Nanostrukturierte polyionische Flüssigkeiten auf Basis hyperverzweigter Polyoxetane als Transporter, Dispergiermittel und Hybridmaterialien



INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau

vorgelegt von

Benjamin Kerscher

aus Singen (Hohentwiel)

Vorsitzender des Promotionsausschusses: Prof. Dr. Thorsten Koslowski Referent: Prof. Dr. Rolf Mülhaupt Korreferent: Prof. Dr. Dr. Christian Friedrich

Datum der Promotion: 16.01.2014

Für meine Eltern, meine Schwester und Daniela

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom März 2010 bis zum April 2013 am Institut für Makromolekulare Chemie und am Freiburger Materialforschungszentrum (FMF) der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau unter Leitung von Prof. Dr. Rolf Mülhaupt. Im Folgenden möchte ich mich ganz herzlich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. Rolf Mülhaupt danke ich sehr herzlich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die Bereitstellung des interessanten Themas, die Ermöglichung hervorragender Arbeitsbedingungen und sein großes Interesse an den Ergebnissen meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Christian Friedrich danke ich für anregende Diskussionen und die freundliche Übernahme des Korreferats.

Mein besonderer Dank gilt all jenen, die mich bei der Charakterisierung und Analytik der hergestellten Proben unterstützt haben. Alfred Hasenhindl danke ich für die Aufzeichnung zahlreicher NMR-Spektren. Dr. Ralf Thomann danke ich für die Aufnahme der TEM- und SEM-Bilder, Dr. Yi Thomann für die Durchführung der AFM-Messungen. Bei Dr. Ralf Hanselmann möchte ich mich für die Aufnahme der MALDI-TOF-Massenspektren bedanken. Markus Waitl und Marina Hagios danke ich für die Durchführung der GPC-Messungen. Carola Sturm und Andreas Warmbold danke ich für die Unterstützung bei den DSC-Messungen. Bei Anita Becherer bedanke ich mich für die Raman-spektroskopischen Untersuchungen. Angelika Siegel danke ich für die Durchführung der Elementaranalyse.

Alexander Rossel, Erik Hügle, Sascha Fischer, Harald Bartholomae, Svetlana Ikkes und allen anderen Mitarbeitern von Werkstatt oder Magazin danke ich für die gute Zusammenarbeit. Ulrich Matthes danke ich für die technische Unterstützung bei der Polymerverarbeitung.

Mein besonderer Dank gilt außerdem Carmen Hermann, Nicola Weis und Stefanie Kuhl für die administrative Unterstützung.

Bei den Auszubildenden Lisa Götz und Robert Landgraf bedanke ich mich für die Unterstützung bei synthetischen Arbeiten im Labor. Mathias Braun und Daniel Wiedmeier danke ich für ihr großes Engagement im Rahmen eines Mitarbeiterpraktikums bzw. einer Bachelorarbeit.

Bei Carina Gillig, Kristina Schadt und Simon Bodendorfer möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit im Zusammenhang mit der Forschung über hyperverzweigte polyionische Flüssigkeiten bedanken. Mein besonderer Dank richtet sich zudem an Folke Tölle, Dr. Anna-Katharina Appel, Dr. Martin Fabritius und Fabian Beckert für die besonders fruchtbare Zusammenarbeit und viele anregende fachliche Diskussionen.

Ganz herzlicher Dank gilt meinen Kollegen und Freunden Marco Angarano, Folke Tölle, Damien Fourcade, Dr. Maria Fleischer, Dr. Anna-Katharina Appel, Dr. Moritz Bähr, Markus Stürzel, Dr. Martin Fabritius, Hannes Blattmann, Benjamin Ritter, Michaela Keinath, Fabian Beckert, Kristina Schadt, Simon Bodendorfer, Christian Bühler, Carina Gillig, Maximilian Vielhauer, Bernadette Schlüter, Katrin Tschoppe, Andreas Schreiber, Dr. Fabian Schüler, Dr. Thomas Richter, Dr. Axel Pfahler, Dr. Alexandro Bitto, Katharina Oelker, Dr. Andreas Schüssele und Dr. Melanie Anselm für zahllose schöne und unvergessliche Momente. Dem gesamten Arbeitskreis Mülhaupt und Arbeitskreis Friedrich möchte ich für das stets gute Arbeitsklima, die angenehme Atmosphäre und die wunderschöne Zeit am Institut für Makromolekulare Chemie und am Freiburger Materialforschungszentrum danken.

Bedanken möchte ich mich auch bei all meinen Freunden, die mich während meines Studiums unterstützt haben. Ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern Gerhard und Annelie Kerscher, die mir das Studium erst ermöglichten, für ihre finanzielle und moralische Unterstützung während meiner Studien- und Promotionszeit. Meiner Schwester Miriam danke ich für ihre stets aufmunternden und motivierenden Worte. Meiner Freundin Daniela Brandsch danke ich in besonderem Maße und von ganzem Herzen für ihre schier unerschöpfliche Geduld, ihren Rückhalt und ihr beinahe grenzenloses Verständnis.

Veröffentlichungen

- T.V. Richter, F. Stelzl, J. Schulz-Gericke, B. Kerscher, U. Würfel, M. Niggemann, S. Ludwigs: Room-temperature vacuum-induced ligand removal and patterning of ZnO nanoparticles: from semiconducting films towards printed electronics, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 874-879.
- F. Schüler, B. Kerscher, F. Beckert, R. Thomann, R. Mülhaupt: Hyperbranched Polymeric Ionic Liquids with Onion-like Topology as Transporters and Compartmentalized Systems, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 455-458; Hyperverzweigte polymere ionische Füssigkeiten mit zwiebelartiger Topologie als Transporter und kompartimentierte Systeme, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 473-476.
- B. Kerscher, A.-K. Appel, R. Thomann, R. Mülhaupt: Treelike Polymeric Ionic Liquids Grafted onto Graphene Nanosheets, *Macromolecules* **2013**, *46*, 4395-4402.
- K. Schadt, B. Kerscher, R. Thomann, R. Mülhaupt: Structured Semifluorinated Polymer Ionic Liquids for Metal Nanoparticle Preparation and Dispersion in Fluorous Compartments, *Macromolecules* **2013**, *46*, 4799-4804.
- B. Kerscher, F. Schüler, A-K. Appel, K. Schadt, R. Mülhaupt: Nanostructured polymer ionic liquids, *Adv. Polym. Sci.* **2013**, Manuskript akzeptiert.

Berichte

- B. Kerscher, F. Schüler, R. Mülhaupt: Amphiphile Polyelektrolyte auf Basis hyperverzweigter Polyoxetane als Nanotransporter für Polypropylen, *FMF-Report Universität Freiburg* **2010**, 84-86.
- B. Kerscher, R. Mülhaupt: Nanostrukturierte Polyionische Flüssigkeiten mit hyperverzweigtem Polyoxetan-Kern: Nanotransporter und Ferrofluide, *FMF-Report Universität Freiburg* **2011**, 70-73.

Vorträge

- B. Kerscher, K. Appel, F. Schüler, R. Mülhaupt: Strukturierte polyionische Flüssigkeiten auf der Basis hyperverzweigter Polyelektrolyte, *18. Internes FMF-Kolloquium* **2009**, Schluchsee, 15.-16.10.2009.
- B. Kerscher, F. Beckert, R. Mülhaupt: Hyperverzweigte polymere ionische Flüssigkeiten als Nanotransporter, Polymeradditive und kompartimentierte Systeme, *21. Internes FMF-Kolloquium* **2012**, Schluchsee, 16.-17.10.2012.

Poster

- B. Kerscher, K. Appel, F. Schüler, R. Mülhaupt: Hyperverzweigte Polyelektrolyte als strukturierte polyionische Flüssigkeiten, Nanoreaktoren, Nanotransporter und Additive, *Makromolekulares Kolloquium Freiburg* **2010**, Freiburg, 25.-27.2.2010.
- B. Kerscher, A.-K. Appel, F. Schüler, R. Mülhaupt: Strukturierte polyionische Flüssigkeiten mit hyperverzweigtem Polyoxetan-Kern, *Tag der Forschung Universität Freiburg* **2010**, Freiburg, 9.7.2010.

Inhaltsverzeichnis

1	Ein	leitung.		1	
	1.1	Dendr	itische Polymere	1	
		1.1.1	Synthese dendritischer Polymere	2	
		1.1.2	Eigenschaften dendritischer Polymere	5	
		1.1.3	Anwendungen dendritischer Polymere	7	
		1.1.4	Hyperverzweigte Polyether-Polyole	9	
		1.1.5	Dendritische Polymere mit amphiphiler Kern-Schale-Architektur	14	
	1.2	Polyio	nische Flüssigkeiten (PILs)	18	
		1.2.1	Lineare PILs	20	
		1.2.2	Dendritische PILs	23	
		1.2.3	Nanostrukturierte PILs auf Basis von hyperverzweigtem Poly(3-ethyl-3-	-	
			hydroxymethyloxetan) (PEHO)	25	
2	Auf	gabens	tellung	31	
	2.1	Synthe	ese neutraler und polyionischer PEHO-Derivate	31	
	2.2	Kompartimentierte PILs als Additive, Nanotransporter und Dispergiermittel 3			
	2.3	Synthese von Hybridmaterialien aus funktionalisiertem Graphen (FG) und			
		aufgep	ofropften hyperverzweigten PILs	36	
3	Syn	these u	nd Charakterisierung von PEHO	37	
	3.1	Synthe	ese von PEHO	38	
	3.2	Trifluo	oracetylierung von PEHO	41	
	3.3	Kurzz	usammenfassung	46	
4	Syn	these u	ngeladener PEHO-Derivate	47	
	4.1	Tosyli	erung von PEHO	48	
	4.2	Synthe	ese von Amin-funktionalisiertem PEHO	53	
		4.2.1	Synthese von PEHO-Azid	54	
		4.2.2	Synthese von PEHO-Amin	57	
	4.3	Synthe	ese von PEHO-Imidazol	62	
	4.4	Kurzz	usammenfassung	68	
5	Syn	these p	olyionischer Flüssigkeiten auf Basis von hyperverzweigtem PEHO	70	
	5.1	Hyper	verzweigte PILs mit gesättigten Alkylsubstituenten	72	
	5.2	Hyper	verzweigte PILs mit ungesättigten Alkylsubstituenten	77	

Inhaltsverzeichnis

	5.3	Hyperverzweigte PILs mit magnetischen Anionen	81
		5.3.1 Synthese von PEHO-Methylimidazolium-Chlorid	83
		5.3.2 Synthese von PEHO-Methylimidazolium-Tetrachloroferrat(III)	88
	5.4	Synthese von PEHO-Benzolsulfonat-Polyanionen	94
	5.5	Kurzzusammenfassung	99
6	Syn	these neuer polyionischer Materialien unter Verwendung von	
	PEI	HO-Imidazol	101
	6.1	Alkylierung von PEHO-Imidazol mit Methyltosylat	104
	6.2	Synthese einer hyperverzweigten protischen PIL	108
	6.3	Synthese von PEHO-Propargylimidazolium-Bromid	111
	6.4	Polyionische Netzwerke und Gele	115
		6.4.1 Synthese polyionischer Netzwerke: "Proof of Principle"	117
		6.4.2 Synthese und Charakterisierung von PIL-PEG-Gelen	120
	6.5	Kurzzusammenfassung	125
7	Нур	perverzweigte PILs als Nanotransporter, Dispergiermittel und	
	Poly	ymeradditive	127
	7.1	Phasentransfer und Dispergierung durch PEHO-C ₁₈ ImOTs	129
		7.1.1 Phasentransfer hydrophiler Farbstoffe	129
		7.1.2 Phasentransfer und Dispergierung von Nanomaterialien	131
	7.2	Hyperverzweigte PILs als Additive für unpolare Polyolefine	136
	7.3	PIL-vermittelte Dispergierung hydrophiler Farbstoffe in unpolaren Polyolefine	n. 149
		7.3.1 Dispergierung von E133 in PP mittels PEHO-C ₁₈ ImOTs	151
		7.3.2 Dispergierung hydrophiler Farbstoffe im Ethen-Octen Copolymer mitte	ls
		PEHO-C ₁₈ ImOTs	157
	7.4	PIL-vermittelte Dispergierung von FG in Polystyrol	162
	7.5	Kurzzusammenfassung	166
8	Kov	valente Funktionalisierung von FG mit hyperverzweigten PILs	169
	8.1	Eigenschaften von FG-PEHO	173
	8.2	Tosylierung von FG-PEHO	175
	8.3	Synthese von FG-PEHO-C ₁ ImOTs	
	8.4	Synthese von FG-PEHO-C ₁₈ ImOTs	
	8.5	Kurzzusammenfassung	

Inhaltsverzeichnis

9	Zus	ammenfassung der Ergebnisse	198
	9.1	Synthese und Charakterisierung von PEHO	
	9.2	Synthese ungeladener PEHO-Derivate	
	9.3	Synthese hyperverzweigter polyionischer Flüssigkeiten	
	9.4	Hyperverzweigte PILs als Nanotransporter, Dispergiermittel und	204
	7. च	Polymeradditive	213
	9.5	Kovalente Funktionalisierung von FG mit hyperverzweigten PILs	
10	Fazi	it und Ausblick	231
11	Exp	erimenteller Teil	233
	11.1	Allgemeine Vorgehensweise	233
	11.2	Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel	234
	11.3	Synthese von PEHO und ungeladenen PEHO-Derivaten	236
	11.4	Synthese hyperverzweigter PILs auf Basis von PEHO	246
	11.5	Synthese polyionischer Materialien unter Verwendung von PEHO-Imidazol .	256
	11.6	6 Phasentransferexperimente, Dispergierversuche und Herstellung von	
		PIL-Polyolefin-Blends	263
	11.7	Kovalente Funktionalisierung von FG mit hyperverzweigten PILs	273
	11.8	Synthese niedermolekularer Verbindungen	277
	11.9	Analytik	282
12	Lite	ratur	287
13	Kur	zzusammenfassung	297
14	Leb	enslauf	298
15	Δnh	nang	299

Verwendete Abkürzungen

4-DMAP 4-Dimethylaminopyridin

Abb. Abbildung

AFM Rasterkraftmikroskopie (engl. *atomic force microscopy*)

ATRP atom transfer radical polymerization

BF₃·OEt₂ Bortrifluorid-Diethyletherat

br. breit

bzw. beziehungsweise c Konzentration

ca. circa cm Zentimeter

CNT Kohlenstoffnanoröhrchen (engl. *carbon nanotube*) d Tag (engl. *day*), Dublett (bei NMR) oder dendritisch

DA Alkylierungsgrad (engl. degree of alkylation)
DB Verzweigungsgrad (engl. degree of branching)

DBS 4-Dodecylbenzolsulfonat

DM Modifizierungsgrad (engl. degree of modification)

DMF *N,N*-Dimethylformamid DMSO Dimethylsulfoxid

DP Polymerisationsgrad (engl. degree of polymerization)
DS Substitutionsgrad (engl. degree of substitution)

DSC dynamische Differenzkalorimetrie (engl. differential scanning

calorimetry)

EHO 3-Ethyl-3-hydroxymethyloxetan

eq Äquivalent EtOH Ethanol

Fe₃O₄-NP Magnetit-Nanopartikel FG funktionalisiertes Graphen

GPC Gelpermeationschromatographie

h Stunde (engl. hour)

Hz Hertz

IG inverse gated

IL ionische Flüssigkeit (engl. ionic liquid)

i-PrOH Isopropanol
IR Infrarot
J Joule
K Kelvin
l linear

LM Lösungsmittel m Multiplett

MALDI-TOF matrix assisted laser desorption/ionization - time of flight

MeOH Methanol

MeRot Methylrot Natriumsalz

min Minute
ml Milliliter
mm Millimeter

M_n Zahlenmittel der Molmasse

Mod. Modifizierung MPa Megapascal

Mw Gewichtsmittel der Molmasse MWCO molecular weight cut off

N Newton

Verwendete Abkürzungen

n.b. nicht bestimmt nm Nanometer

NMR magnetische Kernresonanz (engl. nuclear magnetic resonance)

NTf₂ Bis(trifluormethylsulfonyl)amid

OHZ Hydroxygruppenzahl

OTf Triflat
OTs Tosylat

PAMAM Polyamidoamin

PDMAEMA Poly(2-dimethylamino)ethylmethacrylat

PE Polyethylen
PEG Polyethylenglykol

PEHO Poly(3-ethyl-3-hydroxymethyloxetan)

PIL polyionische Flüssigkeit (engl. poly(ionic liquid) oder polymeric

ionic liquid)

POPAM Polypropylenamin
PP Polypropylen
ppm parts per million
PS Polystyrol

p-TsCl para-Toluolsulfonylchlorid

q Quartett

ROP ringöffnende Polymerisation (engl. ring opening polymerization)

rpm Umdrehungen pro Minute (engl. *rounds per minute*)

RT Raumtemperatur

S Siemens

s Sekunde oder Singulett (bei NMR) SAN Styrol-Acrylnitril Copolymer

SEM Rasterelektronenmikroskopie (engl. scanning electron microscopy)

T Temperatur

t Zeit (engl. *time*), Triplett (bei NMR) oder terminal

 $egin{array}{ll} T_c & Kristallisationstemperatur \ T_d & Zersetzungstemperatur \end{array}$

TEM Transmissionselektronenmikroskopie

T_g Glasübergangstemperatur TGA thermogravimetrische Analyse

 $\begin{array}{ll} \text{theoret.} & \text{theoretisch} \\ \text{THF} & \text{Tetrahydrofuran} \\ \text{T}_m & \text{Schmelztemperatur} \end{array}$

T_{melt} Temperatur der Polymerschmelze (Mikrocompounder)

T_{mold} Werkzeugtemperatur (Mikrospritzguss)

TPE Ethen-1-Octen Copolymer (ein thermoplastisches Elastomer)

Ts Tosyl V Volumen vgl. vergleiche

VPO Dampfdruckosmose (engl. *vapor pressure osmosis*)

Wh. Wiederholungseinheitwt.-% Gewichtsprozentα Kristallinitätsgrad

δ chemische Verschiebung

 $\begin{array}{lll} \Delta H_m & Schmelzenthalpie \\ \mu m & Mikrometer \end{array}$

[η] intrinsische Viskosität

1 Einleitung

1.1 Dendritische Polymere

Aufgrund ihrer folgeverzweigten Architektur zeigen dendritische Polymere einzigartige Eigenschaften, die sich grundlegend von denen linearer Polymere unterscheiden. [1-4] Innerhalb der Klasse der dendritischen Polymere unterscheidet man zwischen den Dendrimeren und den hyperverzweigten Polymeren. Zur Klassifizierung und Abgrenzung von linearen und verzweigten Polymeren lässt sich der Verzweigungsgrad (DB; engl. *degree of branching*) heranziehen, der die tatsächliche Anzahl an verzweigten Einheiten im Molekül bezogen auf die maximal mögliche Anzahl verzweigter Einheiten angibt. [5] Lineare, völlig unverzweigte Polymere haben einen DB von 0. Demgegenüber stehen die perfekt folgeverzweigten, monodispersen Dendrimere, die einen DB von 1 aufweisen. Der Begriff "Dendrimer" leitet sich vom griechischen Wort für Baum ("dendron") ab und weist auf die Architektur dieser Moleküle hin. Die statistisch folgeverzweigten hyperverzweigten Polymere sind im Gegensatz zu Dendrimeren polydispers und strukturell weniger perfekt aufgebaut. Sie enthalten auch lineare, unverzweigte Struktureinheiten, woraus niedrigere Verzweigungsgrade resultieren. Die Klassifizierung von Makromolekülen nach dem Verzweigungsgrad ist in Abbildung 1.1 veranschaulicht.

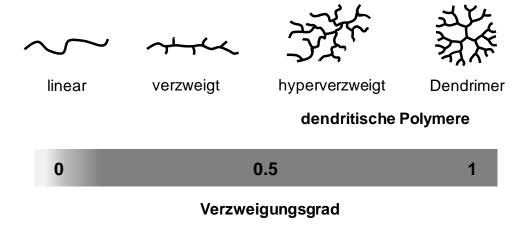


Abbildung 1.1: Klassifizierung von Polymeren nach dem Verzweigungsgrad.

Bereits in den 40er Jahren des letzten Jahrhunderts veröffentlichte *Flory* erste theoretische Arbeiten zur Darstellung folgeverzweigter Polymere. Er konnte zeigen, dass Polymerisationen unter Beteiligung von mindestens trifunktionellen Monomeren zur Bildung statistisch folgeverzweigter Makromoleküle führen und nicht, wie zu dieser Zeit gemeinhin angenommen, zwangsläufig zur Bildung von Netzwerken. Eine intensive Forschung hinsichtlich der Synthese dendritischer Polymere setzte allerdings erst vor etwa 35 Jahren ein.

1.1.1 Synthese dendritischer Polymere

Die Darstellung der monodispersen, perfekt folgeverzweigten Dendrimere kann nur über Mehrstufensynthesen erfolgen. Dabei wird das Makromolekül über eine iterative Abfolge von Wachstumsschritt (Kupplung neuer Verzweigungseinheiten) und Entschützungsreaktion (zur Aktivierung der funktionellen Gruppen für den nächsten Kupplungsschritt) aufgebaut. So werden schrittweise neue Verzweigungsstellen gebildet und die Anzahl der funktionellen Gruppen des Moleküls erhöht, wodurch ein kontrollierter Aufbau der kaskadenartig verzweigten Architektur gewährleistet wird. Prinzipiell unterscheidet man zwei verschiedene Methoden zur Dendrimersynthese: den divergenten und den konvergenten Ansatz. Beim divergenten Ansatz wird das Dendrimer, ausgehend von einem mehrfunktionellen Kernmolekül, Generation für Generation von innen nach außen aufgebaut. Nach der konvergenten Methode konstruiert man das Dendrimer von außen nach innen, indem man einzelne Dendrons synthetisiert und diese im letzten Schritt über ein Kernmolekül verknüpft. Um die strukturelle Perfektheit zu erreichen, müssen unabhängig von der gewählten Methode in jedem Schritt vollständiger Umsatz erzielt und Nebenreaktionen vermieden werden.

Der erste Bericht über die Darstellung von Dendrimeren stammt aus dem Jahr 1978. [10] Nach der Methode des divergenten Wachstums war es *Vögtle et al.* gelungen, durch Reaktion primärer Diamine mit Acrylnitril, anschließende Hydrierung der Nitrilfunktionen und mehrfache Wiederholung der Sequenz aus Michael-Addition und Hydrierung kaskadenartig verzweigte Makromoleküle herzustellen. Wenig später wurden bereits erste Patente zur divergenten Synthese hochverzweigter Moleküle angemeldet. [11] Mitte der 1980er Jahre stellten *Tomalia et al.*, ebenfalls mittels divergenten Wachstums, perfekt folgeverzweigte Polyamidoamine (PAMAM) her, die sie als "Starburst-Dendrimere" bezeichneten und in diesem Zusammenhang den Begriff "Dendrimer" prägten. [12,13] Kurz darauf beschrieben *Newkome et al.* die Synthese von Kaskaden-Molekülen, die sie in Anlehnung an das

lateinische Wort für Baum ("arbor") "Arborole" tauften. [14] Den nächsten Meilenstein auf dem Weg zu perfekt verzweigten Polymeren stellte die Entwicklung der konvergenten Synthesemethode im Jahre 1990 durch Hawker und Fréchet dar. [15,16] Seit diesen Anfängen der Forschung über Dendrimere wurden verschiedene Fortschritte hinsichtlich deren Synthese erzielt. So wurden automatisierte Herstellungsverfahren entwickelt, die die Grundlage für die inzwischen kommerzielle Verfügbarkeit von beispielsweise Polypropylenamin- (POPAM) und PAMAM-Dendrimeren schufen.^[9] Eine weitere Entwicklung war die orthogonale Synthesemethode, nach der abwechselnd zwei verschiedene Verzweigungseinheiten mit weshalb komplementären funktionellen Gruppen verwendet werden, die Entschützungsschritte wegfallen. [9,17,18] Trotz solcher und weiterer Fortschritte können Dendrimere aufgrund der notwendigen Mehrstufensynthese und den Anforderungen an die einzelnen Reakionsschritte nach wie vor nur unter hohem präparativem Aufwand hergestellt werden, was zeitintensiv und mit hohen Kosten verbunden ist.

Im Gegensatz zu Dendrimeren erfolgt die Darstellung hyperverzweigter Polymere einstufig durch Polymerisation multifunktioneller Monomere. Als Monomere werden AB_n -Moleküle $(n \ge 2)$ eingesetzt, bei denen nur eine Reaktion zwischen der Gruppe A und der Gruppe B möglich ist (siehe Abbildung 1.2). Eine Alternative ist die Copolymerisation von A_n - und B_m -Monomeren (beispielsweise A_2 und B_3). Bei den resultierenden Polymeren handelt es sich um statistisch folgeverzweigte, polydisperse Makromoleküle, die strukturell weniger perfekt aufgebaut sind als Dendrimere und niedrigere Verzweigungsgrade aufweisen. Zudem existieren für einen gegebenen Polymerisationsgrad zahlreiche Konstitutionsisomere.

