

# Inhaltsverzeichnis

|          |                                                                |           |
|----------|----------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>                                              | <b>7</b>  |
| 1.1      | Rekursive Strukturen . . . . .                                 | 7         |
| 1.2      | Dendritische Strukturen . . . . .                              | 9         |
| 1.3      | Grundlagen der Polykondensation von $AB_2$ -Systemen . . . . . | 12        |
| <b>2</b> | <b>Entwicklung der dendritischen Polymere</b>                  | <b>17</b> |
| 2.1      | Dendrimere . . . . .                                           | 17        |
| 2.1.1    | Synthese von Dendrimeren . . . . .                             | 19        |
| 2.1.1.1  | Divergente Synthese von Dendrimeren . . . . .                  | 19        |
| 2.1.1.2  | Konvergente Synthese von Dendrimeren . . . . .                 | 21        |
| 2.1.2    | Anwendungsmöglichkeiten der Dendrimere . . . . .               | 23        |
| 2.2      | Hochverzweigte Polymere . . . . .                              | 25        |
| 2.2.1    | Hochverzweigte Polyester und Polyamide . . . . .               | 29        |
| 2.2.1.1  | Polyester . . . . .                                            | 29        |
| 2.2.1.2  | Polyamide . . . . .                                            | 32        |
| 2.2.2    | Modifizierung der hochverzweigten Polyester . . . . .          | 33        |
| <b>3</b> | <b>Zielsetzung</b>                                             | <b>37</b> |

|                                                                                                                        |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>4 Hochverzweigte Polyester</b>                                                                                      | <b>41</b> |
| 4.1 Überlegungen zur Synthesestrategie von AB <sub>2</sub> -Monomeren . . . . .                                        | 41        |
| 4.2 Synthese der AB <sub>2</sub> -Monomere . . . . .                                                                   | 43        |
| 4.3 Synthese der hochverzweigten Polyester . . . . .                                                                   | 46        |
| 4.4 Charakterisierung der hochverzweigten Polyester . . . . .                                                          | 53        |
| 4.4.1 Chemische Struktur . . . . .                                                                                     | 53        |
| 4.4.2 Molmassenbestimmung der hochverzweigten Polyester . . . . .                                                      | 56        |
| 4.4.2.1 Gelpermeationschromatographie mit konventioneller<br>Eichung . . . . .                                         | 61        |
| 4.4.2.2 Gelpermeationschromatographie mit universeller Ei-<br>chung . . . . .                                          | 63        |
| 4.4.3 Polarität der Polyester <b>P1</b> . . . . .                                                                      | 65        |
| 4.5 Modifizierung von hochverzweigten Polyestern . . . . .                                                             | 70        |
| 4.5.1 Thermolyse von Arylazo-(1',1'-dicyanoethyl)-Gruppen . . . . .                                                    | 70        |
| 4.5.2 Synthesemöglichkeiten für polymere Azoinitiatoren . . . . .                                                      | 74        |
| 4.5.3 Polymere Azoinitiatoren . . . . .                                                                                | 74        |
| 4.5.4 Modifizierung durch radikalische Pfropfung . . . . .                                                             | 80        |
| 4.5.4.1 Lösungsviskositäten . . . . .                                                                                  | 88        |
| 4.5.4.2 Thermisches Verhalten . . . . .                                                                                | 90        |
| 4.5.4.3 Filmbildende Eigenschaften . . . . .                                                                           | 92        |
| <b>5 Polyamide</b>                                                                                                     | <b>95</b> |
| 5.1 Synthese der AB <sub>2</sub> Monomere . . . . .                                                                    | 96        |
| 5.2 Synthese der hochverzweigten Polyamide . . . . .                                                                   | 98        |
| 5.3 Charakterisierung der hochverzweigten Polyamide und Vergleich mit<br>den perfekt-verzweigten Dendrimeren . . . . . | 100       |

|          |                                                              |            |
|----------|--------------------------------------------------------------|------------|
| 5.3.1    | Chemische Struktur . . . . .                                 | 101        |
| 5.3.2    | Molmassenbestimmung . . . . .                                | 107        |
| 5.3.3    | Lösungsviskositäten . . . . .                                | 109        |
| 5.3.4    | Thermische Eigenschaften . . . . .                           | 111        |
| <b>6</b> | <b>Zusammenfassung</b>                                       | <b>113</b> |
| <b>7</b> | <b>Experimenteller Teil</b>                                  | <b>117</b> |
| 7.1      | Allgemeines . . . . .                                        | 117        |
| 7.1.1    | Allgemeine Arbeitsmethoden . . . . .                         | 117        |
| 7.1.2    | Geräte und Hilfsmittel . . . . .                             | 118        |
| 7.2      | Synthese der Azoverbindungen . . . . .                       | 119        |
| 7.2.1    | Allgemeine Synthesevorschrift für Azoverbindungen . . . . .  | 119        |
| 7.2.2    | 3-(1',1'-Dicyanoethylazo)-benzoylchlorid . . . . .           | 119        |
| 7.2.2.1  | Methylmalonsäurediamid . . . . .                             | 119        |
| 7.2.2.2  | 1,1-Dicyanoethan . . . . .                                   | 120        |
| 7.2.2.3  | 3-(1',1'-Dicyanoethylazo)-benzoesäure . . . . .              | 120        |
| 7.2.2.4  | 3-(1',1'-Dicyanoethylazo)-benzoylchlorid . . . . .           | 121        |
| 7.2.2.5  | 3-(1',1'-Dicyanoethylazo)-benzoesäureethylester . . . . .    | 122        |
| 7.2.3    | 4-(1',1'-Dicyanoethylazo)-benzylalkohol . . . . .            | 122        |
| 7.3      | Synthese und Charakterisierung der Monomeren . . . . .       | 123        |
| 7.3.1    | 3,5-Bis-(Trimethylsiloxy)-benzoylchlorid <b>M1</b> . . . . . | 123        |
| 7.3.1.1  | Trimethylsilyl-3,5-bis-(trimethylsiloxy)-benzoat . . . . .   | 123        |
| 7.3.1.2  | 3,5-Bis-(Trimethylsiloxy)-benzoylchlorid . . . . .           | 124        |
| 7.3.2    | 3,5-Diacetoxybenzoesäure <b>M2</b> . . . . .                 | 124        |
| 7.3.3    | 5-Acetoxyisophthalsäure <b>M3</b> . . . . .                  | 125        |

