malström, N. Rehnberg, *Polymer* **2000**, *41*, 7705.
- <sup>116</sup> T. Huber, P. Pötschke, G. Pompe, R. Hässler, B. Voit, S. Grutke, F. Huber, *Macromol. Mater. Eng.*, in press.
- <sup>117</sup> C. M. Chan, J. Feng, *J. Rheo.* **1997**, *41(2)*, 319.
- <sup>118</sup> C. J. Hawker, P. J. Farrington, M. E. Mackay, K. L. Wooley, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4409.
- <sup>119</sup> T. C. B. McLeish, K. P. O'Connor, *Polymer* **1993**, *34*, 2998.
- <sup>120</sup> A. Bodnar, S. Silva, Y. H. Kim, N. J. Wagner, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2000**, *38*, 874-882.
- <sup>121</sup> Research Disclosure 41917.
- <sup>122</sup> K. Uhlig, *Polyurethan Taschenbuch*, Carl Hanser Verlag München Wien **1998**.
- <sup>123</sup> R. Leepkes, *Polyurethane: Werkstoff mit vielen Gesichtern*, Verlag Moderne Industrie **1993**.
- <sup>124</sup> T. E. Neet, S. L. DeGisi, *J. Cellular Plastics* **1971**, *7*, 195-201.
- <sup>125</sup> D. Klempner, K. C. Frisch, *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology* Carl Hanser Verlag **1991**.
- <sup>126</sup> D. M. Ference, K. D. Pardley, (Dow Chemical Company), Polyurethanes World Congress **1991**, Proceedings of the SPI/SOPA.
- <sup>127</sup> H. Hamann, G. Tschernko, *Plaste Kautsch.* **1979**, *26*, 619.
- <sup>128</sup> B. Kanner, E. D. Goddard, R. D. Kulkarni, *Zellige und nichtzellige Polyurethane*, Hanser, München **1980**, 647.
- <sup>129</sup> B. Kanner, B. Prokai, in: K. C. Frisch, S. L. Reegen, *Advances in Urethane Science and Technology* Vol. 2, Westport/Conn. 06880, USA **1973**, 221.
- <sup>130</sup> B. Kanner, B. Prokai, C. S. Eschbach, G. I. Murphy, *J. Cell. Plast.* **1979**, 315.

- <sup>131</sup> I. G. Dubjaga, G. Titarowa, O. G. Takaranow, H. Hamann, G. Tschernko, *Plaste Kautsch.* **1979**, 26, 616.
- <sup>132</sup> G. Woods, *The ICI Polyurethanes Book*, Wiley **1987**.
- <sup>133</sup> K. B. Lipkowitz, G. Pearl, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 6729.
- <sup>134</sup> V. Percec, P. Chu, M. Kawasumi, *Macromolecules* **1994**, 27, 4441.
- <sup>135</sup> W. J. Feast, A. J. Keeney, A. M. Kenwright, D. Parker, *Chem. Commun.* **1997**, 10 1749.
- <sup>136</sup> J. K. Gooden, M. L. Gross, A. Müller, A. D. Stefanescu, K. L. Wooley, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10180.
- <sup>137</sup> C. Gong, J. Miravet, J. M. Fréchet, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, 37, 3193.
- <sup>138</sup> K. Dusek, J. Somvarsky, M. Smrckova, W. J. Simonsick, Jr., L. Wilczek, *Polym. Bull. (Berlin)* **1999**, 42, 489.
- <sup>139</sup> A. Burgath, A. Sunder, H. Frey, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 782.
- <sup>140</sup> E. Malmström, A. Hult, *Macromolecules* **1996**, 29, 1222.
- <sup>141</sup> H. Komber, A. Ziemer, B. Voit *Macromolecules* **2002**, 35, 3514-3519.
- <sup>142</sup> Gemeinsame Arbeiten: F. Schallausky, A. Lederer, A. Ziemer, D. Voigt, H. Komber am IPF Dresden **2002**, veröffentlicht in der Diplomarbeit von F. Schallausky der FH Zittau **2002**.
- <sup>143</sup> J. March, *Advances in Organic Chemistry – Reactions, Mechanisms, and Structure*, 4. Auflage, John Wiley & Sons **1992**.
- <sup>144</sup> A. Ziemer, K.-J. Eichhorn, G. Adam, C. Froeck, B. Voit, M. Kreitschmann, P. Kierkus, "Temperature-Dependent Studies of Molecular Interactions in a Low-Molecular Weight Ester Diol Mixed with Small Amounts of a Hyperbranched Polyester", eingereicht bei *Macrom. Chem. Phys.*
- <sup>145</sup> L. C. Cesteros, J. R. Isasi, I. Katime, *Macromolecules* **1993**, 26, 7256-7262.
- <sup>146</sup> L. C. Cesteros, E. Meaurio, I. Katime, *Macromolecules* **1993**, 26, 2323-2330.
- <sup>147</sup> H. H. Teo, A. Marshall, C. Booth, *Macromol. Chem. Phys.* **1982**, 183, 2265-2272.
- <sup>148</sup> S. Ruona, C. Zhikuan, *Chin. J. Polym. Sc.* **1988**, 6, 370-376.
- <sup>149</sup> G. Beamson, D. Briggs, „High resolution of organic polymers“, The Scienta ESCA 300 Database, J. Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapur, ISBN 0-471-93592-1 (**1992**).