Abbildung 1.2: Darstellung eines hyperverzweigten Polymers aus AB₂-Monomeren.

Zur Synthese hyperverzweigter Polymere sind prinzipiell alle Polymerisationsmechanismen Begriff ,,hyperverzweigtes Polymer" taucht erstmals 1988 im anwendbar. Der Zusammenhang mit statistisch folgeverzweigten Polyphenylenen auf, die von Kim und Suzuki-Kupplung von 3,5-Dibromphenylboronsäure Webster mittels wurden. [19,20] Unabhängig davon wurde im selben Jahr über die Herstellung statistisch folgeverzweigter Makromoleküle durch thermische Polymerisation eines 2-(Carboxyalkyl)-2oxazolins berichtet. [21] In den folgenden Jahren setzte eine intensive Forschung hinsichtlich der Synthese hyperverzweigter Polymere ein. Mittels Polykondensationsreaktionen von AB_n-Monomeren konnten eine Vielzahl verschiedener hyperverzweigter Polyester^[22,23], Polyamide^[24] und Polyesteramide^[25], aber auch folgeverzweigte Polyurethane^[1,3], Polycarbosilane und viele weitere Typen hyperverzweigter Polymere^[26] hergestellt werden. Mit der "self-condensing vinyl polymerization" (SCVP) wurde eine Methode zur Synthese hyperverzweigter Makromoleküle aus Monomeren mit vinylischen Gruppen entwickelt. [27,28] Die ringöffnende Polymerisation (ROP; engl. ring opening polymerization) eröffnete einen Zugang zu statistisch folgeverzweigten Polymeren auf Basis cyclischer Monomere, speziell zu hyperverzweigten Polyether-Polyolen (siehe auch Kapitel 1.1.4). [4,29-31] Auch mittels Copolymerisationen unterschiedlichster mehrfunktioneller Monomere via Polyadditions- oder Polykondensationsreaktionen wurde mittlerweile eine große Vielfalt dendritischer Makromoleküle synthetisiert. [3,22,26] Heutzutage werden verschiedene hyperverzweigte Polymere industriell hergestellt und sind kommerziell erhältlich. Bekannte Beispiele sind das Polyester-Polyol Boltorn® (Perstorp), das Polyesteramin Hybrane® (DSM) und das Polyethylenimin *Lupasol*[®] (BASF).

hyperverzweigten Polymeren und Dendrimeren kennt man inzwischen verschiedenartige Makromoleküle mit kaskadenartig verzweigten beispielsweise Arborole, "Dendrigrafts" oder Blockcopolymere mit linearem und dendritischem Block. [2,26] Darunter weisen die hyperverzweigten Polymere mit ihrem statistisch folgeverzweigten Aufbau zwar eine nur wenig kontrollierte Architektur auf, können dafür aber einstufig hergestellt werden. Die Polymereigenschaften können nicht nur durch die Wahl der Monomere, sondern auch mittels nachträglicher Endgruppenfunktionalisierungen maßgeschneidert werden. Durch Kontrolle der Polymerisationsbedingungen lassen sich zudem wichtige Parameter wie Molmasse und Polydispersität steuern. In einigen Fällen ist es möglich, mittels einstufiger Polymerisationen unter Verwendung spezieller Monomere und unter speziellen Bedingungen nicht nur dendritische Polymere mit einem innerhalb gewisser

Grenzen einstellbaren DB, sondern sogar Makromoleküle mit einem DB von 100% zu erhalten. [32] Trotz der statistischen und uneinheitlichen Architektur ähneln die Eigenschaften hyperverzweigter Polymere in vielerlei Hinsicht denen der perfekt aufgebauten Dendrimere. Aufgrund der einstufigen Darstellbarkeit sind hyperverzweigte Polymere aber deutlich kostengünstiger, weshalb sie in vielen Anwendungen nicht nur eine attraktive Alternative zu den teuren Dendrimeren darstellen, sondern auch in Bereichen verwendet werden können, in denen der Einsatz von Dendrimeren aus ökonomischen Gründen ausgeschlossen ist.

1.1.2 Eigenschaften dendritischer Polymere

Der folgeverzweigte Aufbau dendritischer Makromoleküle führt zu einer sehr kompakten Morphologie dieser Polymere. Aufgrund sterischer Hinderungen infolge der kaskadenartig verzweigten Architektur nehmen Dendrimere höherer Generationen eine globuläre Gestalt an. [2,33] Im Falle der weniger perfekt aufgebauten hyperverzweigten Polymere geht man nicht von einer ideal sphärischen, sondern von einer elongierten kugelähnlichen Struktur aus. [34] Aus den Folgeverzweigungen resultiert eine große Anzahl an funktionellen Gruppen, die sich bei Dendrimeren ausschließlich und bei hyperverzweigten Polymeren überwiegend in der Peripherie des Moleküls befinden. Wegen des Aufbaus aus folgeverzweigtem Kern und einer diesen Kern umhüllenden Schale aus funktionellen Gruppen lassen sich dendritische Polymere als funktionalisierte molekulare Nanopartikel auffassen. Die Eigenschaften hochverzweigter Makromoleküle werden maßgeblich durch ihre kompakte Morphologie und durch die an der Oberfläche befindlichen funktionellen Gruppen bestimmt und unterscheiden sich stark von denen linearer Polymere.

Bei dendritischen Polymeren handelt es sich in der Regel um amorphe Materialien, da die stark verzweigte Struktur eine Kristallisation verhindert. Dies zeigt sich auch daran, dass statistisch folgeverzweigte Polymere nur im Falle sehr niedriger Verzweigungsgrade^[35] oder infolge der Funktionalisierung mit entsprechenden langkettigen Substituenten^[36] kristallisieren. Die Glasübergangstemperatur hochverzweigter Makromoleküle hängt maßgeblich von den Wechselwirkungen der funktionellen Gruppen ab.^[1,37,38] Je geringer die Polarität der Endgruppen eines spezifischen dendritischen Polymers ist, desto geringer ist auch die Glasübergangstemperatur. Bei hyperverzweigten Polymeren wird zudem eine Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Verzweigungsgrad beobachtet, die Glasübergangstemperatur sinkt mit abnehmendem Verzweigungsgrad.^[3,35]

Hyperverzweigte Polymere können aufgrund ihrer folgeverzweigten Struktur – zumindest bei hohen Verzweigungsgraden und nicht allzu hohen Molmassen – wie Dendrimere im Allgemeinen nicht verschlaufen, weshalb sie in Schmelze Newtonsches Verhalten zeigen. [1,39,40] Die Viskosität dendritischer Polymere ist niedriger als die ihrer linearen Analoga gleicher Molmasse, und das rheologische Verhalten wird stark von der Polarität der funktionellen Gruppen beeinflusst. [3,38] Als Folge der fehlenden Verschlaufungen sind hyperverzweigte Polymere oft spröde und weisen schlechte mechanische Eigenschaften auf. [1] Untersuchungen an hochverzweigten Polyglycerinen zeigen jedoch, dass im Falle hoher Molmassen auch bei hyperverzweigten Polymeren Verschlaufungen auftreten können. [41] Dies wurde mit der Ausbildung sternförmiger Molekülstrukturen bei hohen Molmassen erklärt, deren Arme verschlaufen können.

Die Löslichkeitseigenschaften dendritischer Polymere werden in erster Linie durch Wechselwirkungen der funktionellen Gruppen mit dem Lösungsmittel bestimmt und hängen daher von der Art der Endgruppen ab.^[1] Aufgrund der hohen Dichte funktioneller Gruppen an der Moleküloberfläche zeichnen sich hyperverzweigte Polymere und Dendrimere im Vergleich zu linearen Makromolekülen oft durch ein besseres Löslichkeitsverhalten aus.^[42] Aus dem folgeverzweigten Aufbau dendritischer Polymere resultiert ein gänzlich anderer Zusammenhang zwischen intrinsischer Viskosität und Molmasse als bei linearen Polymeren. In Abbildung 1.3 sind die Abhängigkeiten der intrinsischen Viskosität von der Molmasse für lineare Polymere, hyperverzweigte Polymere und Dendrimere gegenübergestellt.

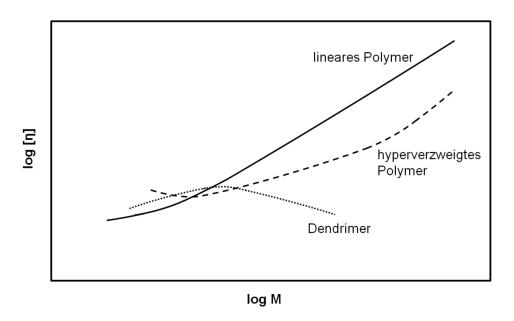


Abbildung 1.3: Abhängigkeit der intrinsischen Viskosität von der Molmasse bei linearen Polymeren, hyperverzweigten Polymeren und Dendrimeren (nach *Fréchet et al.*^[34]).

Der Zusammenhang von intrinsischer Viskosität und Molmasse folgt bei Dendrimeren nicht der Mark-Houwink-Gleichung. Die intrinsische Viskosität durchläuft mit zunehmender Molmasse ein Maximum und fällt dann wieder ab, was mit dem Übergang von einer eher offenen Struktur zu einer kugelförmigen Morphologie bei steigender Generationenzahl zusammenhängt. Im Falle hyperverzweigter Polymere besitzt die Mark-Houwink-Gleichung zwar Gültigkeit, allerdings nimmt der Exponent in der Mark-Houwink-Gleichung viel kleinere Werte an als bei linearen Makromolekülen. Nachdem die intrinsische Viskosität zunächst mit zunehmender Molmasse abnimmt, durchläuft sie ein Minimum und steigt schließlich an. Dieser Kurvenverlauf ist auf die kompakte, aber unregelmäßige Struktur hyperverzweigter Polymere zurückzuführen.

1.1.3 Anwendungen dendritischer Polymere

Die speziellen Eigenschaften dendritischer Makromoleküle machen sie für klassische Polymeranwendungen ungeeignet, qualifizieren sie dafür aber für den Einsatz in gänzlich anderen Bereichen. Sie stellen funktionelle molekulare Nanopartikel dar, deren chemische und physikalische Eigenschaften durch gezielte Funktionalisierung der in der Peripherie befindlichen Endgruppen mittels polymeranaloger Reaktionen maßgeschneidert werden können. Aufgrund der einstufigen und daher kostengünstigen Darstellbarkeit haben hyperverzweigte Polymere dabei ein universelleres Anwendungsspektrum als die teuren Dendrimere. Letztere werden nur dann eingesetzt, wenn ihre strukturelle Perfektheit und Monodispersität unbedingt erforderlich ist.

Dendrimere verfügen in ihrem Inneren über Kavitäten, die die Einkapselung von Gastmolekülen ermöglichen. Daher lassen sie sich für verschiedene Anwendungen im Bereich der Wirt-Gast-Chemie einsetzen, wie beispielsweise zum Transport und zur Freisetzung von Medikamenten. [9,45] Eine weitere Anwendung besteht in der Verwendung von Dendrimeren als unimolekulare Nanoreaktoren, die Kompartimente zur Katalyse chemischer Reaktionen bereitstellen. [46,47] Durch Beladung mit Metallsalzen und anschließende Reduktion wurden katalytisch aktive Dendrimer-Metallnanopartikel-Hybride hergestellt. [48-50] Vielfältige Anwendungen finden Dendrimere außerdem in der Biomimetik, beispielsweise in der Nachahmung von Proteinen, und in der Gentransfektion, aber auch in der Optoelektronik und in der Sensorik. [9,45] So wird über "light-harvesting" Dendrimere berichtet, die unter anderem

in der Photovoltaik eingesetzt werden könnten. [51,52] Ein interessantes Beispiel sind supramolekulare Komplexe aus Lanthanoid-Kationen und Benzylether-Dendrimeren. [53,54] Die dendritischen Liganden bewirken eine Verbesserung der Lumineszenzeigenschaften des Metalls, weshalb sich diese Verbindungen als optische Signalverstärker einsetzen lassen. Weitere wichtige Anwendungsgebiete von Dendrimeren bestehen in der Herstellung von nanostrukturierten Materialien und funktionellen Beschichtungen sowie Nanolitographie. [45,55] Zudem wird vielfach über die Verwendung von Dendrimeren als reaktive nanoskalige Bausteine zur Kreierung übergeordneter komplexer Strukturen ("Megamere") berichtet, entweder durch kovalente Verknüpfung der Dendrimere oder aber durch Selbstorganisation zu supramolekularen Aggregaten. [2,56-58] Die Gruppe um Müllen nutzte Dendrimere zur Synthese neuartiger Moleküle mit ausgedehnten Graphen-ähnlichen Strukturelementen. [59,60] Mittels intramolekularer Cyclodehydrierung von Polyphenylen-Dendrimeren konnten planare oder propellerartig verdrehte Makromoleküle erhalten werden, die aus Subeinheiten polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe aufgebaut sind.

Die kostengünstige Darstellbarkeit hyperverzweigter Polymere ermöglicht ihre Verwendung auch in Bereichen, in denen größere Mengen an Material benötigt werden. Aufgrund der kompakten Struktur und Multifunktionalität werden sie unter anderem als Vernetzer, in Klebstoffen, Beschichtungen, als Additive und als Schlagzähmodifikatoren in eingesetzt.^[1,3,26,61-64] $Hybrane^{\mathbb{R}}$ So das Polyesteramin Anwendung findet Beschichtungen. [25] Das hyperverzweigte Polyester-Polyol Boltorn® wird beispielsweise als Vernetzer für Polyurethane^[65] oder als Epoxidharz-Komponente^[66] eingesetzt. Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet hyperverzweigter Polymere besteht in der Verwendung als Additiv zur Modifizierung der rheologischen Eigenschaften von Standardkunststoffen, wobei häufig die Verbesserung der Schmelzverarbeitbarkeit im Vordergrund steht. [67,68] Neben diesen Anwendungsbereichen werden hyperverzweigte Polymere auch in klassischen Dendrimer-Anwendungen eingesetzt, wie beispielsweise als funktionelle Bausteine zur Herstellung nanostrukturierter Materialien und Mikrogele. [26,69,70] Nicht nur perfekte Thiophen-Dendrimere, [71-73] sondern auch hyperverzweigte Polythiophene [74] erwiesen sich als vielversprechende Materialien für den Einsatz in optoelektronischen Bauteilen. Weiterhin wird über den Einsatz hyperverzweigter Polymere, die mit Carboxylat-Funktionen^[75] oder Amin-Endgruppen^[76,77] tertiären ausgestattet wurden, als Makroliganden für Übergangsmetallkationen und die Verwendung der Metall-Polymer-Komplexe in der Katalyse berichtet. Besonders intensive Forschungsaktivitäten existieren im Bereich der

Herstellung von Hybriden aus anorganischen Nanopartikeln und hyperverzweigten Polymeren. [78-83] Letztere fungieren als Nanoreaktoren bei der Partikelsynthese und bewirken eine Stabilisierung der erhaltenen Kolloide, was derartige Hybridmaterialien – speziell im Falle metallischer Nanopartikel – zu interessanten Katalysatoren für unterschiedlichste chemische Reaktionen macht. Häufig werden dabei amphiphil modifizierte hyperverzweigte Polymere verwendet, die durch entsprechende Funktionalisierungen mit einer Schale aus langkettigen Resten oder linearen Polymerketten ausgestattet wurden. Solche amphiphilen Kern-Schale-Polymere spielen aber nicht nur in der Kolloidsynthese eine große Rolle, sondern werden auch in zahlreichen anderen Anwendungen eingesetzt, hauptsächlich im Bereich der Wirt-Gast-Chemie. Eine ausführlichere Übersicht über dendritische Polymere mit amphiphiler Kern-Schale-Architektur und deren Anwendungspotential folgt in Kapitel 1.1.5.

1.1.4 Hyperverzweigte Polyether-Polyole

Eine vielbeachtete Klasse hochverzweigter Makromoleküle sind die hyperverzweigten aliphatischen Polyether-Polyole. Sie bestehen aus einem folgeverzweigten aliphatischen Polyether-Gerüst und einer Schale aus Hydroxygruppen, die sich gut für die weitere Modifizierung mittels polymeranaloger Reaktionen eignen. Verglichen mit hyperverzweigten Polyester-Polyolen zeichnen sie sich durch eine viel höhere Stabilität gegen saure oder basische Hydrolyse aus. [31] Die bekanntesten Vertreter der hyperverzweigten aliphatischen Polyether-Polyole sind das Polyglycerin (PG) und das Poly(3-ethyl-3-hydroxymethyloxetan) (PEHO). Die Synthese erfolgt durch ringöffnende Polymerisation (ROP) des cyclischen Monomers Glycidol bzw. 3-Ethyl-3-hydroxymethyloxetan (EHO) und kann anionisch oder kationisch initiiert werden. Strukturell gibt es signifikante Unterschiede zwischen PG und PEHO (siehe Abbildung 1.4). Das PG enthält sowohl primäre als auch weniger reaktive sekundäre Hydroxygruppen, und bei den terminalen Einheiten handelt es sich um 1,2-Dioleinheiten. Beim PEHO hingegen liegen ausschließlich primäre OH-Gruppen vor, die sich in den terminalen Struktureinheiten in 1,3-Position zueinander befinden. Zudem ist das PEHO im Gegensatz zum PG ausschließlich aus sterisch abgeschirmten 1,3-Diethergruppen aufgebaut, und es existieren keine für Eliminierungsreaktionen anfälligen β -ständigen Wasserstoffatome. Das Vorhandensein von ausschließlich primären OH-Gruppen sowie das Fehlen von Wasserstoffatomen in β -Position stellen vorteilhafte Strukturmerkmale des PEHO gegenüber dem PG hinsichtlich Modifizierbarkeit und Robustheit des Polyether-Polyols dar.

Abbildung 1.4: Synthese von PG (oben) und PEHO (unten) mittels ringöffnender Polymeristation.

ÒН

OH

OH

HO

OH

ΗÓ

OH

OH

Studien zur kationisch initiierten ringöfffnenden Polymerisation von Glycidol aus den 1990er Jahren ergaben, dass auf diesem Wege hyperverzweigte Polyglycerine mit Molmassen von bis zu 10000 g/mol erhalten werden können. [84,85] Mittlerweile wird allerdings die anionische Variante bevorzugt, da sie eine bessere Kontrolle über die Polymerparameter ermöglicht und Nebenreaktionen effektiver vermieden werden können. Einen entscheidenden Entwicklungsschritt bei der Herstellung von hyperverzweigtem PG mittels anionisch ringöffnender Polymerisation stellte die "slow monomer addition" (SMA) Technik dar, bei der das Monomer sehr langsam und stark verdünnt zur Reaktionsmischung zugegeben wird. [4,86-88] Dadurch konnte Glycidol nach einem lebenden Mechanismus polymerisiert und die Bildung von Makrocyclen sowie Kettenübertragung unterdrückt werden. Es wurden Polymere mit kontrollierbaren Molmassen von bis zu 20000 g/mol, sehr engen Molmassenverteilungen und hohen Verzweigungsgraden von bis zu 59% erhalten. Weitere Fortschritte bei der anionisch ringöffnenden Polymerisation von Glycidol waren der Einsatz von niedermolekularem hyperverzweigtem PG als Makroinitiator^[89] und die Zugabe von Dioxan als Emulgator^[90]. Letztere Polymerisationstechnik machte Polyglycerine mit extrem hohen Molmassen von bis zu 700000 g/mol zugänglich. Die Verwendung des umweltverträglicheren Glycerolcarbonats anstelle von Glycidol bietet eine alternative Synthesemethode für hyperverzweigtes PG, allerdings weisen die so erhaltenen Polymere nur sehr niedrige Molmassen auf.^[30,91]

Anders als beim Glycidol führt die anionisch initiierte ringöffnende Polymerisation von EHO nicht zur Bildung von sowohl hochverzweigten als auch hochmolekularen Polyether-Polyolen. Unter Verwendung unterschiedlicher anionischer Initiatoren wurden entweder nur verzweigte Oligomere erhalten, [92] oder aber es resultierten Makromoleküle mit breiten Molmassenverteilungen und sehr niedrigen Verzweigungsgraden von maximal 27%. [93] Mittels kationisch ringöffnender Polymerisation von EHO hingegen können hochverzweigte Polymere hergestellt werden. Die ersten Ergebnisse zur Synthese von PEHO via kationischer Polymerisation wurden im Jahre 1999 unabhängig voneinander von Bednarek et al. [29] und von Magnusson et al. [94] veröffentlicht. Unter Verwendung von Trifluormethansulfonsäure, BF₃·OEt₂ oder Benzyltetramethylensulfonium Hexafluoroantimonat als Initiator wurden Polyether-Polyole mit geringen Polydispersitäten von etwa 1.5, maximalen Molmassen von 5000 g/mol und Verzweigungsgraden von bis zu 38% erhalten. Mechanistische Untersuchungen der kationisch ringöffnenden Polymerisation von EHO zeigten, dass zwei unterschiedliche Wachstumsmechanismen miteinander konkurrieren, der "active chain end" (ACE) Mechanismus und der "activated monomer" (AM) Mechanismus. [95,96] Beim ACE-Mechanismus fungiert das Monomer als Nukleophil und greift am Oxonium-terminierten Kettenende des wachsenden Polymers an, wodurch lineare PEHO-Einheiten gebildet werden. Beim AM-Mechanismus hingegen reagiert das aktivierte Monomer als Elektrophil mit Hydroxygruppen bereits gebildeter Oligomere oder Polymere, was zur Bildung von Verzweigungen führt (siehe Abbildung 1.5).

"Active Chain End" (ACE) Mechanismus:

"Activated Monomer" (AM) Mechanismus:

Abbildung 1.5: ACE-Mechanismus und AM-Mechanismus bei der kationisch ringöffnenden Polymerisation von EHO (nach *Bednarek et al.* [95]).

Die Studien zur kationischen EHO-Polymerisation führten weiterhin zu dem Ergebnis, dass unabhängig von den Reaktionsbedingungen eine obere Grenze der maximal erreichbaren Molmassen von wenigen 1000 g/mol vorzuliegen scheint. [95-97] Als Ursache wurden Kettenübertragungsreaktionen durch intramolekulare Reaktion von OH-Gruppen mit dem Oxonium-terminierten aktiven Kettenende identifiziert, was zum Kettenabbruch durch Makrocyclenbildung führt. Diese Cyclisierungen werden mit zunehmender Größe des Polymers immer wahrscheinlicher und hängen mit starken intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zusammen.

Es wurden verschiedene Versuche unternommen, durch Variation der Bedingungen bei der kationischen EHO-Polymerisation höhere Molmassen zu erzielen und den Verzweigungsgrad zu steigern, zumeist allerdings mit eher bescheidenem Erfolg.^[31,98-101] Während der Einsatz einer ionischen Flüssigkeit (IL) als Lösungsmittel im Vergleich zur Polymerisation im Bulk oder in organischen Lösungsmitteln keine Erhöhung der Molmasse bewirkte,^[98] wurden bei Zugabe eines Dioxetan-Diols als Comonomer Polyether-Polyole mit höheren Molmassen erhalten.^[99] Die Molmassensteigerung wurde allerdings durch Verknüpfung gebildeter PEHO-Makromoleküle hervorgerufen und war nicht das Resultat einer echten Copolymerisation. *Mai et al.* stellten fest, dass der Verzweigungsgrad von der Reaktionstemperatur abhängt und dass durch Polymerisation von EHO bei höheren Temperauren stärker verzweigtes PEHO

gebildet wird.^[100] Durch Variation der Reaktionstemperatur konnten sie Verzweigungsgrade von bis zu 42% erzielen. Ein anderer Ansatz zur Steigerung des Verzweigungsgrades bestand in der Verwendung von 3,3-Bis(hydroxymethyl)oxetan als Comonomer.^[101] Im Gegensatz zur Homopolymerisation des bishydroxymethyl-substituierten Oxetans waren die Produkte der Copolymerisation löslich. Die Charakterisierung bestätigte die hochverzweigte Struktur der Copolymere, die exakten Verzweigungsgrade wurden allerdings nicht angegeben.