|         |                                                                                                                       |     |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 7.3.4   | 4-Hydroxyheptandisäurediethylester <b>M6</b> . . . . .                                                                | 125 |
| 7.3.4.1 | 2-Furylacrylsäure . . . . .                                                                                           | 125 |
| 7.3.4.2 | 4-Oxoheptandisäurediethylester . . . . .                                                                              | 126 |
| 7.3.4.3 | 4-Hydroxyheptandisäurediethylester . . . . .                                                                          | 127 |
| 7.3.5   | 3-Hydroxypentandisäure <b>M7</b> . . . . .                                                                            | 127 |
| 7.3.6   | 5-(2'-Aminoethoxy-hydrochlorid)-isophthalsäuredimethylester <b>M8</b> . . . . .                                       | 128 |
| 7.3.6.1 | N-(Hydroxyethyl)-phthalimid . . . . .                                                                                 | 128 |
| 7.3.6.2 | 5-Hydroxyisophthalsäuredimethylester . . . . .                                                                        | 128 |
| 7.3.6.3 | 5-(Ethoxyphthalimido)-isophthalsäuredimethylester . . . . .                                                           | 129 |
| 7.3.6.4 | 5-(2'-Aminoethoxy-hydrochlorid)-isophthalsäuredimethylester . . . . .                                                 | 129 |
| 7.3.7   | 5-(Ethoxy- <sup>t</sup> butylcarbamat)-isophthalsäuredimethylester . . . . .                                          | 130 |
| 7.4     | Synthese der hochverzweigten Copolymere . . . . .                                                                     | 131 |
| 7.4.1   | Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Durchführung einer Polykondensation in Substanz . . . . .                            | 131 |
| 7.4.2   | Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese eines polymeren Azoinitiators . . . . .                                     | 132 |
| 7.4.3   | Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von Pfcopcopolymeren durch eine „ <i>grafting from</i> “-Reaktion . . . . . | 132 |
| 7.4.4   | Synthese der hochverzweigten Copolymere auf Basis von aromatischen Polyestern <b>P1</b> . . . . .                     | 132 |
| 7.4.4.1 | Polykondensation von 3,5-Bis-(Trimethylsiloxy)-benzoylchlorid <b>M1</b> zu <b>P1</b> . . . . .                        | 132 |
| 7.4.4.2 | Synthese des polymeren Azoinitiators <b>P1-Azo</b> . . . . .                                                          | 133 |
| 7.4.4.3 | Synthese der Pfcopcopolymere auf Basis von <b>P1</b> . . . . .                                                        | 133 |
| 7.4.5   | Synthese der hochverzweigten Copolymere auf Basis von aromatischen Polyestern <b>P3</b> . . . . .                     | 134 |

|         |                                                                                                                          |     |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 7.4.5.1 | Polykondensation von 5-(Acetoxy)-isophthalsäure <b>M3</b> zu <b>P3</b> . . . . .                                         | 134 |
| 7.4.5.2 | Synthese der polymeren Azoinitiatoren <b>P3-Azo</b> . . .                                                                | 135 |
| 7.4.5.3 | Synthese der Pfropfcopolymere auf Basis von <b>P3</b> . .                                                                | 135 |
| 7.4.6   | Synthese der hochverzweigten Copolymere auf Basis von aliphatischen Polyestern <b>P4</b> . . . . .                       | 136 |
| 7.4.6.1 | Polykondensation von 2,2 Bis-(Hydroxymethyl)-propionsäure <b>M4</b> zu <b>P4</b> . . . . .                               | 136 |
| 7.4.6.2 | Synthese der polymeren Azoinitiatoren <b>P4-Azo</b> . . .                                                                | 136 |
| 7.4.6.3 | Synthese der Pfropfcopolymere auf Basis von <b>P4</b> . .                                                                | 136 |
| 7.5     | Synthese der hochverzweigten Polyamide . . . . .                                                                         | 137 |
| 7.5.1   | Polykondensation von 5-(2'-Aminoethoxy-hydrochlorid)-isophthalsäuredimethylester <b>M8</b> zu <b>P8</b> . . . . .        | 137 |
| 7.5.2   | Polykondensation von 5-(Ethoxy- <sup>t</sup> butylcarbamat)-isophthalsäuredimethylester <b>M9</b> zu <b>P9</b> . . . . . | 138 |