- <sup>150</sup> D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **1972** 4709-4714.
- <sup>151</sup> T. G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.* **1956**, *1*, 123.
- <sup>152</sup> J. Kessler, H. W. Kammer, K. Herzog, H. Heyde, *Acta Polymerica* **1990**, *41*, 1-5.
- <sup>153</sup> H.-G. Elias, *Makromoleküle Band 2: Physikalische Strukturen und Eigenschaften*, Wiley-VCH, **2001**, 6. Auflage.
- <sup>154</sup> S. Uppuluri, S. E. Keinath, D. A. Tomalia, P. R. Dvornic, *Macromolecules* **1998**, *31*, 4498.
- <sup>155</sup> S. N. Magonov, J. Cleveland, V. Elings, D. Denley, M.-H. Whangbo, *Surface Science* **1997**, *389*, 201-211.
- <sup>156</sup> S. S. Sheiko, M. Möller, *Topics in Polymer Chemistry. Dendrimers III 2000.*, Ed. F. Vögtle, Springer-Verlag Heidelberg, (in press).
- <sup>157</sup> S. S. Sheiko, G. Eckert, G. Ignateva, A. M. Muzafarov, J. Spickermann, H. J. Räder, M. Möller, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 283-297.
- <sup>158</sup> A. Guinier, G. Fournet „Small angle scattering of x-rays“, John Wiley & Sons, New York, 1955.
- <sup>159</sup> B. Guilleaume, Dissertation Universität Karlsruhe 2001, Strukturuntersuchung an kettensteifen Polyelektrolyten mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung, veröffentlicht unter <http://www.ubka.uni-karlsruhe.de/vvv/2001/chemie/9/9.pdf>
- <sup>160</sup> Zusammenarbeit mit Dr. D. Jehnichen, IPF Dresden e.V.
- <sup>161</sup> A. Müller, K. L. Wooley, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1997**, *38*, 58-59.
- <sup>162</sup> D. Beyerlein, G. Belge, K.-J. Eichhorn, G. Gauglitz, K. Grundke, B. I. Voit, *Macromol. Symp.* **2001**, *164*, 117-131.  
D. Beyerlein Dissertation **2002**, TU Dresden.
- <sup>163</sup> A. Sidorenko, X. W. Zhai, S. Peleshanko, A. Greco, V.V. Shevchenko, V. V. Tsukruk, *Langmuir* **2001**, *17*, 5924-5931.
- <sup>164</sup> M. E. Mackey, G. Carmezini, B. B. Sauer, W. Kampert, *Langmuir* **2001**, *17*, 1708-1712.
- <sup>165</sup> A. Ziemer, M. Azizi, K. Grundke, D. Pleul, M. Kreitschmann, P. Kierkus, A. Neumann, B. Voit, , “Influence of Hyperbranched Polyesters on the Surface tension of Polyols“, eingereicht bei *Macrom. Chem. Phys.*

- <sup>166</sup> D. W. van Krevelen, *Properties of Polymers*, Elsevier Science Publishers B. V. **1990**, 3. Auflage.
- <sup>167</sup> D. S. Kaplan *J. Appl. Polym. Sci.* **1976**, *20*, 2615-2629.
- <sup>168</sup> Testverfahren der Elastogran GmbH (BASF Gruppe).
- <sup>169</sup> Abteilung PFO/P, BASF Schwarzheide GmbH.
- <sup>170</sup> L. J. Gibson, M. F. Ashby, *Cellular solids* **1997**, Cambridge University Press.
- <sup>171</sup> D. Pospiech, A. Gottwald, D. Jehnichen, P. Friedel, A. John, C. Harnisch, D. Voigt, G. Khimich, A. Y. Bilibin, *Colloid Polym. Sci.* **2002**, *280*, 1027-1037.
- <sup>172</sup> M. Eigner, Dissertation **2001**, TU München.  
M. Eigner, H. Komber, B. Voit, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 245-256.
- <sup>173</sup> O. Benecke, unveröffentlichte Arbeiten am IPF **2001**.  
R. Gärtner, Dissertation TU München **1996**.  
R. Gärtner, O. Nuyken, B. Voit, M. van Damme, *Designed Monomers and Polymers* **1998**, *1*, 169-185.  
S. A. MacDonald, C. G. Wilson, J. M. J. Fréchet, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *6*, 151-158.
- <sup>174</sup> G. Beamson, D. Briggs, „High resolution of organic polymers“, The Scienta ESCA 300 Database, J. Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapur, ISBN 0-471-93592-1 (**1992**).
- <sup>175</sup> D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **1972**, *4709-4714*.
- <sup>176</sup> B. Hofmann, J. Muetzelfeldt, *Kunststoffe* **2001**, *91*, 50-54.
- <sup>177</sup> Interne Laborvorschrift, PFO/A, BASF Schwarzheide GmbH.
- <sup>178</sup> *Organikum*, Johann Ambrosius Barth Verlag Heidelberg Leipzig **1996**, 20. Auflage.
- <sup>179</sup> K. Grundke, S. Michel, M. Osterhold *Progress in Organic Coatings* **2000**, *1028*, 1-6.