Schüler befasste sich intensiv mit der Darstellung von hyperverzweigtem PEHO mittels kationischer Polymerisation von EHO.[102] In Anlehnung an Vorschriften von Bednarek et al. [29] verwendete er BF₃·OEt₂ als Initiator, die Polymerisationen wurden bei Raumtemperatur in Dichlormethan durchgeführt. Im Gegensatz zu Bednarek et al. tropfte Schüler das Monomer allerdings ähnlich wie bei der SMA-Technik sehr langsam und kontrolliert zur Initiatorlösung. So wird die EHO-Konzentration im Vergleich zur Konzentration der Hydroxygruppen bereits entstandener Oligomere und Polymere stets niedrig gehalten, was den AM-Mechanismus gegenüber dem ACE-Mechanismus und damit die Bildung von Verzweigungen begünstigt. Nach dieser Polymerisationstechnik konnte Schüler im Vergleich zu anderen Arbeitsgruppen eine signifikante Erhöhung des Verzweigungsgrades auf üblicherweise rund 50%, in einem Fall sogar auf bis zu 59% erreichen. Die Ausbeuten an PEHO waren mit über 90% sehr gut. Weitere charakteristische Parameter der nach der Methode von Schüler hergestellten Polyether-Polyole sind Molmassen von rund 2000 g/mol, Polydispersitäten von 1.5-2, das Vorliegen von durchschnittlich einem Makrocyclus pro PEHO-Molekül sowie Funktionalitäten von im Mittel einer OH-Gruppe je Wiederholungseinheit des Polymers. Damit bietet die von Schüler entwickelte Synthesemethode einen einfachen und effizienten Zugang zu multifunktionellem hyperverzweigtem PEHO mit vergleichsweise hohen Molmassen, niedrigen Polydispersitäten und hohen Verzweigungsgraden.

1.1.5 Dendritische Polymere mit amphiphiler Kern-Schale-Architektur

Die Modifizierung der Endgruppen dendritischer Makromoleküle mittels polymeranaloger Reaktionen ist ein wichtiges Werkzeug zur gezielten Einstellung der Polymereigenschaften und Herstellung maßgeschneiderter Materialien.^[1,4,26] Besondere Aufmerksamkeit erwecken dabei solche Funktionalisierungen, durch die amphiphile Kern-Schale-Polymere mit komplementärer Polarität von Kern und Schale erhalten werden.^[3,82] Sie lassen sich herstellen, indem man ein hydrophiles folgeverzweigtes Polymergerüst mit einer hydrophoben Schale oder ein hydrophobes folgeverzweigtes Polymergerüst mit einer hydrophilen Schale ausstattet. Zur Hydrophobierung bieten sich langkettige Alkylreste oder unpolare Polymerketten an, während durch die Modifizierung mit beispielsweise PEG-Ketten oder ionischen Gruppen eine hydrophile Schale generiert wird.

Dendritische Polymere mit amphiphiler Kern-Schale-Architektur lassen sich, je nach Polarität von Kern und Schale, als "unimolekulare Mizellen" oder "inverse unimolekulare Mizellen" auffassen. Die Bezeichnung "unimolekulare Mizelle" wurde im Zusammenhang mit wasserlöslichen, Carboxylat-terminierten Kaskadenpolymeren geprägt. [20,103] Im Gegensatz zu supramolekularen Mizellen aus niedermolekularen Tensiden oder amphiphilen linearen Blockcopolymeren sind solche unimolekularen, dendritischen Polymer-Mizellen unabhängig von Konzentration, pH-Wert oder Scherrate stabil, und ihre Konformation wird aufgrund des kompakten folgeverzweigten Kerns von äußeren Faktoren nur wenig beeinflusst. [38,104-107] Durch entsprechendes Design der Schale lassen sich Löslichkeit und Kompatibilität mit dem Anwendungsmedium gezielt einstellen. Zudem schirmt die Schale den Kern nach außen hin ab. Letzterer enthält Kompartimente, die die Einkapselung von Gastmolekülen ermöglichen (siehe Abbildung 1.6). Daraus ergibt sich für solche "molekularen Nanokapseln" eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der Wirt-Gast-Chemie.

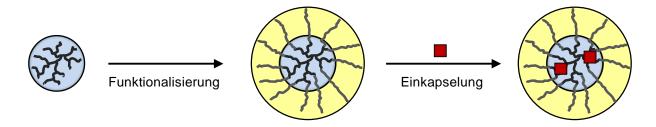


Abbildung 1.6: Kern-Schale-Funktionalisierung eines hyperverzweigten Polymers und Einkapselung von Gastmolekülen (schematisch, nach *Krämer et al.*^[108]).

Dendritische Amphiphile mit hydrophobem Kern und hydrophiler Schale ("unimolekulare Mizellen") ermöglichen eine Solubilisierung hydrophober Substanzen in wässriger Umgebung, wohingegen Kern-Schale-Polymere mit hydrophilem Kern und hydrophober Schale ("inverse unimolekulare Mizellen") eine Solubilisierung hydrophiler Verbindungen in unpolaren Medien bewirken. [109,110] Die Darstellung maßgeschneiderter dendritischer Amphiphile, die sich zur Einkapselung von Gastmolekülen eignen, ist Gegenstand intensiver Forschungsaktivitäten. Das Ziel diesbezüglicher Forschung liegt häufig im biomedizinischen Bereich in der Entwicklung von "drug delivery" Sytemen, die zum Transport und zur gezielten Freisetzung von Wirkstoffen eingesetzt werden können. [105-107] Im Jahre 1999 veröffentlichte Ergebnisse zum Phasentransfer des polaren Farbstoffs Kongorot durch fettsäuremodifizierte Polyglycerine aus wässrigem Medium in die organische Chloroform-Phase belegten, dass sich nicht nur Dendrimere, wie lange Zeit angenommen, sondern auch hyperverzweigte Amphiphile zur Einkapselung und zum Transport von Gastmolekülen eignen. [111] Stiriba, Kautz und Frey konnten durch Vergleich von palmitoylmodifiziertem linearem und hyperverzweigtem PG nachweisen, dass die folgeverzweigte Architektur des Amphiphils essenziell für den Transportprozess ist. [112] Zum selben Ergebnis kamen Krämer et al., die die Transporteigenschaften von mit Palmitinsäure funktionalisierten Polyethyleniminen untersuchten. [108] Ein interessantes Beispiel hinsichtlich der Freisetzbarkeit von Gastmolekülen stellen folgeverzweigte Polyethylenimine mit einer Schale aus Polyethylenglykol (PEG) oder Alkylketten dar, die zur Einkapselung polarer Farbstoffe verwendet wurden. [113,114] Diese Systeme erlaubten aufgrund der pH-labilen Imin-Anbindung der PEG-Ketten bzw. Alkylsubstituenten an den Kern eine Abspaltung der Schale durch nur geringfügige Änderung des pH-Werts, was eine gezielte Freisetzung der Gastmoleküle ermöglichte. Mittlerweile wurden unterschiedliche, meist auf hyperverzweigtem PG basierende Systeme entwickelt, die sich für den Einsatz in "drug delivery" Anwendungen eignen. [115-117] Die Beladungskapazität dendritischer Polymere mit Gastmolekülen hängt von vielen verschiedenen Faktoren ab. Entscheidende Parameter sind die Natur des folgeverzweigten Gerüsts und der Schale, Molmasse, Polydispersität, Funktionalisierungsgrad sowie Amphiphilie des Polymers. [82] Ob die durch dendritische Amphiphile bewirkten Transportprozesse tatsächlich auf eine Einkapselung in unimolekularen Mizellen zurückzuführen sind oder ob supramolekulare Aggregate eine Rolle spielen, hängt vom verwendetem System ab. [108,111] In mehreren Fällen konnte nachgewiesen werden, dass beim Transport von Gastmolekülen mehrere Amphiphile zusammenwirken. [105,108,114]

Ein weiterer vielbeachteter Einsatzbereich dendritischer Amphiphile besteht in der Katalyse. So handelt es sich bei den bereits in Kapitel 1.1.3 erwähnten Dendrimer-basierten Nanoreaktoren um amphiphil modifizierte Systeme, bei denen die äußere Schale die Löslichkeit gewährleistet und die im Inneren befindlichen Kompartimente eine Zusammenführung der Reaktanden bewirken. [46,47] Mehrfach wird auch über die Einkapselung von Metallsalzen oder -komplexen in amphiphilen Kern-Schale-Polymeren und die Verwendung derartiger Nanoreaktoren in der homogenen Katalyse berichtet. [108,118,119] Oft dient das Polymer dabei nicht nur zur Solubilisierung des Metalls, sondern kann aufgrund der spezifischen Nanoumgebung entscheidenden Einfluss auf die katalytische Aktivität ausüben. Ein Beispiel hierfür sind mit Rhodium-Komplexen beladene amphiphil modifizierte Polypropylenimin-Dendrimere, bei denen eine Abhängigkeit des Umsatzes bei der Hydroformylierung von 1-Olefinen vom Design der Alkylschale des Dendrimers beobachtet wurde. [119]

Dendritische Amphiphile werden auch vielfach bei der Synthese von Metallnanopartikeln eingesetzt. [49,78,79,81,82,104] Die Polmyere gewährleisten dabei zunächst eine Solubilisierung des Metallprecursors und bewirken nach der Partikelbildung eine effektive Stabilisierung der Nanopartikel gegen Aggregation. Über die Art der Funktionalisierung des Amphiphils lässt sich das Löslichkeitsverhalten der Nanometall-Polymer-Hybride kontrollieren. Zudem kann durch gezieltes Design des Kern-Schale-Polymers in vielen Fällen Einfluss auf die Partikelform und -größe genommen werden. [82] Ein Beispiel stellen Palladium-Kolloide dar, die in Gegenwart von mit langkettigen Fettsäuren modifizierten Polyglycerinen hergestellt wurden und bei denen die Partikelgröße über das Molekulargewicht des eingesetzten Amphiphils eingestellt werden konnte. [78] Das wichtigste Anwendungsgebiet löslicher Hybridmaterialien aus Metallnanopartikeln und amphiphilen Kern-Schale-Polymeren liegt in der Katalyse, wobei infolge der effektiven Stabilisierung und der homogenen Dispergierung der Nanopartikel häufig hohe katalytische Aktivitäten beobachtet werden.

Weitere wichtige Anwendungsgebiete von Kern-Schale-Polymeren liegen in der Oberflächenund Grenzflächenmodifizierung. Als Beispiel seien dendritische Polymere mit fluorierter Alkylschale genannt, die vielversprechende Materialien für nanostrukturierte Beschichtungen mit öl- und wasserabweisenden Eigenschaften darstellen.^[120,121]

Mittlerweile sind auch verschiedene Amphiphile auf Basis von hyperverzweigtem PEHO bekannt. Zumeist handelt es sich dabei um Multiarm-Copolymere mit PEHO-Kern und einer Schale aus linearen Polymerketten, die mittels Pfropfcopolymerisationen hergestellt wurden.

So wird über PEHO-Amphiphile mit einer Schale aus Polyethylenoxid (PEO), [122,123] Polypropylenoxid (PPO), [124] Polystyrol (PS) und Poly(2-dimethylamino)ethylmethacrylat (PDMAEMA)^[123,126] sowie deren Selbstorganisation zu supramolekularen Aggregaten berichtet. Die PEHO-PDMAEMA-Sternpolymere zeigten thermoresponsives Verhalten in wässriger Lösung^[123] und konnten erfolgreich zur Gentransfektion eingesetzt werden.^[126] Im Vergleich zu PDMAEMA-Homopolymeren bewirkten die hyperverzweigten Systeme nicht nur einen verbesserten Gentransfer, sondern wiesen auch eine geringere Cytotoxizität auf. Im Rahmen seiner Dissertation befasste sich Schüler mit der Synthese und Charakterisierung unterschiedlicher amphiphiler PEHO-Derivate. [102] Mittels Veresterungsreaktionen stellte er stearoylmodifiziertes PEHO her. Die hyperverzweigten Amphiphile mit unpolarer Alkylschale eigneten sich zum Phasentransfer des hydrophilen Farbstoffs Kongorot und konnten zur Herstellung stabiler Palladium-Kolloide eingesetzt werden. Darüber hinaus wurden sie als migrierfähige Blendkomponenten für Styrol-Acrylnitril Copolymer (SAN)^[102,127] sowie zur Herstellung von Kompositen mit ZnO-Nanopartikeln^[128] verwendet. Ein anderer, ebenfalls von Schüler entwickelter Typ PEHO-basierter Amphiphile sind hyperverzweigte Polyelektrolyte mit PEHO-Kern, einer polaren inneren Schale aus ionischen Gruppen und einer äußeren Schale aus unpolaren Alkylketten. [102,129] Diese Polyelektrolyte, bei denen es sich um kompartimentierte polyionische Flüssigkeiten handelt, sind für die vorliegende Arbeit von zentraler Bedeutung und werden gesondert in Kapitel 1.2.3 vorgestellt.

1.2 Polyionische Flüssigkeiten (PILs)

Bei ionischen Flüssigkeiten (ILs; engl. *ionic liquids*) handelt es sich um ausschließlich aus Ionen aufgebaute Verbindungen, die bei Temperaturen von unter 100 °C flüssig sind. Daher werden ILs häufig auch als "flüssige Salze" bezeichnet. Im Gegensatz zu klassischen anorganischen Salzen sind die Kationen von ILs vergleichsweise große, unsymmetrische organische Moleküle, was die Ausbildung eines regelmäßigen Ionengitters erschwert und zu ungewöhnlich niedrigen Schmelzpunkten führt. Als Anionen von ILs kommen eine Vielzahl anorganischer oder organischer Ionen in Frage, wobei besonderes Interesse in der Kombination von IL-Kationen mit schwach koordinierenden Anionen besteht. Seit der Entdeckung des ersten bei Raumtemperatur flüssigen Salzes, dem Ethylammoniumnitrat, vor etwa 100 Jahren uurden durch Kombination diverser organischer Kationen mit unterschiedlichsten Anionen zahlreiche ILs hergestellt und charakterisiert. Abbildung 1.7 zeigt repräsentative Beispiele für Kationen und Anionen typischer ILs.

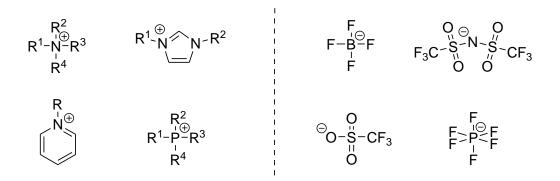


Abbildung 1.7: Typische Kationen (links) und Anionen (rechts) von ILs.

Das große Interesse an ILs beruht auf den außergewöhnlichen Eigenschaften dieser Substanzklasse. So zeichnen sie sich außer durch den flüssigen Aggregatszustand durch vernachlässigbaren Dampfdruck, gute Lösungseigenschaften und hohe Ionenleitfähigkeiten aus. Außerdem sind sie unbrennbar und meist sowohl thermisch als auch elektrochemisch ausgesprochen stabil. [131,133-135] Zudem lassen sich die chemischen und physikalischen Eigenschaften durch unterschiedlichste Kombinationen von Kationen und Anionen in einem breiten Bereich variieren. [134,136] Das einzigartige Eigenschaftsprofil von ILs macht sie zu interessanten Materialien für diverse Anwendungen. Dazu zählen vor allem die Verwendung als Lösungsmittel und in der Katalyse [130,133,134,136-139] sowie der Einsatz als Elektrolyt in

elektrochemischen Bauteilen wie Lithiumbatterien, Brennstoffzellen und Doppelschichtkondensatoren^[140-143].

Wenngleich der flüssige Aggregatszustand von ILs für viele Anwendungen vorteilhaft oder gar Voraussetzung ist, so kann er in manchen Bereichen auch gravierende Probleme verursachen. So erschwert die niedrige Viskosität die Herstellung elektrochemischer Bauteile, und im Falle von Leckage kann es zum Auslaufen des Elektrolyten kommen. [144,145] Ein Lösungsansatz beinhaltet das Mischen von ILs mit Polymeren, wodurch Ionogele und ionenleitfähige Filme erhalten werden können. [143,144,146-148] Allerdings können auch dabei verschiedene Probleme auftreten, wie Phasenseparation oder schlechte mechanische Eigenschaften des Elektrolytmaterials. [149] Eine vielbeachtete Alternative besteht daher in der Verwendung maßgeschneiderter polymerer Elektrolyte, die Kationen und Anionen typischer ILs enthalten und in denen entweder die Kationen oder die Anionen kovalent mit dem Polymergerüst verknüpft sind. Die meisten Vertreter dieser speziellen Klasse von Polyelektrolyten, die als "polymere ionische Flüssigkeiten" oder "polyionische Flüssigkeiten" (PILs; engl. polymeric ionic liquids oder poly(ionic liquid)s) bezeichnet werden, [150] basieren auf einem linearen Polymergerüst. Solche linearen PILs vereinen die vorteilhaften Eigenschaften von ILs mit intrinsischen Polymereigenschaften wie geringe Toxizität, gute Verarbeitbarkeit, Flexibilität und mechanische Stabilität.^[145,149,150] Da PILs in der Regel bei Raumtemperatur fest sind, [151] werden die von niedermolekularen ILs bekannten Leckageprobleme vermieden. Darüber hinaus eröffnet die Kombination von IL-Eigenschaften und makromolekularer Architektur eine Vielzahl neuer Anwendungsmöglichkeiten, die teils weit über das Potential von ILs hinausreichen. Zudem eignen sich PILs zur einfachen Verarbeitung mittels vielseitiger Verfahren und ermöglichen so die Herstellung neuartiger multifunktioneller Materialien und Systeme. [145,149-151] Über PILs mit dendritischer Architektur, die die Eigenschaften von ILs mit den speziellen Merkmalen hochverzweigter Makromoleküle kombinieren, ist bislang deutlich weniger bekannt als über lineare PILs.

1.2.1 Lineare PILs

Die Darstellung linearer PILs erfolgt meist durch Polymerisation von speziellen ILs, die polymerisierbare Gruppen enthalten. Am häufigsten werden dabei IL-Monomere mit Acryl-, Methacryl-, Vinyl- oder Styrolgruppen eingesetzt, die radikalisch polymerisiert werden. [145,150] Je nachdem, ob die polymerisierbare Gruppe Bestandteil des Kations oder des Anions des IL-Monomers ist, werden dabei Polykationen oder Polyanionen erhalten. Im Gegensatz zu polykationischen PILs spielen polyanionische PILs allerdings eine geringere Rolle, was mit den eingeschränkteren Möglichkeiten zur Herstellung polymerisierbarer IL-Anionen zusammenhängt. [149] Eine alternative, wenn auch weniger gebräuchliche Methode zur Darstellung von PILs besteht in der Generierung der IL-Gruppen mittels polymeranaloger Umsetzungen entsprechender neutraler Polymere. [150] Der Austausch der niedermolekularen, nicht polymergebundenen Gegenionen stellt eine nachträgliche Möglichkeiten zur Herstellung von PILs mit maßgeschneidertem Design dar und wird bei polykationischen PILs häufig zur gezielten Variation der chemischen und physikalischen Eigenschaften genutzt. [152,153]

Mittlerweile wurde eine Vielzahl an linearen PILs mit unterschiedlicher chemischer Struktur des Polymergerüsts und diversen IL-Funktionen synthetisiert. In den meisten Fällen sind die polymergebundenen Ionen als Substituenten mit dem Polymerrückgrat verknüpft. [149,150] Über PILs, bei denen die polymergebundenen Ionen direkt in der Hauptkette liegen, wird seltener berichtet. [154-156] Zu den prominentesten Vertretern polykationischer PILs zählen die Poly(1-vinyl-3-alkylimidazolium)-Verbindungen. Bekannte Beispiele für polyanionische PILs sind Polystyrolsulfonate, die IL-Kationen als Gegenionen enthalten. In Abbildung 1.8 sind einige typische lineare PILs gezeigt. Neben diesen klassischen Vertretern kennt man inzwischen auch zahlreiche statistische Copolymere und Blockcopolymere aus IL-Monomeren und neutralen Monomeren sowie PILs auf Basis von Zwitterionen. [149,151,157-160]

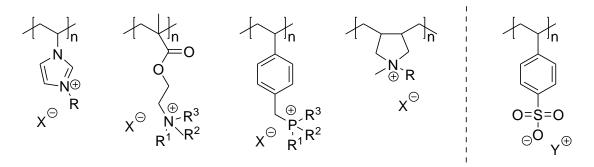


Abbildung 1.8: Beispiele für lineare polykationische (links) und polyanionische (rechts) PILs (X = IL-Anion, Y = IL-Kation).

Eine der ersten Arbeitsgruppen, die sich systematisch mit der Darstellung linearer PILs beschäftigte, war die Gruppe um *Ohno*. Mit dem Ziel der Herstellung ionenleitfähiger Materialien synthetisierten sie ab Ende der 1990er Jahre verschiedene PILs auf Basis unterschiedlicher IL-Monomere. Die Polymere ließen sich zu Filmen verarbeiten und zeichneten sich durch niedrige Glasübergangstemperaturen von teilweise unter -75 °C aus. Duch Zugabe von Lithiumsalzen konnten für feste Materialien ungewöhnlich hohe Ionenleitfähigkeiten erreicht werden. Seitdem ist die Herstellung von PILs mit maßgeschneidertem Design, die sich für den Einsatz als Ionenleiter eignen, Gegenstand intensiver Forschungsaktivitäten. Aufgrund der hohen Kompatibilität mit niedermolekularen ILs lassen sich die Ionenleitfähigkeiten durch Mischen mit ILs und Lithiumsalzen bis in die Größenordnung von 10-3 mS cm-1 bei Raumtemperatur steigern, ohne dass eine signifikante Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften auftritt, woraus ein großes Potential zum Einsatz in diversen elektrochemischen Bauteilen erwächst. [149,151]

Neben der Verwendung von PILs als Ionenleiter rücken zunehmend weitere Anwendungen in den Vordergrund. Dazu zählen unter anderem der Einsatz als Trenn- oder Speichermedien für Gase, [158,170-172] in analytischen und chromatographischen Anwendungen, [173-175] in optoelektronischen Bauteilen^[176] sowie in der Katalyse^[177-179], aber auch die Herstellung Oberflächen und multifunktioneller Materialien. [145,149-151,180] responsiver Derartige Anwendungen erfordern häufig kontrollierte Nano- und Mesophasenstrukturen der PIL-Materialien. Außer linearen PILs kommen dabei vielfach vernetzte Systeme zum Einsatz, die durch Copolymerisation von IL-Monomeren mit difunktionellen Vernetzern erhalten werden (siehe auch Einleitung zu Kapitel 6.4). Mittels heterogener Polymerisationen konnten diverse nano- und mikrostrukturierte PILs hergestellt werden, wie monodisperse Mikropartikel mit einstellbarer Größe. [181] sich in wässrigem Medium selbst stabilisierende PIL-Nanopartikel [182] sowie PIL-Nanopartikel mit hochgeordneten, multilamellaren inneren Strukturen. [183,184] Mehrfach wird über den Aufbau verschiedener PIL-Nanostrukturen durch Selbstorganisation von PIL-Blockcopolymeren^[156,159,160] und von flüssigkristallinen PILs^[145,185,186] berichtet, die diverse Einsatzmöglichkeiten in Elektronik-Anwendungen eröffnen. Die Anion-Abhängigkeit der Eigenschaften polykationischer PILs, wie Löslichkeit oder Hydrophobie, wurde zur Herstellung neuer Anion-responsiver Materialien genutzt. [187-189] Neuartige mesoporöse PIL-Materialien bieten nicht nur Anwendungsmöglichkeiten in der Reinigung von Lösungsmitteln, [190] sondern auch als "intelligente" Materialien für funktionelle Oberflächen und elektrooptische Schalter. [150,151,180]

Ein wichtiges Anwendungsgebiet linearer PILs besteht im Einsatz als Dispergiermittel für Nanomaterialien sowie in der Herstellung diverser Hybridnanokomposite. Aufgrund ihrer Ladungen können PILs eine Dispergierung und elektrostatische Stabilisierung von Metallund Metalloxidnanopartikeln bewirken, was sich zum Design maßgeschneiderter katalytisch aktiver Hybridsysteme ausnutzen lässt. [151,191,192] Auch über den Einsatz linearer PILs als Stabilisatoren in heterogenen Polymerisationsreaktionen wird häufig berichtet, speziell bei der Herstellung von Dispersionen und Filmen elektrisch leitfähiger Polymere. [145,149,193] Besonderes Augenmerk liegt auf der Kombination von PILs mit kohlenstoffbasierten Nanomaterialien, wie Kohlenstoffnanoröhrchen (CNTs; engl. carbon nanotubes) oder Spezifische Graphen-Nanoplättchen. Wechselwirkungen zwischen **PILs** und Kohlenstoffnanomaterialien, wie beispielsweise π_{Kation} - π Wechselwirkungen zwischen den Imidazolium-Gruppen entsprechender polykationischer PILs und den aromatischen Systemen von CNTs oder Graphen. [194,195] ermöglichen eine nicht-kovalente Funktionalisierung dieser Nanomaterialien. Die Adhäsion der PIL auf der Oberfläche kann eine Solubilisierung und Stabilisierung in unterschiedlichen Medien bewirken. [196,197] Darüber hinaus wurden PILs zum reversiblen Phasentransfer von Nanopartikeln und Nanomaterialien, einschließlich CNTs und Graphen-Nanoplättchen, genutzt. [198,199] Von Hybridmaterialien aus PILs und nanoskaligen Kohlenstoffmaterialien verspricht man sich großes Potential in elektrochemischen Anwendungen. Durch Kombination von PILs mit CNTs konnten Gele mit schaltbarer Polarität^[200] sowie elektrisch leitfähige Nanokomposite mit hoher mechanischer Stabilität^[194] hergestellt werden. Die Verwendung von Poly(1-vinyl-3-butylimidazoliumbromid) Konstruktion graphenhaltiger Membranen, die ermöglichte die ausgezeichnete Ionenleitfähigkeiten aufwiesen. [201] Hybride aus einer linearen PIL, Graphen und Poly(3,4ethylendioxythiophen) (PEDOT) konnten zu transparenten Filmen mit hoher elektrischer Leitfähigkeit verarbeitet werden, woraus vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der Optoelektronik resultieren. [202] In Superkondensatoren mit Elektrodenmaterialien aus Graphen und Poly(1-vinyl-3-ethylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)amid) bewirkte die PIL eine verbesserte Kompatibilität mit der als Elektrolyt verwendeten IL, wodurch sehr hohe Kapazitäten erzielt werden konnten. [203] Weiterhin wird über die erfolgreiche Verwendung von PIL-Graphen-Hybriden als elektrochemische Sensoren berichtet. [204-206] Der Einsatz von PILs zur Dispergierung von Metallnanopartikeln auf der Oberfläche Kohlenstoffmaterialien nanostrukturierter eröffnet einen Zugang zu neuartigen Hybridmaterialien, die Anwendungsmöglichkeiten in Brennstoffzellen, in der Elektrokatalyse und in der Sensorik versprechen. [207,208]

1.2.2 Dendritische PILs

Wenngleich lineare PILs ein sehr breites Anwendungsspektrum aufweisen, ergeben sich aus ihrem linearen Aufbau auch diverse Einschränkungen. So werden die Dimensionen und Konformationen linearer Polyelektrolyte stark von elektrostatischen Wechselwirkungen bestimmt, und Faktoren wie Lösungsmittelqualität, pH-Wert, gelöste Salze und Rolle.[209-212] spielen eine entscheidende Polyelektrolytkonzentration Theoretische Berechnungen sagen je nach Konzentration gestreckte Polymerketten, Perlenketten mit Bereichen höherer Monomerkonzentration, kompakte wurstförmige Strukturen oder Aggregate aus mehreren Makromolekülen voraus. [209] Daher besteht großes Interesse an PILs mit folgeverzweigter Architektur, die die Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten mit den Vorteilen dendritischer Makromoleküle vereinen. Verglichen mit linearen PILs zeichnen sich dendritische PILs durch deutlich niedrigere Viskositäten aus, und ihre Konformation wird von Konzentration, pH-Wert und Scherrate weniger stark beeinflusst. Durch geeignete Funktionalisierung dendritischer Polymere sind PILs mit kompartimentiertem Aufbau und stabiler Kern-Schale-Architektur zugänglich, die neue Anwendungsmöglichkeiten eröffnen. Ganz im Gegensatz zu linearen PILs wurden in der Literatur bislang nur wenige PILs auf Basis folgeverzweigter Polymere beschrieben. Ein bekanntes Beispiel stellen hyperverzweigte Polyethylenimine mit quaternisierten Ammoniumgruppen dar, die in Form vernetzter PIL-Nanopartikel als antibakterielle Komponente in Dentalkompositen eingesetzt werden konnten. [213,214] Andere Vertreter sind PILs mit einem hyperverzweigten Polymergerüst aus Pyridinium- oder Imidazolium-Einheiten, die mittels Poly(N-Alkylierung) maßgeschneiderter Monomere hergestellt wurden (siehe Abbildung 1.9). [215,216]

Abbildung 1.9: Strukturausschnitt einer hyperverzweigten Poly(bismethylenpyridinium)-PIL. [215]

Interessantere Systeme als solche Polyelektrolyte, bei denen die IL-Gruppen Bestandteil des folgeverzweigten Polymerrückgrats sind, stellen PILs mit mizellartiger Architektur dar, deren IL-Funktionen an der Peripherie des Moleküls lokalisiert sind. Dadurch sind die IL-Gruppen besser zugänglich, und bei entsprechendem Design von neutralem hochverzweigtem Kern und ionischer Schale resultiert eine im Vergleich zu ungeladenen Kern-Schale-Polymeren erhöhte Amphiphilie solcher kompartimentierter PILs. Die Darstellung derartiger Polyelektrolyte erfolgt mittels geeigneter Modifizierung der Endgruppen dendritischer Polymere. In der Literatur werden mehrere Dendrimere beschrieben, die durch polymeranaloge Umsetzungen mit einer ionischen Schale aus IL-Gruppen ausgestattet wurden, allerdings schränkt die aufwendige Dendrimersynthese deren Einsetzbarkeit stark ein. [103,217,218] Hinsichtlich industrieller Anwendungsmöglichkeiten repräsentieren mizellähnliche PILs auf Basis hyperverzweigter Polymere eine sehr attraktive Alternative. Beispiele für derartige PILs sind die von Schwab und Mecking hergestellten Polyglycerine mit einer Schale aus Imidazoliumoder Pyridinium-Kationen. [219,220] Das mit Imidazoliumgruppen dekorierte PG diente als Träger für Rhodium-Komplexe, wodurch wiederverwendbare Hydroformylierungskatalysatoren erhalten wurden. Die Anbindung der IL-Kationen an den PG-Kern über Ester-Bindungen hat jedoch negative Auswirkungen auf die chemische Robustheit dieser hyperverzweigten PILs. Ähnliche Polyelektrolyte wurden durch Tosylierung von PG und anschließende Umsetzung mit N-Methylimidazol synthetisiert. [221] Die erhaltenen PILs mit Schale aus Methylimidazolium-Tosylat-Gruppen zeigten neuartige reversible Phasenübergänge in organischen Lösungsmitteln. Anwendungsmöglichkeiten wurden aber nicht erörtert, und die Löslichkeit war auf wenige Lösungsmittel beschränkt. Bezüglich der thermischen Stabilität wurden keine eindeutigen Angaben gemacht, es wurde lediglich angegeben, dass beim Aufheizen bis 274 °C ein Massenverlust von 10% auftritt. Dies lässt darauf schließen, dass die Zersetzung der hyperverzweigten PIL bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen einsetzt. Die mäßige thermische Stabilität sowie die eingeschränkte Löslichkeit stellen limitierende Faktoren hinsichtlich potentieller Anwendungen dar. Ein anderes Beispiel für hyperverzweigte PILs repräsentieren folgeverzweigte Polythiophene, die mehrstufiger polymeranaloger Reaktionen mit Methylimidazolium-Bromidmittels Endgruppen ausgestattet wurden. [222] Die Kombination von konjugiertem folgeverzweigtem Polymergerüst und IL-Schale macht diese speziellen PILs zu interessanten Kandidaten für diverse optoelektronische Anwendungen.

1.2.3 Nanostrukturierte PILs auf Basis von hyperverzweigtem Poly(3-ethyl-3-hydroxymethyloxetan) (PEHO)

Im Rahmen seiner Dissertation entwickelte *Schüler* eine neuartige Familie mizellartiger PILs auf Basis von hyperverzweigtem PEHO.^[102] Diese PILs bestehen aus einem kompakten PEHO-Kern, einer polaren inneren Schale aus polymergebunden Imidazolium-Kationen und niedermolekularen Anionen sowie einer unpolaren äußeren Schale aus *n*-Alkylsubstituenten. Damit handelt es sich bei diesen hyperverzweigten Polyelektrolyten um nanostrukturierte PILs mit zwiebelartiger Topologie.^[129] Abbildung 1.10 illustriert Architektur und – dargestellt anhand einer linearen Polymereinheit – Synthese dieser kompartimentierten PILs.

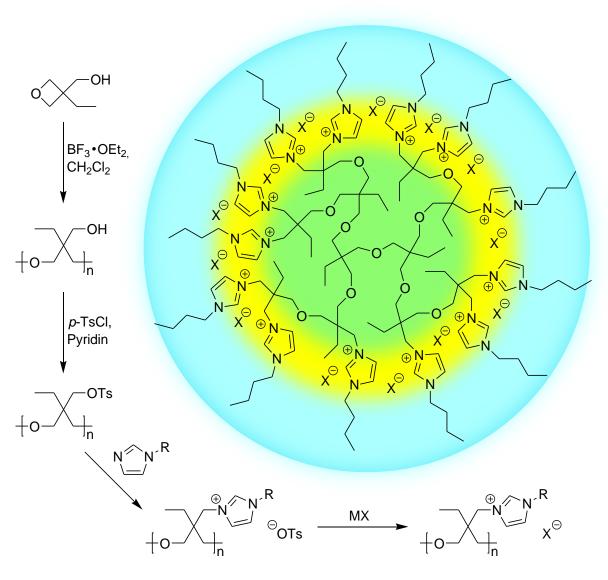


Abbildung 1.10: Synthese und Architektur der nanostrukturierten PEHO-basierten PILs. Die zwiebelartige Topologie ist anhand einer PIL mit n-Butylsubstituenten veranschaulicht (nach^[129]).

Die Synthese der PEHO-basierten hyperverzweigten PILs erfolgt mittels Tosylierung der Hydroxyfunktionen des PEHO und anschließender Substitution der Tosylatgruppen durch *N*-Alkylimidazole. So werden PEHO-Alkylimidazolium-Kationen mit Tosylat-Gegenionen erhalten (PEHO-C_nImOTs; der Index n gibt die Anzahl der Kohlenstoffatome des Alkylsubstituenten an). Der Umsatz ist bei beiden polymeranalogen Reaktionen nahezu quantitativ, woraus hohe Modifizierungsgrade von meist über 90% resultieren. Die Alkylkettenlänge der PIL kann im Rahmen der Synthese über die Wahl des eingesetzten Imidazolderivats varriiert werden, und die Tosylat-Ionen lassen sich nachträglich gegen andere Anionen austauschen, wodurch PILs mit unterschiedlichem Substitutionsmuster erhalten werden können.

Die Eigenschaften der PEHO-basierten nanostrukturierten PILs hängen maßgeblich von der Kettenlänge des Alkylsubstituenten und von der Art des Anions ab. Durch Variation von Alkylrest und Anion lässt sich sowohl die äußere als auch die innere Schale modifizieren, wodurch PILs mit variablem Design und maßgeschneiderten Eigenschaften zugänglich sind. Durch Umsetzung von tosyliertem PEHO (PEHO-OTs) mit entsprechenden Alkylimidazolen stellte Schüler PEHO-Alkylimidazolium-Tosylate mit Methyl- (PEHO-C₁ImOTs), n-Butyl-(PEHO-C₄ImOTs), n-Dodecyl- (PEHO-C₁₂ImOTs) und n-Octadecylsubstituenten (PEHO-C₁₈ImOTs) her. [102] Kristina Schadt erweiterte die Produktpalette dieser PILs im Rahmen ihrer Diplomarbeit um Polyelektrolyte mit n-Octylresten (PEHO-C₈ImOTs). [223,224] Mittels effektiver Anionenmetathesereaktionen, durchgeführt an PEHO-C₁ImOTs, PEHO-C₄ImOTs und PEHO-C₈ImOTs, wurden die Tosylat-Ionen durch eine Vielzahl an unterschiedlichen Anionen ersetzt. [102,129,223,225] Tabelle 1.1 gibt eine Übersicht über wichtige bislang hergestellte PEHO-Alkylimidazolium-PILs mit hyperverzweigte unterschiedlichen Alkylresten und Anionen. Mit Ausnahme von PEHO-C₁₈ImOTs, bei dem die langkettigen Octadecylreste eine Kristallisation bewirken, sind die PEHO-basierten PILs alle amorph. Die Art des Anions hat dabei einen starken Einfluss auf die Glasübergangstemperatur. Während die PILs mit Tosylat-Gegenionen einen Glasübergang im Bereich der Raumtemperatur zeigen, bewirkt der Anionenaustausch gegen beispielsweise Bis(trifluormethylsulfonyl)amid oder Triflat eine signifikante Erniedrigung der Glasübergangstemperatur, teilweise sogar auf unter 0 °C (siehe Tabelle 1.1). Ein charakteristisches Merkmal der Familie hyperverzweigter PEHO-basierter PILs ist ihre sehr hohe thermische Stabilität. So zersetzen sich alle PEHO-Alkylimidazolium-Tosylate erst bei Temperaturen von weit über 300 °C. Dabei ist das PEHO-C₁ImOTs tendenziell etwas robuster als die mit längerkettigen Alkylresten versehenen PILs.^[102,129,223]

Tabelle 1.1: Übersicht über wichtige hyperverzweigte PEHO-Alkylimidazolium-PILs. [129,223]

Abkürzung	Alkylrest	Anion ^a	T _g [°C]	T _m [°C]
PEHO-C ₁ ImOTs	Methyl	OTs	25	-
PEHO-C ₁ ImBF ₄	Methyl	BF_4	16	-
PEHO-C ₁ ImPF ₆	Methyl	PF_6	41	-
PEHO-C ₁ ImOTf	Methyl	OTf	14	-
PEHO-C ₁ ImNTf ₂	Methyl	NTf_2	-2	-
PEHO-C ₁ ImDBS	Methyl	DBS	18	-
PEHO-C ₄ ImOTs	n-Butyl	OTs	18	-
PEHO-C ₄ ImBF ₄	n-Butyl	BF_4	0	-
PEHO-C ₄ ImPF ₆	n-Butyl	PF_6	19	-
PEHO-C ₄ ImOTf	n-Butyl	OTf	-3	-
PEHO-C ₄ ImNTf ₂	n-Butyl	NTf_2	-12	-
PEHO-C ₈ ImOTs	n-Octyl	OTs	8	-
PEHO-C ₈ ImBF ₄	n-Octyl	BF_4	25	-
PEHO-C ₁₂ ImOTs	n-Dodecyl	OTs	31	-
PEHO-C ₁₈ ImOTs	n-Octadecyl	OTs	-	37

a) OTs = Tosylat, OTf = Triflat, NTf₂ = Bis(trifluormethylsulfonyl)amid, DBS = 4-Dodecylbenzolsulfonat.

Alkylrestlänge und Anion haben nicht nur einen signifikanten Einfluss auf die thermischen Eigenschaften der hyperverzweigten PILs, sondern beeinflussen auch maßgeblich das Löslichkeitsverhalten. Über die Wahl des Alkylsubstituenten lassen sich Polarität und Löslichkeit gezielt einstellen. Tabelle 1.2 gibt eine Übersicht über die Löslichkeit von PEHO-Alkylimidazolium-PILs mit Tosylat-Anionen und Alkylresten variabler Länge. Während sich das *N*-methylsubstituierte PEHO-C₁ImOTs hervorragend in Wasser löst, bewirkt eine Verlängerung der Alkylrestlänge eine kontinuierliche Zunahme der Organophilie der PIL, was sich beim PEHO-C₁₈ImOTs durch eine vollständige Unlöslichkeit in Wasser und eine hervorragende Löslichkeit sogar im sehr unpolaren Benzol ausdrückt. Zudem resultiert aus der Verlängerung der *n*-Alkylketten ein zunehmend ausgeprägterer Polaritätsunterschied

zwischen hydrophiler innerer Imidazolium-Tosylat-Schale und hydrophober äußerer Alkylschale. Die Folge ist eine Zunahme des amphiphilen Charakters der PIL.

Tabelle 1.2: Löslichkeitseigenschaften von PEHO-Alkylimidazolium-Tosylaten mit Alkylresten unterschiedlicher Kettenlänge (+ = löslich, - = unlöslich, o = anteilig löslich). [129]

LM	PEHO- C ₁ ImOTs	PEHO- C ₄ ImOTs	PEHO- C ₁₂ ImOTs	PEHO- C ₁₈ ImOTs
H ₂ O	+	О	-	-
MeOH	+	+	+	+
EtOH	+	+	+	+
iso-PrOH	O	+	+	+
Aceton	-	-	-	-
DMSO	+	+	+	-
DMF	+	+	+	+
Pyridin	+	+	+	+
CH ₃ CN	-	+	+	+
THF	-	-	+	+
$\mathrm{Et_2O}$	-	-	-	-
CHCl ₃	o	+	+	+
Toluol	-	-	+	+
Benzol	-	-	-	+

Die Angaben beziehen sich auf 50 mg Polymer in 1 ml Lösungsmittel.

Die zweite Möglichkeit zur Einstellung von Polarität und Löslichkeitsverhalten der nanostrukturierten PILs besteht in der Modifizierung der inneren Schale durch Variation des Anions. [129] In Tabelle 1.3 sind die Löslichkeiten einiger *N*-methylsubstituierter PILs mit unterschiedlichen Anionen aufgeführt. Durch Austausch der Tosylat-Ionen gegen hydrophobe IL-Anionen wie Hexafluorophosphat lässt sich der Charakter der PIL von hydrophil nach hydrophob schalten. Eine interessante Möglichkeit zur Solubilisierung der PIL in unpolaren Medien, die eine Alternative zur Verlängerung der kationgebundenen Alkylreste darstellt, ist der Anionenaustausch gegen 4-Dodecylbenzolsulfonat (DBS). So repräsentiert das PEHO-C₁ImDBS die einzige *N*-methylsubstituierte PIL, die sich in Chloroform lösen lässt.

Tabelle 1.3: Löslichkeitseigenschaften von PEHO-Methylimidazolium-PILs mit unterschiedlichen Anionen (+ = löslich, - = unlöslich, o = anteilig löslich). [129]

LM	PEHO- C ₁ ImOTs	PEHO- C ₁ ImPF ₆	PEHO- C ₁ ImOTf	PEHO- C ₁ ImDBS
H ₂ O	+	-	+	-
MeOH	+	-	+	+
EtOH	+	-	+	+
iso-PrOH	o	-	-	+
Aceton	-	+	+	-
CH ₃ CN	-	+	+	-
THF	-	-	-	+
CHCl ₃	o	-	-	+
Toluol	-	-	-	-

Die Angaben beziehen sich auf 50 mg Polymer in 1 ml Lösungsmittel.

Im Gegensatz zu anderen literaturbekannten Polyelektrolyten mit mizellartiger Kern-Schale-Architektur kombiniert die von Schüler entwickelte Familie nanostrukturierter PILs mehrere Schlüsseleigenschaften wie einfache Darstellbarkeit, extrem hohe thermische Beständigkeit, thermooxidative Stabilität und chemische Robustheit mit variierbarem Design zur gezielten Einstellung von Polarität und Löslichkeitseigenschaften. Daraus resultieren diverse Anwendungsmöglichkeiten auch unter harschen Bedingungen, wie beispielsweise als Additive in der Schmelzverarbeitung von Kunststoffen, als Nanoreaktoren Reaktionsmedien sowie als Elektrolytkomponenten für elekrochemische Applikationen. [129] Experimente zum Phasentransfer des hydrophilen Farbstoffs Kongorot aus wässriger Phase in die unpolare Chloroform-Phase ergaben, dass sich die PEHO-Alkylimidazolium-Tosylate mit n-Butyl, n-Dodecyl- und n-Octadecylschale zum Transport polarer Moleküle eignen. [102] Dabei zeigte das mit den langkettigen Octadecylresten ausgestattete PEHO-C₁₈ImOTs die besten Transporteigenschaften. Der Vergleich mit anteilig stearoylmodifiziertem PEHO führte weiterhin zu dem Ergebnis, dass das PEHO-C₁₈ImOTs höhere Transportkapazitäten aufweist als ungeladene PEHO-Amphiphile. Diese Befunde unterstreichen den stark ausgeprägten amphiphilen Charakter des PEHO-C₁₈ImOTs, der aus dem kompartimentierten Aufbau aus innerer ionischer Schale und voluminöser hydrophober Alkylschale resultiert und vielfältige Anwendungsmöglichkeiten als Nanotransporter vermuten lässt. Das PEHO-C₁₈ImOTs wurde weiterhin als Nanoreaktor und Stabilisator zur Herstellung von Metallnanopartikel-Dispersionen genutzt. [102,225] Die organophile PIL bewirkt eine hervorragende elektrosterische Stabilisierung der Partikel und ermöglicht zudem die Verwendung unpolarer Lösungsmittel wie Toluol. In Gegenwart dieser PIL wurden stabile Palladium-, Rhodium-, Eisen- und Cobalt-Kolloide erhalten. Die palladium- und rhodiumhaltigen Hybridsysteme erwiesen sich als hocheffektive Katalysatoren in der Hydrierung von Olefinen. Auch das n-octylsubstituierte PEHO-C₈ImOTs wurde als Stabilisator in der Synthese von Metallkolloiden eingesetzt. [223,224] Die im Vergleich zum PEHO-C₁₈ImOTs weniger ausgeprägte Alkylschale beschränkt die möglichen Anwendungsmedien allerdings auf polare organische Lösungsmittel. Das wasserlösliche PEHO-C₁ImOTs wurde als Emulgator in heterogenen Polymerisationen verwendet. Mittels Miniemulsionspolymerisation wurden Polystyrol-Latices erhalten, [102,226] und der Einsatz der PIL in der heterogenen Pyrrol-Polymerisation führte zu Polypyrrol-Partikeln mit schaltbarer Dispergierbarkeit. [102] Durch Einarbeitung der PEHO-Alkylimidazolium-Tosylate in Styrol-Acrylnitril Copolymer (SAN) mittels Schmelzextrusion wurden Komposite erhalten, in denen die PIL phasensepariert in Form sphärischer Tröpfchen mit Durchmessern im nanoskaligen Bereich vorliegt. [102,127] Anders als niedermolekulare ILs übten die hyperverzweigten PILs keinen Weichmachereffekt aus, und bei Zugabe von SiO2oder TiO₂-Nanopartikeln während der Verarbeitung wurde eine Anreicherung der Partikel in den PIL-Phasen beobachtet. Diese Befunde qualifizieren diese PILs als vielversprechende Polymeradditive zur Herstellung verschiedenster funktioneller Nanokomposite. Carina Gillig untersuchte im Rahmen ihrer Diplomarbeit das rheologische Verhalten von Lösungen der PIL PEHO-C₄ImBF₄ in einer niedermolekularen IL. [227] Die Ergebnisse lassen darauf schließen, dass die PEHO-basierten PILs hochkompatible Additive zur Modifizierung der rheologischen Eigenschaften von ILs darstellen. Weiterentwicklungen der PEHO-Alkylimidazolium-Polyelektrolyte umfassen PILs mit einer äußeren Schale aus Polyisobutylen-Ketten^[228] sowie PILs mit semifluorierter Alkylsschale^[223,224]. Mit dem Ziel der Entwicklung neuartiger Katalysatoren mit fluorhaltigen Kompartimenten wurden letztere zur Synthese stabiler Dispersionen von Silber- und Goldnanopartikeln genutzt.

Die nanostrukturierten PILs auf Basis von PEHO sind zentrale Verbindungen der vorliegenden Arbeit. Mit dem Ziel der Evaluierung neuer Anwendungsmöglichkeiten wurden bereits bekannte PEHO-basierte PILs hergestellt. Zudem sollten neuartige PEHO-Polyelektrolyte synthetisiert werden, einschließlich polyionischer Netzwerke und Hybridmaterialien aus Graphen-Nanoplättchen und aufgepfropften hyperverzweigten PILs.

2 Aufgabenstellung

Dendritische Polymere eröffnen als funktionalisierte molekulare Nanopartikel ein breites Spektrum an Anwendungsmöglichkeiten. Dieses reicht vom Einsatz als Vernetzer oder Additive über die Verwendung als Nanotransporter bis hin zur Herstellung nanostrukturierter Materialien. Hinsichtlich der Synthese maßgeschneiderter Polymere mit definierter Architektur stellt hyperverzweigtes Poly(3-ethyl-3-hydroxymethyloxetan) (PEHO) ein äußerst attraktives Ausgangsmaterial dar. Mittels Endgruppenmodifizierungen entwickelte Schüler eine Familie von PEHO-Alkylimidazolium-Polyelektrolyten mit kompartimentierter zwiebelartiger Topologie (siehe Abbildung 1.10 in Kapitel 1.2.3). [102,129] Diese polyionischen Flüssigkeiten (PILs) mit mizellartiger Architektur kombinieren Eigenschaften niedermolekularer ILs mit charakteristischen Merkmalen hyperverzweigter Polymere und stehen im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit. Neben bereits bekannten hyperverzweigten PILs sollten neue PEHO-basierte Polyelektrolyte und polyionische Materialien mit ähnlichem Substitutionsmuster synthetisiert und charakterisiert werden. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit bestand in der Evaluierung potentieller Anwendungen der hyperverzweigten PILs. Zudem sollten neuartige Hybridmaterialien aus Graphen-Nanoplättchen mit aufgepfropften PEHObasierten PILs hergestellt werden.

2.1 Synthese neutraler und polyionischer PEHO-Derivate

Mittels kationisch ringöffnender Polymerisation von 3-Ethyl-3-hydroxymethyloxetan (EHO) wurde hyperverzweigtes PEHO hergestellt. Anschließend wurden die OH-Gruppen des Polyether-Polyols tosyliert. Das erhaltene PEHO-OTs stellte aufgrund seiner ausgezeichneten Tosylat-Abgangsgruppen ein wichtiges Zwischenprodukt zur Synthese weiterer PEHO-Derivate durch Umsetzung mit unterschiedlichen Nukleophilen dar. Außer zur Herstellung hyperverzweigter PEHO-basierter Polyelektrolyte sollte das PEHO-OTs auch zur Synthese bislang unbekannter neutraler PEHO-Derivate mittels polymeranaloger Reaktionen eingesetzt werden. So sollte durch Umsetzung von PEHO-OTs zum PEHO-Azid und anschließende Staudinger-Reduktion Amin-funktionalisiertes PEHO (PEHO-NH₂) erhalten werden, während die Reaktion von PEHO-OTs mit Imidazol zu PEHO mit einer Schale aus neutralen

Imidazolgruppen (PEHO-Im) führen sollte. Abbildung 2.1 gibt eine Übersicht über die herzustellenden ungeladenen PEHO-Derivate. Das hyperverzweigte PEHO und seine Derivate sind dabei – wie in der gesamten vorliegenden Arbeit – vereinfacht in Form einer linearen Polymereinheit dargestellt (siehe Abbildung 3.1 in Kapitel 3).

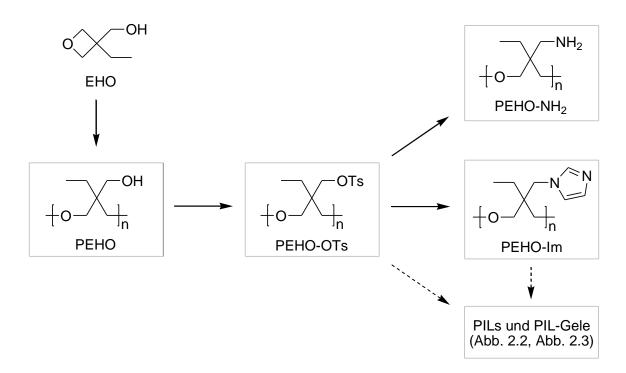


Abbildung 2.1: Darstellung neutraler PEHO-Derivate.

Das PEHO-OTs diente als Edukt zur Synthese unterschiedlicher hyperverzweigter Polyelektrolyte (siehe Abbildung 2.2). Durch Umsetzung mit *N*-Alkylimidazolen sollten hyperverzweigte PEHO-Alkylimidazolium-PILs mit äußerer Schale aus Methyl- (PEHO-C₁ImOTs), *n*-Butyl- (PEHO-C₄ImOTs) und *n*-Octadecylsubstituenten (PEH-C₁₈ImOTs) hergestellt werden. Das PEHO-C₁ImOTs wurde als Edukt zur Darstellung einer neuartigen hyperverzweigten PIL mit magnetischen Anionen (PEHO-C₁ImFeCl₄) verwendet. Durch Reaktion von tosyliertem PEHO mit *N*-Allyl- und *N*-Propargylimidazol sollten neue PEHO-Alkylimidazolium-PILs mit ungesättigten Allyl- (PEHO-AllImOTs) bzw. Propargylresten (PEHO-PaImOTs) synthetisiert werden. Ein weiteres Ziel bestand in der Herstellung von PEHO-basierten Polyanionen mit einer Schale aus Natriumbenzolsulfonat-Funktionen (PEHO-OPhSO₃Na).

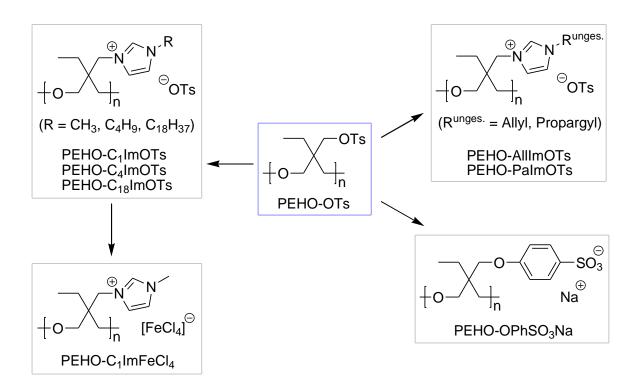


Abbildung 2.2: Darstellung hyperverzweigter Polyelektrolyte ausgehend von PEHO-OTs.

Das PEHO-Im enthält eine Schale aus nukleophilen Imidazol-Funktionen. Die Umsetzung mit Elektrophilen sollte zu PEHO-Imidazolium-Polykationen führen, wobei auch solche PILs zugänglich sein sollten, die durch Umsetzung von PEHO-OTs mit Imidazolderivaten nicht erhalten werden können. Zunächst sollte in einer Modellreaktion anhand der Umsetzung von PEHO-Im mit Methyltosylat zum PEHO- C_1 ImOTs überprüft werden, ob die Alkylierung von PEHO-Im tatsächlich eine mögliche Syntheseroute für PEHO-basierte PILs darstellt. Durch Protonierung wurde eine protische PIL (PEHO-HImOTs) hergestellt. Die Reaktion von PEHO-Im mit Propargylbromid sollte zu einer mit N-Propargylimidazolium-Gruppen dekorierten PIL (PEHO-PaImBr) führen. Mit dem Ziel der Herstellung neuartiger polyionischer Netzwerke und Gele wurde das Imidazol-funktionalisierte PEHO außerdem mit den difunktionellen Alkylierungsmitteln 1,6-Dibromhexan und α,ω -Polyethylenglykol-Ditosylat umgesetzt (siehe Abbildung 2.3).

Abbildung 2.3: Darstellung hyperverzweigter Polyelektrolyte ausgehend von PEHO-Im.

2.2 Kompartimentierte PILs als Additive, Nanotransporter und Dispergiermittel

Die Untersuchung des Anwendungspotentials der PEHO-Alkylimidazolium-PILs war ein zentrales Thema der vorliegenden Arbeit. Dabei stand speziell das auch in sehr unpolaren Lösungsmitteln lösliche n-octadecylsubstituierte PEHO-C₁₈ImOTs mit seinem ausgeprägten amphiphilen Charakter im Vordergrund. Anhand des Phasentransfers des wasserlöslichen Lebensmittelfarbstoffs E133 wurde das Transportvermögen dieser PIL veranschaulicht. Mittels Phasentransferexperimenten und Dispergierversuchen mit Magnetit-Nanopartikeln (Fe₃O₄-NPs) und funktionalisiertem Graphen (FG) sollte untersucht werden, ob sich das PEHO-C₁₈ImOTs auch zum Transport von Nanoobjekten einsetzen lässt. Ein Schwerpunkt der Arbeit bestand in der Evaluierung der Einsatzmöglichkeit des PEHO-C₁₈ImOTs als Additiv für unpolare Polyolefine. Durch Einarbeitung der organophilen PIL in isotaktisches Polypropylen (PP) und ein Ethen-1-Octen Copolymer (TPE) mittels Schmelzextrusion wurden PIL-Polyolefin-Blends hergestellt, deren Morphologie untersucht und mit Blends aus PP und dem n-butylsubstituierten PEHO-C₄ImOTs verglichen werden sollte. Anhand des Farbstoffs E133 sollte überprüft werden, ob das PEHO-C₁₈ImOTs eine Solubilisierung hydrophiler Moleküle in unpolaren Polyolefinen bewirken kann. Dazu wurde die PIL mit dem Farbstoff beladen und mittels Schmelzcompoundieren in PP und das TPE eingearbeitet. Zum Vergleich wurden die Transporteigenschaften von PEHO-C₄ImOTs und einer amphiphilen niedermolekularen IL untersucht. Zusätzlich sollte das PEHO-C₁₈ImOTs zur Dispergierung eines pH-Indikatorfarbstoffs im TPE verwendet werden. Das Ziel bestand in der Herstellung eines responsiven Materials, das mit Farbumschlag auf saure und basische Gase reagiert. Eine weitere untersuchte Anwendungsmöglichkeit des PEHO-C₁₈ImOTs bestand im Einsatz als Dispergiermittel bei der Herstellung von Nanokompositen aus FG und Polystyrol (PS) mittels Lösungsblendverfahren. Dabei könnte die PIL eine gleichmäßigere Verteilung des Nanofüllstoffs in der PS-Matrix bewirken. Abbildung 2.4 gibt eine Übersicht über die untersuchten Anwendungen des amphiphilen PEHO-C₁₈ImOTs.

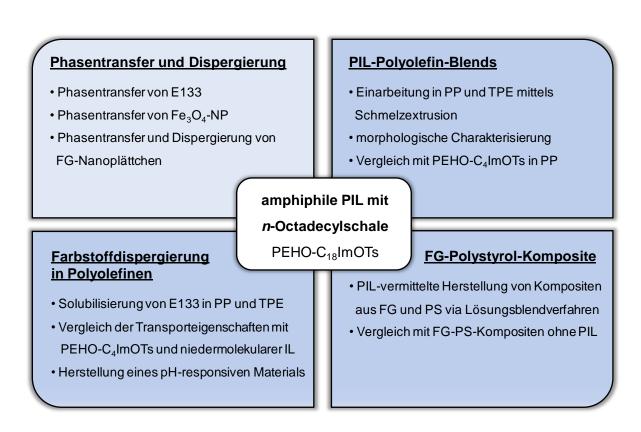


Abbildung 2.4: Einsatz von PEHO-C₁₈ImOTs als Additiv, Nanotransporter und Dispergiermittel.

2.3 Synthese von Hybridmaterialien aus funktionalisiertem Graphen (FG) und aufgepfropften hyperverzweigten PILs

Aufgrund seines einzigartigen Eigenschaftsprofils und dem damit verbundenen großen Anwendungspotential steht Graphen im Fokus der aktuellen Materialforschung. Ein vielbeachteter Teilbereich der Forschung über Graphen liegt in der Kombination dieser zweidimensionalen Kohlenstoffnanomaterialien mit unterschiedlichen PILs. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten neuartige Hybridmaterialien durch kovalente Funktionalisierung von funktionalisiertem Graphen (FG) mit den hyperverzweigten PEHO-Alkylimidazolium-PILs hergestellt werden. Die Synthese dieser FG-PIL-Materialien erfolgte in Analogie zur Darstellung der PEHO-Alkylimidazolium-Tosylate. Ausgehend von FG mit aufgepfropftem hyperverzweigtem PEHO (FG-PEHO), das von Anna-Katharina Appel zur Verfügung gestellt wurde, sollten die OH-Gruppen der kovalent mit der FG-Oberfläche verknüpften Polymere tosyliert werden. Dann sollten die Tosylatgruppen des so hergestellten FG-PEHO-OTs durch 1-Methylimidazol und 1-n-Octadecylimidazol substituiert werden, um FG-Nanoplättchen mit kovalent angebundener hydrophiler PIL (FG-PEHO-C₁ImOTs) bzw. organophiler PIL (FG-PEHO-C₁₈ImOTs) zu erhalten. Neben der Untersuchung der Eigenschaften der FG-PIL-Materialien stand der Vergleich von Dispergierbarkeit und Dispersionsstabilität mit bloßen Mischungen aus FG und den entsprechenden PILs im Vordergrund (siehe Abbildung 2.5).

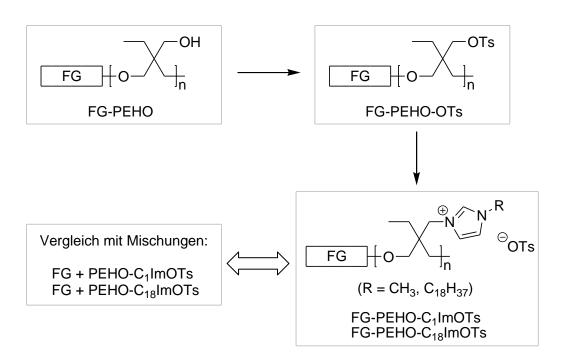


Abbildung 2.5: Kovalente Funktionalisierung von FG mit hyperverzweigten PEHO-basierten PILs.

3 Synthese und Charakterisierung von PEHO

Dieses Kapitel befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung von hyperverzweigtem Poly(3-ethyl-3-hydroxymethyloxetan) (PEHO). Die primären OH-Gruppen dieses Polyether-Polyols bieten zahlreiche Modifizierungsmöglichkeiten, wodurch unterschiedlichste PEHO-Derivate mit Kern-Schale-Architektur einschließlich nanostrukturierten polyionischen Flüssigkeiten (PILs) zugänglich sind. Derartige Funktionalisierungsreaktionen sowie die Untersuchung potentieller Anwendungen von PILs auf Basis von hyperverzweigtem PEHO stehen im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird das PEHO, wie auch seine verschiedenen Derivate, in dieser Arbeit stets vereinfacht in Form einer linearen Wiederholungseinheit dargestellt. Tatsächlich ist aber immer das hyperverzweigte Polymer gemeint, das neben den linearen auch dendritische und terminale Struktureinheiten enthält. Die hyperverzweigte Struktur des PEHO sowie die vereinfachte Darstellung in Form einer linearen Polymereinheit sind in Abbildung 3.1 gezeigt.

Abbildung 3.1: Mögliche Struktur eines PEHO-Makromoleküls und vereinfachte Darstellung des hyperverzweigten PEHO in Form einer linearen Wiederholungseinheit.

3.1 Synthese von PEHO

Die Synthese von Poly(3-ethyl-3-hydroxymethyloxetan) (PEHO) erfolgte durch kationisch ringöffnende Polymerisation von 3-Ethyl-3-hydroxymethyloxetan (EHO) nach einer von *Schüler*^[102,129] entwickelten und ursprünglich auf Arbeiten von *Bednarek at al.*^[29] basierenden Synthesevorschrift. Dabei wird BF₃·OEt₂ als Initiator verwendet, als Lösungsmittel dient Dichlormethan. Im Gegensatz zur Methode von *Bednarek et al.* wird gemäß der von *Schüler* entwickelten Vorschrift das Monomer langsam und kontrolliert zu einer Lösung des Initiators in Dichlormethan getropft. Dadurch wird das Verhältnis von EHO zu den Hydroxygruppen bereits gebildeter Oligo- und Polymere stets niedrig gehalten, weshalb der "activated monomer" (AM) Mechanismus, der die Entstehung von Verzweigungen bewirkt, gegenüber dem "active chain end" (ACE) Mechanismus begünstigt wird. *Schüler* konnte zeigen, dass diese Technik zur Bildung von hyperverzweigtem PEHO mit vergleichsweise hohen Verzweigungsgraden von bis zu 59% führt (siehe Kapitel 1.1.4).^[102]

Bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Polymerisationen von EHO betrug die Zutropfdauer des Monomers zur Initiator-Lösung immer 3 h. Die Stoffmenge des Initiators betrug bei allen Ansätzen 10 mol-% in Bezug auf das EHO, und das Lösungsmittelvolumen war immer doppelt so groß wie das des Monomers. Nach 48 h Rühren bei Raumtemperatur wurden die Polymere durch Fällung in Cyclohexan und Wasser isoliert.

O

OH

$$OH$$
 OH
 OH

Abbildung 3.2: Darstellung von PEHO durch kationisch ringöffnende Polymerisation von EHO.

Die nach Trocknen am Hochvakuum erhaltenen Produkte konnten mittels NMR-Spektroskopie als PEHO charakterisiert werden. Abbildung 3.3 zeigt exemplarisch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum einer der hergestellten PEHO-Chargen. Eine Übersicht über alle synthetisierten hyperverzweigten Polyoxetane gibt Tabelle 3.1. Die Charge PEHO-3 wurde gemeinsam mit *Daniel Wiedmeier* im Rahmen seiner Bachelorarbeit hergestellt. ^[228]

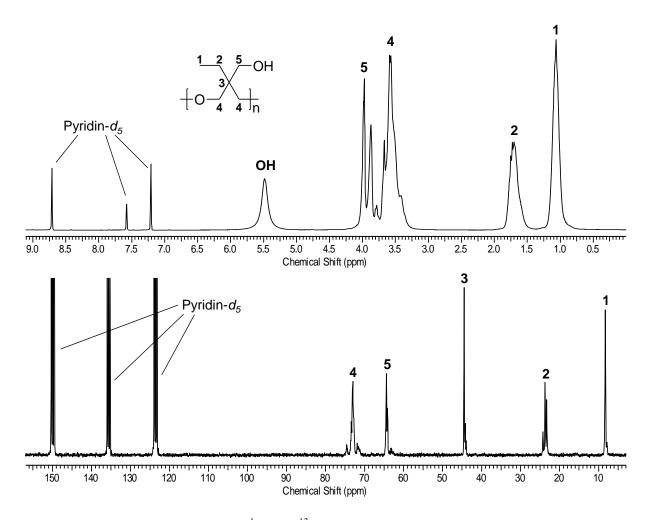


Abbildung 3.3: ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum von PEHO-2.

Tabelle 3.1: Übersicht über die hergestellten PEHO-Chargen.

Bezeichnung	Einwaage EHO [ml/g]	Ausbeute PEHO [g/%]	M(Wh.) ^a (MALDI-TOF) [g/mol]	T _g (DSC) [°C]	$T_{d}(N_{2})$ (TGA) $[^{\circ}C]$	T _d (O ₂) (TGA) [°C]
PEHO-1	175/178	156/87	116	31	362	315
РЕНО-2	100/102	94/92	116	38	n.b.	n.b.
PEHO-3 ^b	50/51	43/84	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

a) Mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie bestimmte Molmasse einer PEHO-Wiederholungseinheit; b) hergestellt gemeinsam mit *Daniel Wiedmeier* im Rahmen seiner Bachelorarbeit. [228]

Alle hergestellten hyperverzweigten Polyoxetane wurden in guten Ausbeuten von 84-92% erhalten (siehe Tabelle 3.1). Im Gegensatz zu *Schüler*, der typischerweise lediglich 50 ml EHO pro Ansatz verwendete, wurden die Ansatzgrößen teilweise deutlich erhöht. Es zeigte sich, dass sich bis zu 175 ml Monomer, was einer Steigerung um den Faktor 3.5

entspricht, in einem Ansatz polymerisieren lassen, ohne dass eine Verschlechterung der Ausbeute oder Schwierigkeiten bei der Aufreinigung auftreten. Die weitere Charakterisierung zeigte zudem, dass die Erhöhung der Ansatzgröße auch keinen negativen Einfluss auf entscheidende Polymerparameter wie Molmasse und Verzweigungsgrad hat (siehe Kapitel 3.2).

Außer mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie wurden die synthetisierten Polyether-Polyole per MALDI-TOF-Spektroskopie, DSC und TGA untersucht (siehe Tabelle 3.1). Die Integralverhältnisse der ¹H-NMR-Spektren entsprechen bei allen PEHO-Chargen einer linearen, eine Hydroxygruppe enthaltenden PEHO-Wiederholungseinheit. Dies deutet auf das Vorliegen von durchschnittlich einem Makrocyklus pro Polymer hin, da cyclenfreies PEHO aus n Monomereinheiten n + 2 Hydroxygruppen enthielte. Die MALDI-TOF-Spektroskopie bestätigte das Vorliegen von einem Makrocyclus pro PEHO-Molekül. Die intensivsten Signale in den hier nicht extra abgebildeten MALDI-TOF-Spektren ließen sich Molekülen zuordnen, deren Molmasse ein ganzzahliges Vielfaches von 116 g/mol, der Molmasse einer linearen PEHO-Wiederholungseinheit, beträgt. Damit weisen die Polymerfragmente jeweils eine um 18 g/mol niedrigere Molmasse auf als für die entsprechenden cyclenfreien Fragmente zu erwarten wäre. Generell sind Polyether-Polyole mit einem Makrocyclus genau um diese Molmassendifferenz, die der Molmasse von H₂O entspricht, leichter als ihre cyclenfreien Analoga gleichen Polymerisationsgrades. An dieser Stelle sei jedoch angemerkt, dass die aufgezeichneten MALDI-TOF-Spektren nur bis zu Molmassen von ca. 1300 g/mol intensive Signale zeigten und PEHO-Moleküle mit höheren Molmasssen in zunehmend geringerem Maße erfasst zu werden scheinen, was die Aussagekraft der Methode einschränkt. DSC-Messungen ergaben, dass die Polyoxetane amorph sind und Glasübergangstemperaturen zwischen 31 °C und 38 °C aufweisen. Während Schüler die thermische Stabilität des PEHO ausschließlich unter N2-Atmosphäre untersuchte, [102] wurden im Rahmen dieser Arbeit auch TGA-Messungen an Luft durchgeführt. Es zeigte sich, dass der Abbau an Luft erwartungsgemäß bei niedrigerer Temperatur erfolgt als unter N_2 . Zersetzungstemperatur von über 300 °C erweist sich das PEHO allerdings auch in thermooxidativer Hinsicht als unter Verarbeitungsbedingungen stabil.

3.2 Trifluoracetylierung von PEHO

Die schlechte Löslichkeit des PEHO in den meisten gängigen Lösungsmitteln erschwert eine umfassende Charakterisierung der Polymere. Daher wurden Proben der PEHO-Chargen mit Trifluoressigsäureanhydrid verestert. Die trifluoracetylierten Derivate (PEHO-TFA) lassen sich in zahlreichen organischen Lösungsmitteln gut lösen und sind damit für verschiedene Charakterisierungsmethoden zugänglich. Anhand der Ergebnisse lassen sich dann Rückschlüsse auf die Parameter des unmodifizierten PEHO ziehen. *Bednarek et al.* nutzten trifluoracetyliertes PEHO für NMR-spektroskopische Untersuchungen. ^[29] *Schüler* konnte zeigen, dass sich diese Derivate zur schlüssigen Bestimmung von Hydroxygruppenzahl, Verzweigungsgrad, Molmasse und Polydispersität heranziehen lassen. ^[102] Die von *Schüler* beschriebenen Charakterisierungsmethoden wurden auch für die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Polyoxetane angewendet. Die Ergebnisse sind nachfolgend zusammengefasst.

Abbildung 3.4: Trifluoracetylierung von PEHO.

Die Produkte der Umsetzung von PEHO mit Trifluoressigsäureanhydrid wurden mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie untersucht. Die NMR-Spektren lassen auf eine vollständige Veresterung aller Hydroxygruppen schließen. Um Aussagen über die Verzweigungsgrade der hyperverzweigten Polymere treffen zu können, erfolgte die Aufzeichnung der ¹³C-NMR-Spektren nach der "inverse gated" (IG) Methode. Auf diese Weise werden quantitativ auswertbare Spektren mit integrierbaren Signalen der Kohlenstoffatome erhalten. Die Signale der quartären Kohlenstoffatome dendritischer, linearer und terminaler Einheiten weisen unterschiedliche chemische Verschiebungen auf^[29] und lassen sich einzeln integrieren, wodurch sich das Verhältnis der Struktureinheiten bestimmen lässt.^[102] In Abbildung 3.5 ist exemplarisch das ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum einer der hergestellten PEHO-TFA-Chargen gezeigt. Der Ausschnitt des ¹³C-NMR-Spektrums mit den Signalen der quartären Kohlenstoffatome ist zusätzlich vergrößert dargestellt.

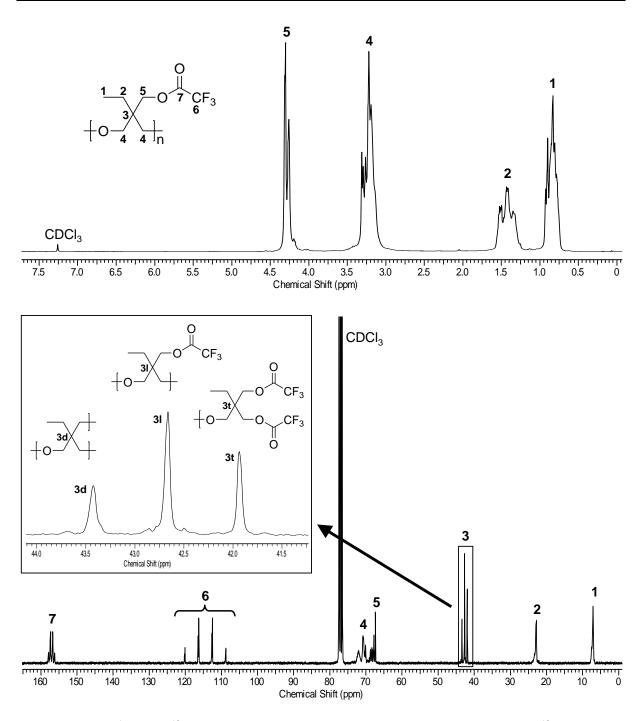


Abbildung 3.5: ¹H- und ¹³C-IG-NMR-Spektrum von PEHO-TFA-1. Der Bereich des ¹³C-IG-NMR-Spektrums von 41.3 ppm bis 44.1 ppm mit den Signalen der quartären Kohlenstoffatome dendritischer (3d), linearer (3l) und terminaler (3t) Struktureinheiten ist vergrößert dargestellt.

Anhand der aus den ¹³C-IG-NMR-Spektren des PEHO-TFA entnommenen Integralverhältnisse der Signale der unterschiedlichen quartären Kohlenstoffatome können die Anteile dendritischer (d), linearer (l) und terminaler (t) Struktureinheiten bestimmt werden. Nach der von *Frey* aufgestellten Gleichung 3.1, die allgemeine Gültigkeit für hyperverzweigte

Makromoleküle besitzt, lässt sich aus diesen Strukturanteilen der Verzweigungsgrad (DB) berechnen.^[5]

$$DB = \frac{2d}{2d + 1}$$

Gleichung 3.1: Berechnung des Verzweigungsgrades nach Frey. [5]

Die Kenntnis der Strukturanteile erlaubt auch eine Berechnung der durchschnittlichen Anzahl an Hydroxygruppen pro PEHO-Wiederholungseinheit (OHZ; siehe Gleichung 3.2). Eine alternative Möglichkeit zur Bestimmung der OHZ bieten die ¹H-NMR-Spektren des PEHO-TFA. Im Gegensatz zum unmodifizierten PEHO unterscheiden sich beim PEHO-TFA die Signale der Methylenprotonen, die sich in α-Stellung zu den funktionellen Gruppen befinden, in ihrer chemischen Verschiebung deutlich von den Signalen, die von den in Nachbarschhaft zu den Ether-Sauerstoffatomen befindlichen Methylengruppen stammen (siehe Abbildung 3.5 und Abbildung 3.3). Diese Signale können beim PEHO-TFA daher zuverlässiger einzeln integriert werden als im Falle des unmodifizierten PEHO. Durch Vergleich des Signals der zu den veresterten OH-Gruppen benachbarten Methylenprotonen mit dem Signal der Methylgruppen (Signale 5 und 1 in Abbildung 3.5) ergibt sich die OHZ nach Gleichung 3.3.

$$OHZ = 2d + l$$

Gleichung 3.2: Berechnung der Hydroxygruppenzahl anhand des ¹³C-IG-NMR-Spektrums.

$$OHZ = \frac{\left(\frac{H^5}{2}\right)}{\left(\frac{H^1}{3}\right)}$$

Gleichung 3.3: Berechnung der Hydroxygruppenzahl anhand des ¹H-NMR-Spektrums.

Die anhand der ¹³C-IG-NMR-Spektren bestimmten Strukturanteile, die daraus berechneten Verzweigungsgrade sowie die Hydroxygruppenzahlen der hergestellten Polyether-Polyole sind in Tabelle 3.2 aufgelistet. Zusammengehörende Chargen an PEHO und PEHO-TFA tragen in ihrer Bezeichnung dieselbe fortlaufende Nummer.

Tabelle 3.2: Strukturanteile, Verzweigungsgrade und Hydroxygruppenzahlen der PEHO-Chargen.

Bezeichnung	PEHO-TFA ^a	Strukturanteile ^b [%]		DB ^b [%]	OHZ ^c (¹ H-NMR)	OHZ ^b (¹³ C-NMR)		
		d	1	t	[/0]	[OH/Wh.]	[OH/Wh.]	
PEHO-1	PEHO-TFA-1	24	47	29	51	1.00	1.05	
PEHO-2	PEHO-TFA-2	22	52	25	46	1.01	1.02	
PEHO-3 ^d	PEHO-TFA-3 ^d	22	51	27	46	1.01	1.05	

a) Zur Charakterisierung hergestelltes PEHO-TFA; b) bestimmt anhand des ¹³C-IG-NMR-Spektrums des PEHO-TFA;

Die Verzweigungsgrade der hergestellten PEHO-Chargen sind in allen Fällen hoch und betragen zwischen 46% und 51%. Die anhand der ¹H- und ¹³C-IG-NMR-Spektren des PEHO-TFA bestimmten Hydroxygruppenzahlen liegen zwischen 1.00 und 1.05 und bestätigen damit das Vorliegen von durchschnittlich einer OH-Gruppe pro PEHO-Wiederholungseinheit, worauf bereits die ¹H-NMR-Spektren und die MALDI-TOF-Spektren der unmodifizierten Polyether-Polyole hingewiesen hatten.

Die trifluoracetylierten PEHO-Derivate wurden auch zur Bestimmung der Molmassen und der Polydispersitäten der hyperverzweigten Polyoxetane herangezogen. Anhand der mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) und Dampfdruckosmose (VPO; engl. *vapor pressure osmosis*) ermittelten zahlenmittleren Molmasse des PEHO-TFA lassen sich unter Berücksichtigung der Strukturanteile nach von *Schüler* aufgestellten Gleichungen der Polymerisationsgrad (DP; siehe Gleichung 3.4) und die zahlenmittlere Molmasse (siehe Gleichung 3.5) des unmodifizierten PEHO berechnen.^[102]

c) bestimmt anhand des ¹H-NMR-Spektrums des PEHO-TFA; d) hergestellt gemeinsam mit *Daniel Wiedmeier* im Rahmen seiner Bachelorarbeit. ^[228]

$$DP = d \cdot \left(\frac{M_n(PEHO - TFA)}{M_d}\right) + l \cdot \left(\frac{M_n(PEHO - TFA)}{M_l}\right) + t \cdot \left(\frac{M_n(PEHO - TFA)}{M_t}\right)$$

Gleichung 3.4: Berechnung des Polymerisationsgrades des PEHO.[102]

$$M_n(PEHO) = DP \cdot 116 \text{ g/mol}$$

Gleichung 3.5: Berechnung der Molmasse des PEHO. [102]

 M_n (PEHO-TFA) bezeichnet in Gleichung 3.4 die experimentell bestimmte Molmasse des trifluoracetylierten PEHO. M_d , M_l und M_t sind die Molmassen einer dendritischen, linearen bzw. terminalen Einheit des PEHO-TFA ($M_d = 99$ g/mol, $M_l = 212$ g/mol, $M_t = 325$ g/mol). Durch Division von M_n (PEHO-TFA) durch die Molmassen der verschiedenen Struktureinheiten, Gewichtung durch Multiplikation mit dem zugehörigen Strukturanteil und anschließende Summation wird der Polymerisationsgrad erhalten. Multipliziert man diesen mit der Molmasse einer linearen PEHO-Wiederholungseinheit von 116 g/mol, so erhält man die zahlenmittlere Molmasse des unmodifizierten PEHO (Gleichung 3.5). Die experimentell ermittelten Molmassen und Polydispersitäten des PEHO-TFA sowie die berechneten Molmassen des PEHO sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

Tabelle 3.3: Molmassen der trifluoracetylierten PEHO-Derivate und der PEHO-Chargen.

Bezeichnung	PEHO-TFA ^a	$M_n (PEHO\text{-}TFA)^{b,c}$ [g/mol]		M _w /M _n ^{b,c} (GPC RI)	DP ^d (GPC RI/	$\mathbf{M_n}(\mathbf{PEHO})^{\mathbf{d}}$ [g/mol]	
		GPC RI	VPO	(GPC KI)	VPO)	GPC RI	VPO
PEHO-1	PEHO-TFA-1	3700	3400	1.83	20/19	2400	2200
РЕНО-2	PEHO-TFA-2	3200	n.b.	1.88	17/ -	2000	-
PEHO-3 ^e	PEHO-TFA-3 ^e	4000	n.b.	1.56	22/ -	2500	-

a) Zur Charakterisierung hergestelltes PEHO-TFA; b) experimentell bestimmte Werte des PEHO-TFA; c) der UV-Detektor der GPC lieferte kein auswertbares Ergebnis; d) berechnet aus den experimentell bestimmten Werten des PEHO-TFA; e) hergestellt gemeinsam mit *Daniel Wiedmeier* im Rahmen seiner Bachelorarbeit. [228]

Die mittels GPC bestimmten zahlenmittleren Molmassen der trifluoracetylierten PEHO-Derivate liegen je nach Charge zwischen 3200 g/mol und 4000 g/mol. Im Falle von PEHO-TFA-1 wurde die Molmasse zusätzlich durch VPO-Messungen überprüft, wobei ein ähnliches Ergebnis wie aus der GPC-Messung erhalten wurde. Die experimentell ermittelten Molmassen entsprechen Polymerisationsgraden von 17 bis 22, woraus sich für das unmodifizierte PEHO zahlenmittlere Molmassen zwischen 2000 g/mol und 2500 g/mol ergeben. Die Polydispersitäten liegen zwischen 1.6 und 1.9.

3.3 Kurzzusammenfassung

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten hyperverzweigten Polyoxetane wurden in guten Ausbeuten von mindestens 84% erhalten. Die Verzweigungsgrade waren mit Werten zwischen 46% und 51% bei allen PEHO-Chargen hoch. Die weitere Charakterisierung zeigte, dass im Schnitt ein Makrocyclus pro PEHO-Molekül vorliegt und die Hydroxygruppenzahl pro Wiederholungseinheit des Polymers 1 beträgt. Die Molmassen bewegen sich zwischen 2000 g/mol und 2500 g/mol, die Polydispersitäten liegen zwischen 1.6 und 1.9. Die Glasübergangstemperaturen liegen im Bereich von 31 °C bis 38 °C. Die exemplarisch anhand der Charge PEHO-1 überprüfte thermische Stabilität war mit einer Zersetzungstemperatur von ca. 360 °C unter N₂ sehr hoch. All diese Eigenschaften und Parameter sind charakteristisch für nach dem von *Schüler* entwickelten Verfahren hergestelltes PEHO und stimmen gut mit den von ihm gemachten Beobachtungen überein. [102]

Ein wichtiges Ergebnis der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Polymerisationen von EHO war, dass hyperverzweigtes PEHO in deutlich größeren Ansätzen als ursprünglich von *Schüler*^[102] beschrieben hergestellt werden kann. Eine Steigerung der Menge an eingesetztem Monomer um das 3.5fache im Vergleich zu den von *Schüler* durchgeführten Polymerisationen hatte keinen negativen Einfluss auf die Ausbeute oder wichtige Polymerparameter wie Verzweigungsgrad und Molmasse. Die Untersuchung des thermooxidativen Abbaus des PEHO mittels TGA-Messung an Luft ergab erwartungsgemäß eine Zersetzung bei niedrigerer Temperatur als unter N₂. Mit einer Zersetzungstemperatur von 315 °C erweist sich das PEHO allerdings auch an Luft als unter Verarbeitungsbedingungen stabil.

4 Synthese ungeladener PEHO-Derivate

Gegenstand dieses Kapitels sind die Synthese verschiedener ungeladener Derivate des hyperverzweigten PEHO durch polymeranaloge Umsetzungen sowie die Charakterisierung der hergestellten Polymere. Abbildung 4.1 gibt eine Übersicht über die durchgeführten Funktionalisierungen. Das zentrale ungeladene PEHO-Derivat dieser Arbeit ist das tosylierte PEHO (PEHO-OTs). Die Tosylatgruppen stellen ausgezeichnete Abgangsgruppen dar, weshalb das PEHO-OTs ein wichtiges Zwischenprodukt zur Synthese weiterer PEHO-Abkömmlinge durch Reaktion mit diversen Nukleophilen darstellt. So wurde das PEHO-OTs im Rahmen dieser Arbeit zur Synthese von Azid-funktionalisiertem PEHO genutzt, das als Edukt zur Darstellung von mit Amin-Funktionen dekoriertem PEHO via Staudinger-Reduktion diente. Durch Umsetzung von PEHO-OTs mit Imidazol und anschließende Deprotonierung wurden hyperverzweigte Polyoxetane mit einer Schale aus neutralen Imidazolgruppen erhalten. Die Verwendung von tosyliertem PEHO zur Herstellung verschiedener hyperverzweigter polyionischer Flüssigkeiten und eines PEHO-Polyanions wird in Kapitel 5 beschrieben. Der Einsatz von PEHO-Imidazol zur Synthese neuartiger polyionischer Verbindungen auf Basis von hyperverzweigtem PEHO ist Inhalt von Kapitel 6.

$$+O \xrightarrow{N_3} \xrightarrow{PPh_3} \xrightarrow{H_2O} +O \xrightarrow{N}_n$$

$$+O \xrightarrow{N}_n \xrightarrow{N}_n$$

Abbildung 4.1: Syntheseschema zur Darstellung ungeladener PEHO-Derivate durch polymeranaloge Umsetzungen.

4.1 Tosylierung von PEHO

Die Darstellung von tosyliertem PEHO (PEHO-OTs) erfolgte in Anlehnung an eine von *Schüler* entwickelte Vorschrift. Dabei wird PEHO mit *p*-Toluolsulfonylchlorid verestert, die Reaktion wird bei Raumtemperatur im Lösungsmittel Pyridin durchgeführt. *Schüler* verwendete typischerweise einen Überschuss von 1.5 Äquivalenten an *p*-Toluolsulfonylchlorid, die Reaktionszeit betrug 48 h. So wurden hohe Modifizierungsgrade von 87-95%, in einem Fall sogar von 98% erzielt, eine vollständige Funktionalisierung aller Hydroxygruppen konnte jedoch nicht erreicht werden. [102]

Das PEHO-OTs wurde in großen Mengen als Zwischenprodukt zur Darstellung weiterer PEHO-Derivate benötigt, weshalb die Tosylierung mit einer vergleichsweise großen Menge an eingesetztem PEHO von 100 g durchgeführt wurde. Um sicherzustellen, dass dabei ein zufriedenstellender Modifizierungsgrad erzielt wird, wurde der Überschuss an *p*-Toluolsulfonylchlorid auf 2 Äquivalente erhöht und die Reaktionszeit auf 7 Tage verlängert. Zusätzlich wurde eine analoge Tosylierungsreaktion in kleinerer Ansatzgröße in Gegenwart katalytischer Mengen an 4-Dimethylaminopyridin (4-DMAP) durchgeführt. Es ist bekannt, dass 4-DMAP nicht nur ein hocheffektiver Katalysator für Acylierungsreaktionen ist, ^[229] sondern auch zur Beschleunigung der Veresterung von Hydroxygruppen mit *p*-Toluolsulfonylchlorid eingesetzt werden kann, ^[230] weshalb die Verwendung von 4-DMAP eine quantitative Funktionalisierung aller OH-Gruppen des PEHO bewirken könnte. Im entsprechenden Ansatz wurde das 4-DMAP nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur zur Reaktionsmischung gegeben, anschließend wurde für weitere 24 h gerührt.

Abbildung 4.2: Tosylierung von PEHO ohne (a) und mit 4-DMAP (b).

Die nach Aufreinigung durch Filtration und Extraktion sowie anschließendes Trocknen am Hochvakuum erhaltenen Feststoffe konnten mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie als PEHO-OTs identifiziert werden (siehe Abbildung 4.3).

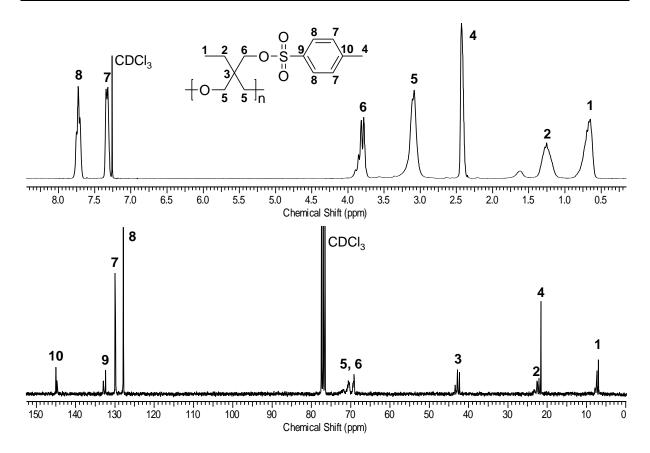


Abbildung 4.3: ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum von PEHO-OTs-1 (enthält Spuren von Wasser mit br. s bei 1.62 ppm im ¹H-NMR-Spektrum).

Die in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren beobachteten Signale können eindeutig tosyliertem PEHO zugeordnet werden. Die ¹H-NMR-Spektren lassen sich zur Bestimmung des Modifizierungsgrades (DM) heranziehen, indem man die Signale der aromatischen Protonen der Tosylgruppen mit dem Signal der Methylprotonen des PEHO-Gerüsts vergleicht (Gleichung 4.1).^[102]

$$DM = \frac{\left(\frac{H^8}{2}\right)}{\left(\frac{H^1}{3}\right)}$$

Gleichung 4.1: Berechnung des Modifizierungsgrades von PEHO-OTs. [102]

Die beiden durchgeführten Tosylierungsreaktionen, Ausbeuten und erzielten Modifizierungsgrade sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Die Tosylierung von PEHO in Gegenwart von 4-DMAP (Synthese von PEHO-OTs-2) wurde gemeinsam mit *Daniel Wiedmeier* im Rahmen seiner Bachelorarbeit durchgeführt. [228]

Tabelle 4.1: Tosylierung von PEHO.

Bezeichnung	eingesetzte PEHO- Charge	Einwaage PEHO [g]	Einwaage p-TsCl ^a [eq]	Einwaage 4-DMAP ^a [eq]	t [d]	DM (¹H-NMR) [Mod./Wh.]	Ausbeute [g/%]
PEHO-OTs-1	PEHO-1	100	2.0	-	7	0.95	223/99
PEHO-OTs-2 ^b	РЕНО-3	5.0	2.0	0.1	2	0.93	9.5/85

a) Die angegebenen Äquivalente beziehen sich auf die OH-Gruppen des PEHO; b) hergestellt gemeinsam mit *Daniel Wiedmeier* im Rahmen seiner Bachelorarbeit.^[228]

Die Ausbeuten an tosyliertem PEHO sind mit 85% und 99% gut bzw. sehr gut. Bei der in großem Ansatz mit 100 g eingesetztem PEHO durchgeführten Tosylierungsreaktion konnten mit einem DM von 0.95 modifizierten Gruppen pro Wiederholungseinheit nahezu alle Hydroxygruppen funktionalisiert werden. Der DM des PEHO-OTs-2, das durch die Tosylierung in Gegenwart katalytischer Mengen an 4-DMAP erhalten wurde, ist mit einem Wert von 0.93 geringfügig niedriger. Eine Umsatzsteigerung durch den Zusatz von 4-DMAP konnte folglich nicht erreicht werden. Dieser Befund lässt darauf schließen, dass ein geringer Teil der Hydroxygruppen für die Tosylierung schlecht zugänglich ist. Es ist anzunehmen, dass es sich dabei um im Inneren des hyperverzweigten Polymers befindliche OH-Gruppen handelt, deren Reaktivität aus sterischen Gründen vermindert ist.

Zur weiteren Charakterisierung wurden die tosylierten PEHO-Derivate mittels GPC untersucht, im Falle von PEHO-OTs-1 wurden die so erhaltenen Molmassen auch per VPO-Messungen überprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Zusätzlich sind die theoretischen Molmassen, die sich gemäß Gleichung 4.2 berechnen lassen, [102] mit angegeben. Zur Molmassenberechnung wird die durch die Tosylierung hervorgerufene Steigerung der Molmasse, die durch das Produkt aus Polymerisationsgrad DP, Modifizierungsgrad und Molmassenunterschied von Tosylat- und Hydroxygruppe (154 g/mol) beschrieben wird, zur zahlenmittleren Molmasse des unmodifizierten PEHO

addiert. Sofern für das zugrunde liegende unmodifizierte PEHO zahlenmittlere Molmassen aus GPC- und VPO-Messungen vorlagen, wurde zur Berechnung der Mittelwert der Ergebnisse beider Methoden verwendet (siehe Tabelle 3.3).

$$M_n(PEHO-OTs) = M_n(PEHO) + DP \cdot DM(PEHO-OTs) \cdot 154 \text{ g/mol}$$

mit:
$$DP = \frac{M_n(PEHO)}{116 \text{ g/mol}}$$

Gleichung 4.2: Berechnung der Molmasse von tosyliertem PEHO. [102]

Im Gegensatz zu *Schüler*, der sich bei der Charakterisierung von PEHO-OTs auf NMR-Spektroskopie, GPC und VPO beschränkte,^[102] wurden im Rahmen dieser Arbeit auch die thermischen Eigenschaften mittels DSC und TGA analysiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind ebenfalls in Tabelle 4.2 aufgeführt.

Tabelle 4.2: Eigenschaften des PEHO-OTs.

Bezeichnung	DM (¹H-NMR) [Mod./Wh.]	M _n (GPC RI/UV) [g/mol]	M _n (VPO) [g/mol]	$\begin{array}{c} M_n \\ (\text{theoret.})^a \\ [\text{g/mol}] \end{array}$	M _w /M _n (GPC RI/UV)	$T_g \\ (DSC) \\ [^{\circ}C]$	$T_{d}(N_{2})$ (TGA) $[^{\circ}C]$
PEHO-OTs-1	0.95	4200/4200	5900	5200	1.87/1.84	14	242
PEHO-OTs-2 ^b	0.93	4600/4600	n.b.	5600	1.86/1.85	n.b.	n.b.

a) Berechnet anhand der Molmasse des zugrunde liegenden PEHO; b) hergestellt gemeinsam mit *Daniel Wiedmeier* im Rahmen seiner Bachelorarbeit. [228]

Die mittels GPC bestimmten zahlenmittleren Molmassen des PEHO-OTs betragen 4200 g/mol (PEHO-OTs-1) bzw. 4600 g/mol (PEHO-OTs-2) und sind damit in beiden Fällen niedriger als die berechneten theoretischen Werte. Die GPC-Ergebnisse bestätigen allerdings die aufgrund der unterschiedlichen Molmassen der eingesetzten PEHO-Chargen erwartete größere Molmasse des PEHO-OTs-2 im Vergleich zum PEHO-OTs-1. Die mittels VPO bestimmte Molmasse des PEHO-OTs-1 liegt mit 5900 g/mol deutlich über dem per GPC

erhaltenen Wert. Bei Mittelung der Ergebnisse aus GPC und VPO ergibt sich aber eine gute Übereinstimmung von experimentell bestimmter und theoretischer Molmasse.

Die Analyse des PEHO-OTs-1 mittels DSC ergab eine Glasübergangstemperatur von 14 °C. Dieser Wert liegt deutlich unter der Glasübergangstemperatur des unmodifizierten PEHO, was sich vermutlich durch schwächere Wechselwirkungen zwischen den unpolaren Toluolsulfonsäureestergruppen im Vergleich zu den polaren, Wasserstoffbrückenbindungen ausbildenden Hydroxygruppen erklären lässt (vgl. Tabelle 3.1). Auffällig ist die vergleichsweise niedrige thermische Stabilität des PEHO-OTs, dessen Zersetzungstemperatur unter N₂ bei ca. 240 °C und damit mehr als 100 °C unter der des unmodifizierten PEHO liegt. Höchstwahrscheinlich findet hier eine Zersetzung unter Umlagerung und Eliminierung von p-Toluolsulfonsäure statt. Für das niedermolekulare Neopentyltosylat, welches strukturell einer tosylierten PEHO-Wiederholungseinheit ähnelt, wird über eine Thermolyse bei 150 °C berichtet.^[231] zwischen 120 °C und Der vorgeschlagene Temperaturen Zersetzungsmechanismus beinhaltet die Dissoziation in Tosylat-Anion und Neopentyl-Kation, Umlagerung und anschließende Eliminierung von p-Toluolsulfonsäure. Ein ähnlicher Zersetzungsmechanismus könnte auch beim tosylierten PEHO vorliegen, wobei die deutlich höhere Zersetzungstemperatur des PEHO-OTs im Vergleich zum Neopentyltosylat vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass die β -Verzweigungen beim PEHO-OTs aus Ethyl- sowie Methylengruppen bestehen und nicht wie beim Neopentyltosylat aus Methylgruppen.

4.2 Synthese von Amin-funktionalisiertem PEHO

In diesem Kapitel wird die Synthese von mit primären Aminogruppen funktionalisiertem PEHO (PEHO-NH₂) beschrieben. Hyperverzweigtes PEHO mit einer Schale aus NH₂-Gruppen stellt ein interessantes neues PEHO-Derivat dar, dem die reichhaltige Chemie der primären Amine für weitere Funktionalisierungen offensteht. Darüber hinaus ist das PEHO-NH₂ hinsichtlich des Vergleichs mit dem unmodifizierten hydroxyterminierten PEHO von Interesse, da beide Polymere über Endgruppen verfügen, die Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können. Prinzipielle Anwendungsmöglichkeiten von Amin-funktionalisiertem PEHO bestehen im Einsatz als Härter für neuartige Epoxidharzbeschichtungen, als Vernetzer für difunktionelle cyclische Carbonate oder als Komplexierungsmittel für diverse Übergangsmetallkationen zur Darstellung katalytisch aktiver Metall-Polymer-Komplexe.

Das PEHO-NH₂ wurde ausgehend von unmodifiziertem PEHO in insgesamt drei Stufen hergestellt. Das durch Tosylierung des PEHO erhaltene PEHO-OTs wurde zunächst mit Natriumazid zum Azid-funktionalisierten Polymer umgesetzt, durch Reaktion mit Triphenylphosphan und anschließende Hydrolyse der gebildeten Triphenylphosphazen-Gruppen ("Staudinger-Reduktion") erfolgte dann die Generierung der primären Amin-Funktionen (siehe Abbildung 4.4). Die Umwandlung von Hydroxy- in Azidgruppen und nachfolgende Staudinger-Reduktion ist eine in der organischen Chemie gebräuchliche Methode zur Synthese primärer Amine aus Alkoholen.

$$+O \xrightarrow{\text{OTs}} \frac{\text{NaN}_3}{\text{ho}} \xrightarrow{\text{PPh}_3; H_2O} +O \xrightarrow{\text{NH}_2}$$

Abbildung 4.4: Synthese von Amin-funktionalisiertem PEHO via PEHO-Azid.

Während das PEHO-Azid bereits von *Schüler* beschrieben wurde,^[102] ist über Aminfunktionalisiertes PEHO bislang nicht berichtet worden. Ein literaturbekanntes Beispiel für hyperverzweigte Polyether mit primären Aminogruppen stellen Amin-funktionalisierte Polyglycerine dar.^[83,232] Deren Herstellung erfolgte ausgehend von Polyglycerin über die Reaktionsfolge Mesylierung^[232] oder Tosylierung^[83], Umsetzung zum Polyether-Polyazid und anschließende Staudinger-Reduktion.

4.2.1 Synthese von PEHO-Azid

Die Synthese von PEHO-Azid (PEHO-N₃) erfolgte in Anlehnung an eine von *Schüler* entwickelte Synthesevorschrift durch Umsetzung von tosyliertem PEHO mit Natriumazid in DMF.^[102] Um einen hohen Modifizierungsgrad zu erzielen, wurde das Natriumazid im Überschuss von 2.1 Äquivalenten eingesetzt, und es wurde eine lange Reaktionsszeit von 11 Tagen gewählt. Als Edukt wurde die Charge PEHO-OTs-1 verwendet.

Abbildung 4.5: Darstellung von PEHO-N₃ durch Umsetzung von PEHO-OTs mit NaN₃.

Nach Aufreinigung durch Filtration, Extraktion und Trocknen am Hochvakuum wurde ein hochviskoses Produkt erhalten, das mittels NMR- und IR-Spektroskopie als PEHO-N₃ identifiziert werden konnte. ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum von PEHO-N₃ sind in Abbildung 4.6 gezeigt. Die beobachteten Signale lassen sich Azid-funktionalisiertem PEHO zuordnen. Die Spektren zeigen aber, dass das Produkt nicht vollständig rein isoliert werden konnte, sondern dass noch Spuren des hochsiedenden und schwer zu entfernenden Lösungsmittels DMF enthalten sind. Sowohl im ¹H- als auch im ¹³C-NMR-Spektrum lassen sich zudem Signale nicht substituierter Tosylatgruppen identifizieren, allerdings in äußerst geringer Intensität. Das IR-Spektrum des PEHO-N₃, das ergänzend zur NMR-spektroskopischen Charakterisierung aufgezeichnet wurde, zeigt die charakteristischen Azid-Streckschwingungen^[233,234] bei 2092 cm⁻¹ und 1286 cm⁻¹ und bestätigt damit die erfolgreiche Funktionalisierung (das IR-Spektrum von PEHO-N₃ ist in Abbildung 4.9 in Kapitel 4.2.2 abgebildet).

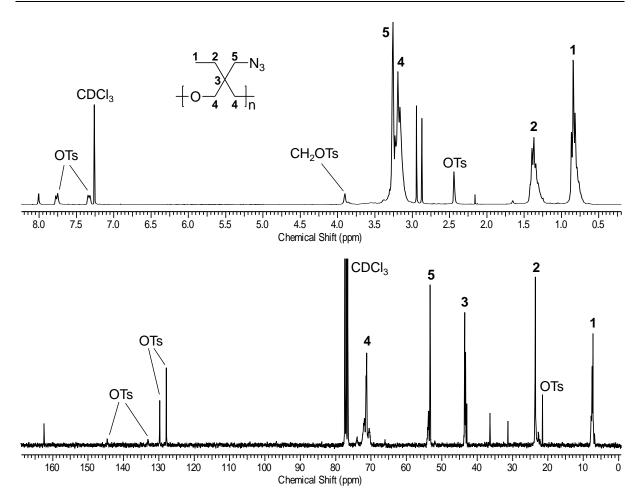


Abbildung 4.6: ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum von PEHO-N₃ (enthält Spuren von DMF mit s bei 2.87 ppm, 2.94 ppm und 8.01 ppm im ¹H-NMR-Spektrum und s bei 31.4 ppm, 36.4 ppm und 162.5 ppm im ¹³C-NMR-Spektrum).

Anhand des Signals zweier aromatischer Tosylprotonen im ¹H-NMR-Spektrum des PEHO-N₃ lässt sich unter Verwendung des Modifizierungsgrades des eingesetzten PEHO-OTs der exakte Substitutionsgrad (DS) berechnen. Dieser gibt den Anteil an umgesetzten Tosylatgruppen an. Durch Multiplikation mit dem Modifizierungsgrad des verwendeten PEHO-OTs erhält man den Modifizierungsgrad (DM) des PEHO-N₃, der den Anteil der Azidgruppen an allen funktionellen Gruppen des Polymers beschreibt (siehe Gleichung 4.3).

$$DS = 1 - \frac{\left(\frac{H_{arom}^{OTs}}{2}\right)}{DM(PEHO-OTs) \cdot \left(\frac{H^1}{3}\right)}$$

$$DM = DS \cdot DM(PEHO-OTs)$$

Gleichung 4.3: Berechnung des Substitutions- und Modifizierungsgrades von PEHO-N₃.

Tabelle 4.3 fasst die Ergebnisse der Umsetzung von PEHO-OTs mit Natriumazid zusammen. Mit angegeben sind die mittels GPC bestimmte Molmasse sowie die theoretische Molmasse des PEHO-N₃. Letztere kann gemäß Gleichung 4.4 berechnet werden, indem das Produkt aus Polymerisationsgrad DP, Modifizierungsgrad des PEHO-N₃ und Molmassendifferenz von Tosylat- und Azidgruppe (129 g/mol) von der Molmasse des tosylierten PEHO subtrahiert wird. Der Polymerisationsgrad wurde dabei unter Berücksichtigung des Modifizierungsgrades des eingesetzten PEHO-OTs-1 berechnet, für M_n (PEHO-OTs) wurde der Mittelwert der aus GPC und VPO erhaltenen Molmassen eingesetzt.

$$M_n(PEHO-N_3) = M_n(PEHO-OTs) - DP \cdot DM(PEHO-N_3) \cdot 129 \text{ g/mol}$$

mit:
$$DP = \frac{M_n(PEHO-OTs)}{116 \text{ g/mol} + 154 \text{ g/mol} \cdot DM(PEHO-OTs)}$$

Gleichung 4.4: Berechnung der Molmasse von PEHO-N₃.

Tabelle 4.3: Eigenschaften des Azid-funktionalisierten PEHO.

Bezeichnung	Ausbeute ^a [%]	DS (¹H-NMR) [Mod./OTs]	DM (¹H-NMR) [Mod./Wh.]	$\begin{matrix} M_n \\ (GPC\ RI)^b \\ [g/mol] \end{matrix}$	M_n (theoret.) ^c [g/mol]	M _w /M _n (GPC RI) ^b
PEHO-N ₃	96	0.91	0.86	2900	2900	2.44

a) Angabe ohne DMF-Verunreinigung (2.8 wt.-%); b) der UV-Detektor der GPC lieferte kein eindeutig auswertbares Ergebnis; c) berechnet anhand der Molmasse des zugrunde liegenden PEHO-OTs.

Das PEHO-N₃ wurde in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert. Mit einem Substitutionsgrad von 0.91 konnten fast alle Tosylatgruppen substituiert werden, woraus sich ein sehr hoher Anteil von 86% Azid-Gruppen bezogen auf alle funktionellen Gruppen des hyperverzweigten Polymers ergibt. Experimentell bestimmte und berechnete Molmasse stimmen überein. Das hergestellte PEHO-Azid wurde als Edukt zur Darstellung von Amin-funktionalisiertem PEHO via Staudinger-Reduktion eingesetzt (siehe Kapitel 4.2.2).

4.2.2 Synthese von PEHO-Amin

Die Darstellung von mit primären Aminogruppen versehenem PEHO (PEHO-NH₂) erfolgte durch Staudinger-Reduktion des PEHO-Azids. Dazu wurde das PEHO-N₃ zunächst mit Triphenylphosphan umgesetzt, als Lösungsmittel diente THF. Die dabei beobachtete Gasentwicklung zeigte die Bildung von elementarem Stickstoff an, der bei der Reaktion der Azid-Gruppen mit Triphenylphosphan freigesetzt wird. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wurden die entstandenen Triphenylphosphazengruppen durch Zugabe von Wasser kontrolliert hydrolysiert.

Unter sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit durchgeführte Vorversuche hatten gezeigt, dass unter den Reaktionsbedingungen der Umsetzung von PEHO-Azid mit Triphenylphosphan alle Azid-Gruppen des hyperverzweigten Polymers reagieren. Eine Isolierung des gebildeten Triphenylphosphazen-funktionalisierten PEHO war allerdings nicht möglich, da bereits geringste Spuren von (Luft)Feuchtigkeit eine Hydrolyse von zumindest einem großen Teil dieser funktionellen Gruppen bewirkten.

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & \\ +O & & \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} & & \\ & \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} \\ & \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} & \\ & \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} \\ & \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ & \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} \\ & \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}$$

Abbildung 4.7: Darstellung von PEHO-Amin via Staudinger-Reduktion.

Das PEHO-NH₂ wurde durch mehrfaches Extrahieren von überschüssigem Triphenylphosphan und bei der Reaktion gebildetem Triphenylphosphanoxid gereinigt. Der nach Trocknen am Hochvakuum erhaltene Feststoff konnte mittels ¹H-NMR-Spektroskopie als Amin-funktionalisiertes PEHO identifiziert werden. Das ¹H-NMR-Spektrum von PEHO-NH₂ ist in Abbildung 4.8 gezeigt.

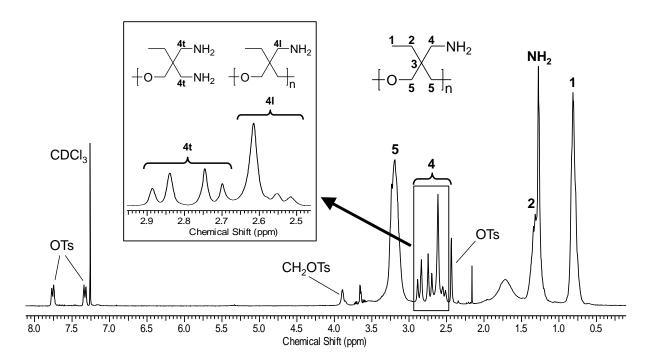


Abbildung 4.8: ¹H-NMR-Spektrum von PEHO-NH₂ (enthält Wasser mit br. s bei 1.72 ppm und eine unbekannte Verunreinigung mit m bei 3.65 ppm). Der Bereich mit den Signalen der zu den Amin-Funktionen benachbarten CH₂-Gruppen linearer (4l) und terminaler (4t) Einheiten ist vergrößert dargestellt.

Die NH₂-Protonen sind im ¹H-NMR-Spektrum von PEHO-NH₂ als Signal bei 1.28 ppm zu finden und überlagern mit dem Signal der Methylengruppen der Ethylreste. Die Methylenprotonen, die sich in direkter Nachbarschaft zur funktionellen Gruppe befinden, verursachen nicht wie beim PEHO-N₃ ein Signal mit einem Maximum bei 3.26 ppm, welches mit den Signalen der Methylengruppen in α -Stellung zu den Ethersauerstoffatomen des Polymergerüsts überlagert (vgl. Abbildung 4.6 in Kapitel 4.2.1), sondern rufen ein komplexes, breites Signal zwischen 2.47 ppm und 2.96 ppm hervor. Dieser Bereich des Spektrums ist in Abbildung 4.8 vergrößert dargestellt. Es fällt auf, dass sich dieses Signal aus einem Multiplett (ca. 2.47-2.66 ppm) und einem AB-Signal (ca. 2.66-2.96 ppm) mit nahezu identischen Integralintensitäten zusammensetzt. Höchstwahrscheinlich werden die zwei Signale von den entsprechenden Protonen unterschiedlicher Struktureinheiten verursacht. Vermutlich stammt das Multiplett von einer linearen Polymereinheit, während das AB-Signal auf terminale Einheiten zurückzuführen ist. Das Integralverhältnis der Signale von ca. 1:1 kommt dadurch zustande, dass das hyperverzweigte Polymer etwa doppelt so viele lineare wie terminale Einheiten enthält (vgl. Tabelle 3.2 in Kapitel 3.2), wobei erstere zwei und letztere vier der besagten Methylenprotonen enthalten. Das PEHO-Amin ist von allen im Rahmen dieser Arbeit hergestellten PEHO-Derivaten das einzige, bei dem sich die zur funktionellen Gruppe benachbarten Methylenprotonen einer linearen und einer terminalen Einheit im ¹H-NMR-Spektrum in dieser Weise unterscheiden. Ursächlich hierfür sind vermutlich unterschiedliche Möglichkeiten zur Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen in einer linearen und einer terminalen Struktureinheit des PEHO-NH₂.

Im Tieffeld des ¹H-NMR-Spektrums lassen sich in sehr geringer Intensität die Signale der aromatischen Protonen restlicher Tosylatgruppen, die bereits im eingesetzten PEHO-Azid vorhanden waren, erkennen. Ansonsten sind keine Signale enthalten, die von aromatischen Protonen stammen. Dies belegt, dass alle zwischenzeitlich gebildeten Phosphazengruppen weiter zu den primären Aminogruppen umgesetzt wurden.

Der Anteil der umgesetzten Azid-Funktionen ("Substitutionsgrad" DS) lässt sich anhand der Integralverhältnisse im ¹H-NMR-Spektrum quantifizieren. Durch Vergleich der Signale der zu den NH₂-Gruppen benachbarten Methylengruppen mit dem Signal der Methylprotonen des Polymers erhält man zunächst den Modifizierungsgrad (DM) des PEHO-NH₂, der den Anteil an Aminogruppen pro Polymer-Wiederholungseinheit beschreibt. Unter Berücksichtigung des Modifizierungsgrades des eingesetzten PEHO-Azids lässt sich dann auf den Substitutionsgrad schließen (Gleichung 4.5).

$$DM = \frac{\left(\frac{H^4}{2}\right)}{\left(\frac{H^1}{3}\right)} \qquad DS = \frac{DM}{DM(PEHO-N_3)}$$

Gleichung 4.5: Berechnung von Modifizierungs- und Substitutionsgrad des PEHO-NH₂.

Aus dem ¹H-NMR-Spektrum ergibt sich nach Gleichung 4.5 ein quantitativer Umsatz der Azidgruppen des PEHO-N₃ zu primären Amin-Funktionen. Dieses Ergebnis wird durch die IR-spektroskopische Charakterisierung bestätigt. Die intensiven Banden der Azid-Streckschwingungen, ^[233,234] die im IR-Spektrum des PEHO-N₃ bei 2092 cm⁻¹ und 1286 cm⁻¹ beobachtet werden, sind im IR-Spektrum des PEHO-NH₂ vollständig verschwunden (siehe Abbildung 4.9).

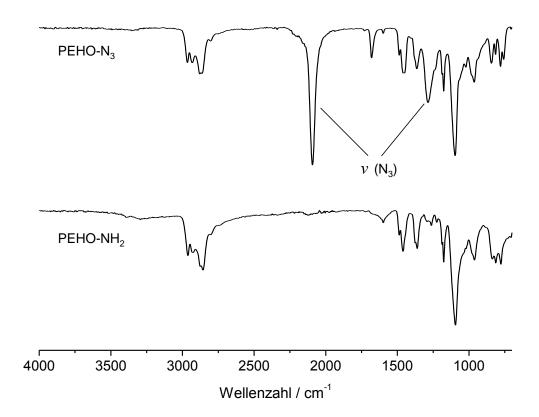


Abbildung 4.9: IR-Spektrum von PEHO-Azid (oben) und PEHO-Amin (unten).

Das PEHO-Amin wurde weiterhin mittels DSC und TGA analysiert. Tabelle 4.4 fasst die Ergebnisse der Charakterisierung des PEHO-NH₂ zusammen. Eine experimentelle Molmassenbestimmung erfolgte nicht, stattdessen ist die theoretische Molmasse angegeben. Diese lässt sich anhand der Molmasse des eingesetzten PEHO-N₃ unter Berücksichtigung der durch die Modifizierung zu erwartenden Molmassenänderung, die durch das Produkt aus Polymerisationsgrad DP, Modifizierungsgrad des PEHO-NH₂ und Molmassendifferenz von Azid- und Aminogruppe (26 g/mol) beschrieben wird, gemäß Gleichung 4.6 berechnen. Der Ausdruck zur Berechnung des Polymerisationsgrades berücksichtigt, dass das eingesetzte PEHO-N₃ außer den Azidgruppen geringe Anteile an Hydroxy- und Tosylatgruppen enthält.

$$M_n(PEHO-NH_2) = M_n(PEHO-N_3) - DP \cdot DM(PEHO-NH_2) \cdot 26 \text{ g/mol}$$

mit:
$$DP = \frac{M_n(PEHO-N_3)}{116 \text{ g/mol} + 154 \text{ g/mol} \cdot DM(PEHO-OTs) - 129 \text{ g/mol} \cdot DM(PEHO-N_3)}$$

Gleichung 4.6: Berechnung der Molmasse von PEHO-NH₂.

Tabelle 4.4: Eigenschaften des Amin-funktionalisierten PEHO.

Bezeichnung	Ausbeute [%]		DM (¹H-NMR) [Mod./Wh.]		T _g (DSC) [°C]	$T_d (N_2)$ (TGA) $[^{\circ}C]$	$T_d (O_2)$ (TGA) [°C]
PEHO-NH ₂	79	1.00	0.86	2500	11	256	254

a) Berechnet anhand der Molmasse des zugrunde liegenden PEHO-N₃.

Das mittels Staudinger-Reduktion aus dem PEHO-N₃ hergestellte Amin-funktionalisierte PEHO wurde in guter Ausbeute von 79% erhalten. Wie bereits erwähnt, konnten alle Azidgruppen zu den primären Aminogruppen umgesetzt werden, woraus ein hoher Modifizierungsgrad von 0.86 NH₂-Funktionen pro Polymer-Wiederholungseinheit resultiert. Die berechnete Molmasse beträgt 2500 g/mol. Mit Zersetzungstemperaturen von ca. 255 °C sowohl unter N2-Atmosphäre als auch an Luft ist das PEHO-NH2 thermisch weniger stabil als das unmodifizierte PEHO. Die Glasübergangstemperatur liegt mit 11 °C rund 20 °C unter der schließen des PEHO. was darauf lässt, dass das PEHO-Amin schwächere Wasserstoffbrückenbindungen ausbildet als das mit Hydroxygruppen ausgestattete PEHO. Diese Vermutung wird durch das Löslichkeitsverhalten des PEHO-NH2 bestätigt. Das unmodifizierte PEHO ist außer in Pyridin in den meisten gängigen Lösungsmitteln unlöslich, was auf die starken intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den OH-Endgruppen des Polymers zurückzuführen ist. [95,97,98] Das Amin-funktionalisierte PEHO hingegen löst sich in diversen organischen Lösungsmitteln wie EtOH, Aceton und CHCl₃, was auf schwächere Wasserstoffbrückenbindungen hindeutet. In neutralem Wasser lässt sich das PEHO-NH2 nicht lösen, durch Ansäuern kann es jedoch infolge von Protonierung der primären Aminogruppen auch in wässrigem Medium in Lösung gebracht werden. Die Schale aus NH₂-Gruppen macht das neue PEHO-Derivat zu einem vielversprechenden Material für diverse Anwendungen. In weiterführenden Arbeiten könnten beispielsweise die Einsetzbarkeit als Vernetzer für neuartige Beschichtungen sowie die Herstellung katalytisch aktiver Komplexe aus PEHO-NH₂ und Übergangsmetallen untersucht werden.

4.3 Synthese von PEHO-Imidazol

Dieses Kapitel befasst sich mit der Darstellung und Charakterisierung von Imidazolfunktionalisertem PEHO (PEHO-Im). Die funktionellen Gruppen dieses im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals hergestellten PEHO-Derivats sind *N*-gebundene, neutrale Imidazolringe. Damit repräsentiert das PEHO-Im das ungeladene Analogon zu den PEHO-basierten polyionischen Flüssigkeiten (PILs), deren funktionelle Gruppen aus kovalent mit dem hochverzweigten Polyoxetan-Kern verknüpften Alkylimidazolium-Kationen und niedermolekularen Anionen bestehen (PEHO-C_nImX; siehe Abbildung 4.10). Das PEHO-Imidazol ist jedoch nicht nur hinsichtlich des Vergleichs mit diesen Polyelektrolyten interessant, sondern stellte ein wichtiges Edukt zur Synthese neuartiger PILs sowie polyionischer Netzwerke auf Basis von hyperverzweigtem PEHO dar.

Abbildung 4.10: Lineare Einheit von PEHO-Im (links) und PEHO-C_nImX (rechts).

Die Darstellung des PEHO-Im erfolgte durch nukleophile Substitution der Tosylatgruppen des tosylierten PEHO durch Imidazol und anschließende Deprotonierung. Das Imidazol, das in großem Überschuss von 20 Äquivalenten eingesetzt wurde, ist bei der Reaktionstemperatur von 120 °C flüssig und fungierte zugleich als Lösungsmittel. Nach einer Reaktionszeit von 24 h wurde mit wässriger NaOH deprotoniert. Insgesamt wurden drei Ansätze zur Synthese von PEHO-Im durchgeführt, die sich lediglich in der Ansatzgröße unterschieden. In allen Fällen wurde das PEHO-OTs-1 eingesetzt.

Abbildung 4.11: Synthese von PEHO-Imidazol.

Die nach Aufreinigung durch mehrfache Extraktion und anschließendes Trocknen am Hochvakuum erhaltenen Feststoffe ließen sich NMR-spektroskopisch als Imidazolfunktionalisiertes PEHO identifizieren. In Abbildung 4.12 sind exemplarisch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum einer der hergestellten PEHO-Im-Chargen gezeigt.

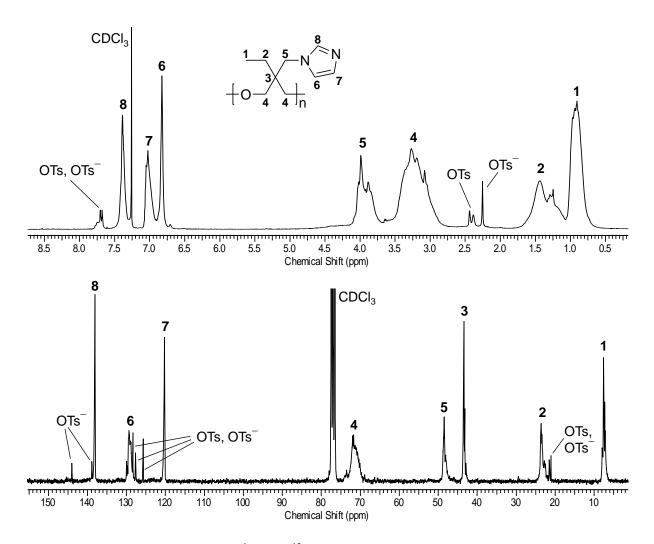


Abbildung 4.12: ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum von PEHO-Im-3.

Sowohl im ¹H- als auch im ¹³C-NMR-Spektrum sind die Signale der ungeladenen Imidazolringe eindeutig identifizierbar. Die Integralverhältnisse im ¹H-NMR-Spektrum lassen auf einen hohen Umsatz schließen, und die Signale nicht substituierter Tosylatgruppen sind nur in sehr geringer Intensität vorhanden. Bei eingehender Betrachtung der NMR-Spektren fallen einige Signale von äußerst geringer Intensität auf, die typischerweise von Tosylat-Anionen verursacht werden, wie beispielsweise das charakteristische Singulett bei 2.25 ppm im ¹H-NMR-Spektrum, welches von Tosylat-Methylprotonen herrührt. Aufgrund der

Behandlung mit wässriger NaOH kann ausgeschlossen werden, dass das Produkt noch protonierte Imidazolium-Kationen enthält, deren Tosylat-Gegenionen diese Signale verursachen könnten. Auch eine Verunreinigung mit Natriumtosylat ist aufgrund der gründlichen Aufreinigung äußerst unwahrscheinlich. Eine mögliche Erklärung für das Auftreten dieser Signale besteht darin, dass im Verlauf der Reaktion entstandene polymergebundene Imidazolgruppen anteilig mit noch vorhandenen Tosylatgruppen unter Bildung von 1,3-dialkylierten Imidazolium-Kationen und Tosylat-Anionen reagiert haben. Prinzipiell ist eine solche Reaktion sowohl intra- als auch intermolekular vorstellbar. Aufgrund der Verwendung eines großen Überschusses an Imidazol und der damit zusammenhängenden Verdünnung ist eine intermolekulare Dialkylierung unter Kondensation bzw. Vernetzung der hyperverzweigten Makromoleküle unwahrscheinlich. Zudem hätte diese vermutlich negative Auswirkungen auf die Löslichkeit, was nicht beobachtet wurde, und auch eine drastische Molmassensteigerung, die durch intermolekulare Dialkylierung verursacht würde, konnte ausgeschlossen werden (siehe Tabelle 4.5). Daher ist anzunehmen, dass ein geringer Teil der Imidazolgruppen intramolekular zu 1,3-dialkylierten Imidazolium-Tosylat-Funktionen weiterreagiert hat. Eine zweifelsfreie Erklärung für das Auftreten der vermutlich von Tosylat-Anionen hervorgerufenen Signale kann allerdings nicht gegeben werden. Es muss jedoch betont werden, dass die Integrale der Tosylat-Signale verschwindend gering sind, und die Signale von Imidazolium-Kationen sind überhaupt nicht zu erkennen. Für die weitere Betrachtung wurden diese Signale daher vernachlässigt, was aufgrund der Intensitätsverhältnisse in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren gerechtfertigt erscheint.

Die ¹H-NMR-Spektren der Imidazol-funktionalisierten PEHO-Derivate wurden zur Berechnung des Modifizierungsgrades (DM) gemäß Gleichung 4.7 herangezogen. Dazu wurden die Signale von Imidazol-Protonen und Methylgruppen des Polymergerüsts verglichen. Anhand des DM, der den Anteil der Imidazolgruppen bezüglich aller funktionellen Gruppen des Polymers angibt, lässt sich auf den Substitutionsgrad (DS) schließen, der den Anteil an durch Imidazolgruppen ersetzte Tosylatgruppen beschreibt.

$$DM = \frac{H^8}{\left(\frac{H^1}{3}\right)} \qquad DS = \frac{DM}{DM(PEHO-OTs)}$$

Gleichung 4.7: Berechnung von Modifizierungs- und Substitutionsgrad von PEHO-Imidazol.

Außer der NMR-spektroskopischen Charakterisierung der PEHO-Imidazol-Derivate erfolgte eine Analyse mittels DSC und TGA. Zur theoretischen Berechnung der Molmassen wurde analog vorgegangen wie bereits beim PEHO-Azid beschrieben, welches ebenfalls aus tosyliertem PEHO hergestellt worden war (vgl. Gleichung 4.4 in Kapitel 4.2.1). In den Ausdruck, der die Molmassenänderung durch die Imidazol-Modifizierung beschreibt, fließt dabei die Molmassendifferenz von Tosylat- und Imidazolgruppe (104 g/mol) mit ein (Gleichung 4.8). Eine experimentelle Molmassenbestimmung mittels GPC wurde aufgrund anzunehmender problematischer Wechselwirkungen zwischen den Imidazolgruppen und dem GPC-Säulenmaterial nicht durchgeführt. Deshalb wurde exemplarisch eine Überprüfung der theoretischen Molmasse mittels VPO vorgenommen. Die Ergebnisse der Charakterisierung der PEHO-Imidazol-Derivate sind in Tabelle 4.5 zusammengestellt.

$$M_n(PEHO-Im) = M_n(PEHO-OTs) - DP \cdot DM(PEHO-Im) \cdot 104 \text{ g/mol}$$

mit:
$$DP = \frac{M_n(PEHO-OTs)}{116 \text{ g/mol} + 154 \text{ g/mol} \cdot DM(PEHO-OTs)}$$

Gleichung 4.8: Berechnung der Molmasse von PEHO-Imidazol.

Tabelle 4.5: Eigenschaften der PEHO-Imidazol-Derivate.

Bezeichnung	Ausbeute [%]	DS (¹H-NMR) [Mod./OTs]	DM (¹H-NMR) [Mod./Wh.]	M _n (theoret.) ^a [g/mol]	M _n (VPO) [g/mol]	$T_g \\ (DSC) \\ [^{\circ}C]$	T _d (N ₂ /O ₂) (TGA) [°C]
PEHO-Im-1	84	0.93	0.88	3300	n.b.	n.b.	n.b.
PEHO-Im-2	89	0.95	0.90	3200	n.b.	60	414/409
PEHO-Im-3	89	0.92	0.87	3300	3300	n.b.	n.b.

a) Berechnet anhand der Molmasse des eingesetzten PEHO-OTs.

Die im Rahmen dieser Arbeit erstmals synthetisierten PEHO-Imidazol-Derivate wurden in guten Ausbeuten von 84-89% erhalten. Die Modifizierungsgrade sind mit 0.87-0.90 Imidazol-Funktionen pro Polymer-Wiederholungseinheit in allen Fällen sehr hoch, was auf nahezu quantitative Substitution der Tosylatgruppen schließen lässt. Die berechneten Molmassen sind aufgrund der fast identischen Modifizierungsgrade ähnlich und liegen zwischen 3200 g/mol

und 3300 g/mol. Anhand der Charge PEHO-Im-3 wurde die Molmasse mittels VPO überprüft. Experimentell ermittelte Molmasse und theoretisch berechnete Molmasse stimmen miteinander überein, was darauf hindeutet, dass bei der Synthese keine intermolekulare Dialkylierung unter Kondensation oder Vernetzung mehrerer Makromoleküle erfolgte, sondern dass einzelne Polymere mit hyperverzweigtem PEHO-Kern und Imidazol-Schale vorliegen. Die Charakterisierung mittels DSC ergab, dass das PEHO-Im amorph ist und eine Glasübergangstemperatur von 60 °C aufweist. Die Glasübergangstemperaturen der strukturell verwandten, mit Alkylimidazolium-Kationen ausgestatteten PEHO-basierten PILs hingegen sind deutlich niedriger (vgl. Tabelle 1.1 in Kapitel 1.2.3 und Tabelle 5.2 in Kapitel 5.1). Dies deutet auf stärkere Wechselwirkungen zwischen den neutralen Imidazolringen des PEHO-Im als zwischen den ionischen IL-Gruppen der hyperverzweigten PILs hin. Besonders bemerkenswert ist die herausragende thermische Stabilität des neuen PEHO-Imidazol. Die mittels TGA bestimmte Zersetzungstemperatur beträgt sowohl unter N2 als auch an Luft über 400 °C. Damit ist das ungeladene PEHO-Imidazol thermisch nochmals stabiler als die ebenfalls sehr robusten PEHO-Alkylimidazolium-Tosylate und weist von allen bislang bekannten Derivaten des hyperverzweigten PEHO die höchste thermische Stabilität auf. Abbildung 4.13 zeigt die TGA-Kurve von PEHO-Im-2. Zum Vergleich ist auch die TGA-Kurve des PEHO-Methylimidazolium-Tosylats (PEHO-C₁ImOTs-2) abgebildet, welches mit 385 °C von allen in dieser Arbeit hergestellten hyperverzweigten PILs die höchste Zersetzungstemperatur besitzt (vgl. Tabelle 5.2 in Kapitel 5.1).

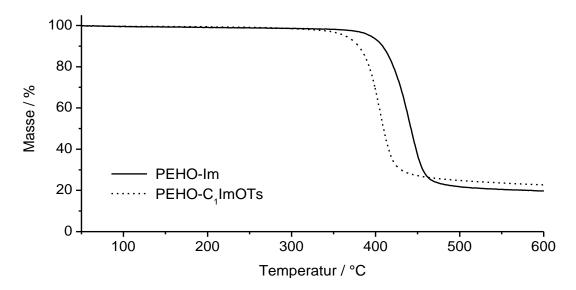


Abbildung 4.13: TGA-Kurven von PEHO-Im-2 und PEHO-C₁ImOTs-2 (gemessen unter N₂).

Zur weiteren Charakterisierung des neuen PEHO-Im wurde die Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Dazu wurden etwa 50 mg des Polymers mit 1 ml Lösungsmittel versetzt und für einige Minuten geschüttelt. In Tabelle 4.6 sind die Löslichkeitseigenschaften des ungeladenen PEHO-Im zusammengefasst. Mit aufgeführt sind die Löslichkeiten der strukturell verwandten, *N*-methylierten PIL PEHO-C₁ImOTs. Der Vergleich mit dieser PIL wurde gewählt, da sie das Produkt der Umsetzung von PEHO-OTs mit dem kurzkettigsten *N*-Alkylimidazol, dem *N*-Methylimidazol, repräsentiert. Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass dieser Vergleich insofern willkürlich ist, als dass nicht nur der Alkylrest, sondern auch die Art des Gegenions einen ganz entscheidenden Einfluss auf die Löslichkeitseigenschaften der PEHO-Alkylimidazolium-PILs haben (siehe Kapitel 1.2.3).

Tabelle 4.6: Löslichkeitseigenschaften von PEHO-Im und PEHO- C_1 ImOTs (+ = löslich, - = unlöslich, o = anteilig löslich).

LM	+0	+0 $+0$ $+0$ $+0$ $+0$ $+0$ $+0$ $+0$
	PEHO-Im	PEHO-C ₁ ImOTs ^a
H_2O	-	+
МеОН	+	+
EtOH	+	+
iso-PrOH	+	o
Aceton	O	-
DMSO	+	+
DMF	+	+
Pyridin	+	+
CH ₃ CN	O	-
THF	0	-
$\mathrm{Et_{2}O}$	-	-
CHCl ₃	+	O
Toluol	-	-
Benzol	-	-

Die Angaben beziehen sich auf 50 mg Polymer in 1 ml Lösungsmittel; a) Angaben entnommen aus Arbeiten von Schüler. [102,129]

Das Löslichkeitsverhalten des PEHO-Im mit seiner ungeladenen Schale aus mäßig polaren Imidazolgruppen unterscheidet sich erwartungsgemäß von dem der PIL PEHO-C₁ImOTs, deren funktionelle Gruppen aus den ionischen Methylimidazolium-Tosylat-Funktionen bestehen. Gemein sind beiden Polymeren die Löslichkeit in kurzkettigen Alkoholen sowie die Unlöslichkeit in sehr unpolaren Lösungsmitteln wie Et₂O, Toluol oder Benzol. Hinsichtlich der aprotisch polaren Lösungsmittel gibt es ebenfalls Gemeinsamkeiten. Allerdings zeigt das PEHO-Im hier auch eine zumindest anteilige Löslichkeit in Lösungsmitteln, in denen das PEHO-C₁ImOTs komplett unlöslich ist, wie beispielsweise in Aceton oder THF. Deutliche Unterschiede zeigen sich bei den Lösungsmitteln Wasser und CHCl₃. Während das PEHO-C₁ImOTs aufgrund seiner hydrophilen Methylimidazolium-Tosylat-Gruppen hervorragend wasserlöslich ist und nur anteilig in CHCl₃ gelöst werden kann, ist das PEHO-Im hervorragend löslich in CHCl₃, dafür aber komplett wasserunlöslich. Durch Ansäuern kann das PEHO-Im infolge von Protonierung der Imidazol-Funktionen allerdings auch in wässrigem Milieu vollständig gelöst werden.

Das in diesem Kapitel vorgestellte PEHO-Imidazol wurde als Zwischenstufe zur Synthese neuartiger PILs auf Basis von hyperverzweigtem PEHO sowie zur Synthese polyionischer Netzwerke eingesetzt. Die diesbezüglichen Funktionalisierungen des PEHO-Im werden in Kapitel 6 der vorliegenden Arbeit behandelt.

4.4 Kurzzusammenfassung

Mittels polymeranaloger Reaktionen wurden verschiedene ungeladene Derivate des hyperverzweigten PEHO hergestellt. Ein zentrales, bereits von *Schüler* beschriebenes PEHO-Derivat ist das tosylierte PEHO (PEHO-OTs), [102,129] welches aufgrund seiner guten Tosylat-Abgangsgruppen als Edukt für weitere Umsetzungen benötigt wurde. Das PEHO-OTs wurde durch Veresterung des PEHO mit *p*-Toluolsulfonylchlorid in sehr guter Ausbeute und mit nahezu quantitativer Modifizierung der Hydroxygruppen erhalten. Eine unter Verwendung des Katalysators 4-Dimethylaminopyridin (4-DMAP) durchgeführte Tosylierungsreaktion ergab, dass der Zusatz des Katalysators keine Steigerung des Umsatzes bewirkt, was darauf hindeutet, dass ein geringer Anteil der OH-Gruppen vermutlich aus sterischen Gründen für die Tosylierung nicht zugänglich ist. Die erstmals untersuchte thermische Stabilität des PEHO-OTs ist vergleichsweise gering, die Zersetzungstemperatur beträgt rund 240 °C.

Durch Umsetzung des PEHO-OTs zum PEHO-Azid (PEHO-N₃) und anschließende Staudinger-Reduktion wurde erstmals Amin-funktionalisiertes hyperverzweigtes PEHO (PEHO-NH₂) hergestellt. Das PEHO-N₃, welches in Anlehnung an eine von *Schüler* beschriebene Vorschrift synthetisiert wurde, [102] wurde in sehr guter Ausbeute und mit einem hohen Modifizierungsgrad von 0.86 Azidgruppen pro Wiederholungseinheit des Polymers erhalten. Mittels Staudinger-Reduktion konnten die Azidgruppen quantitativ in primäre Amin-Funktionen umgewandelt werden. Die Glasübergangstemperatur des neuen PEHO-NH₂ liegt rund 20 °C unter der von PEHO, und die Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln ist deutlich besser, was auf die Existenz schwächerer Wasserstoffbrückenbindungen hindeutet als bei dem mit Hydroxygruppen ausgestatteten hyperverzweigten Polyoxetan. Die thermische Stabilität des PEHO-NH₂ ist mit einer Zersetzungstemperatur von 255 °C niedriger als die des unmodifizierten PEHO. Eine potentielle Anwendungsmöglichkeit des neuen PEHO-Derivats könnte im Einsatz als Härter für neuartige Beschichtungen bestehen, vielversprechend erscheint auch die Verwendung zur Darstellung katalytisch aktiver Metall-Polymer-Komplexe.

Ein weiteres im Rahmen dieser Arbeit synthetisiertes neues PEHO-Derivat ist das mit einer Schale aus neutralen Imidazolgruppen ausgestattete PEHO-Imidazol (PEHO-Im), welches sich als das ungeladene Analogon der polykationischen PEHO-Alkylimidazolium-PILs auffassen lässt. Das PEHO-Im wurde durch Reaktion von PEHO-OTs mit Imidazol und anschließende Deprotonierung hergestellt und in guten Ausbeuten erhalten. Mit Substitutionsgraden von 0.92-0.95 konnten nahezu alle Tosylatgruppen umgesetzt werden, woraus hohe Modifizierungsgrade von 0.87-0.90 Imidazolgruppen je Wiederholungseinheit des Polymers resultieren. Die Zersetzungstemperatur des PEHO-Im beträgt sowohl unter N₂ als auch an Luft über 400 °C, womit dieses neue Derivat das thermisch stabilste aller bekannten PEHO-Abkömmlinge ist. Die Glasübergangstemperatur ist mit 60 °C höher als bei den PEHO-Alkylimidazolium-Polyelektrolyten. Das PEHO-Im stellt nicht nur eine interessante Ergänzung zu diesen PEHO-basierten PILs dar, sondern diente auch als wichtiges Ausgangsmaterial zur Darstellung unterschiedlichster neuartiger polyionischer Verbindungen auf Basis von hyperverzweigtem PEHO.

5 Synthese polyionischer Flüssigkeiten auf Basis von hyperverzweigtem PEHO

Dieses Kapitel befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung verschiedener Polyelektrolyte auf Basis von hyperverzweigtem PEHO. Zentrale Polyelektrolyte der vorliegenden Arbeit sind die erstmals von Schüler hergestellten PEHO-Alkylimidazolium-Tosylate, die mittels Substitution der Tosylatgruppen von tosyliertem PEHO (PEHO-OTs) durch N-Alkylimidazole erhalten werden. [102,129] Diese nanostrukturierten polyionischen Flüssigkeiten (PILs) bestehen aus dem folgeverzweigten Polyoxetan-Kern, einer polaren inneren Schale aus kovalent mit dem Polymergerüst verknüpften Imidazolium-Kationen und niedermolekularen Tosylat-Anionen sowie einer unpolaren äußeren Schale aus n-Alkylketten. Polarität und Eigenschaften dieser PILs mit zwiebelartiger Topologie lassen sich durch Variation der Alkylkettenlänge sowie durch Anionenaustausch gezielt einstellen. [102,129,225] Schüler berichtet über PEHO-Alkylimidazolium-PILs mit Methyl-, n-Butyl-, n-Dodecyl- und n-Octadecylsubstituenten. [102,129] Kristina Schadt erweiterte im Rahmen ihrer Diplomarbeit die Produktpalette dieser Polyelektrolyte und stellte derartige PILs mit n-Octylresten sowie mit semifluorierten Alkylsubstituenten her. [223,224] In seiner Bachelorarbeit beschäftigte sich Daniel Wiedmeier mit der Synthese analoger hyperverzweigter PILs mit Polyisobutylen-Schale. [228] Eine ausführliche Beschreibung der PEHO-basierten PILs findet sich in der Einleitung dieser Arbeit in Kapitel 1.2.3.

Nach der Methode der Umsetzung von tosyliertem PEHO mit *N*-Alkylimidazolen sowie durch Anionenaustauschreaktionen wurden in der vorliegenden Arbeit sowohl bereits bekannte PEHO-Alkylimidazolium-Polyelektrolyte als auch neue PEHO-basierte PILs hergestellt. Zum einen wurden die bekannten PEHO-Alkylimidazolium-Tosylate mit Methyl-, *n*-Butyl- und langkettigem *n*-Octadecylrest synthetisiert. Zum anderen sollten durch Umsetzung von PEHO-OTs mit Allyl- sowie Propargylimidazol erstmals analoge hyperverzweigte PILs mit ungesättigten Resten erhalten werden. Außerdem sollten neuartige PEHO-basierte PILs mit magnetischen Tetrachloroferrat-Anionen durch polymeranaloge Reaktionen des PEHO-Methylimidazolium-Tosylats hergestellt werden. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit bestand in der Synthese von PEHO-Natriumbenzolsulfonat, bei dem es sich im Unterschied zu den bisher erwähnten PILs nicht um ein Polykation, sondern um ein Polyanion handelt. Aufgrund

der Natrium-Gegenionen kann man streng genommen nicht von einer hyperverzweigten PIL, sondern lediglich von einem hyperverzweigten Polyelektrolyten sprechen. Da die Darstellung aber wie im Falle der PEHO-Alkylimidazolium-Tosylate von tosyliertem PEHO ausgeht, wird dieser Polyelektrolyt ebenfalls in diesem Kapitel vorgestellt. Abbildung 5.1 gibt eine Übersicht über die durchgeführten Polyelektrolytsynthesen.

Abbildung 5.1: Syntheseschema zur Darstellung unterschiedlicher Polyelektrolyte ausgehend von tosyliertem PEHO (R = Methyl, n-Butyl, n-Octadecyl; $R^{unges.} = Allyl$, Propargyl).

5.1 Hyperverzweigte PILs mit gesättigten Alkylsubstituenten

Dieses Kapitel beschreibt die Synthese und Charakterisierung hyperverzweigter PEHO-Alkylimidazolium-Tosylate mit gesättigten Alkylresten (PEHO-C_nImOTs). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden hyperverzweigte PILs mit Methyl- (PEHO-C₁ImOTs), *n*-Butyl- (PEHO-C₄ImOTs) und *n*-Octadecylsubstituent (PEHO-C₁₈ImOTs) nach von *Schüler* beschriebenen Vorschriften dargestellt. [102,129] Die Polyelektrolytsynthesen erfolgten durch Umsetzung von tosyliertem PEHO mit dem jeweiligen Alkylimidazol, welches zugleich als Lösungsmittel fungierte. Die Reaktionstemperatur betrug stets 120 °C, die Reaktionszeiten beliefen sich auf 6-8 Tage. In allen Ansätzen wurde die Charge PEHO-OTs-1 eingesetzt.

OTS
$$\stackrel{\text{N} \longrightarrow \text{N}}{\longrightarrow} \stackrel{\text{R}}{\longrightarrow} \stackrel{\oplus}{\longrightarrow} \stackrel{\text{N} \longrightarrow \text{N}}{\longrightarrow} \stackrel{\text{R}}{\longrightarrow} \stackrel{\text{OTS}}{\longrightarrow} \stackrel{\text{OTS}}{\longrightarrow} \stackrel{\text{OTS}}{\longrightarrow} \stackrel{\text{R}}{\longrightarrow} \stackrel{\text{OTS}}{\longrightarrow} \stackrel{\text{OTS}}{\longrightarrow} \stackrel{\text{R}}{\longrightarrow} \stackrel{\text{OTS}}{\longrightarrow} \stackrel{\text{OTS$$

Abbildung 5.2: Darstellung der PEHO-Alkylimidazolium-Tosylate.

Die Aufreinigung der hyperverzweigten PILs war je nach Alkylsubstituent unterschiedlich. Im Falle von Methyl- und Butylimidazolium-Polyelektrolyt erfolgte die Abtrennung von überschüssigem Alkylimidazol durch Abdestillieren und anschließende wiederholte Fällung, das PEHO-C₁₈ImOTs wurde mittels Dialyse gereinigt. Anschließend wurden die Produkte am Hochvakuum getrocknet. Die erhaltenen Feststoffe konnten NMR-spektroskopisch als hyperverzweigte PEHO-Alkylimidazolium-Tosylate identifiziert werden. Abbildung 5.3 zeigt exemplarisch und stellvertretend für die mit Alkylsubstituenten unterschiedlicher Kettenlänge ausgestatteten PILs das ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum des PEHO-Octadecylimidazolium-Polyelektrolyten.

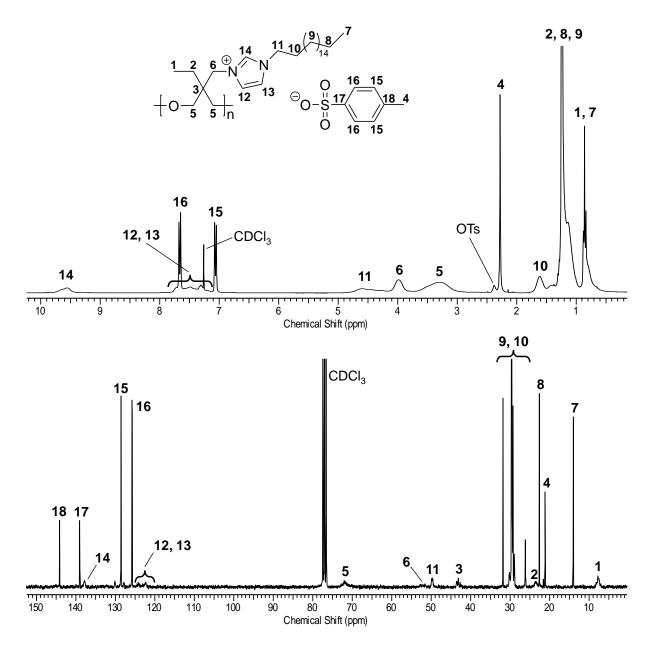


Abbildung 5.3: ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum von PEHO-C₁₈ImOTs (da die Signale der Methylengruppen der langkettigen Octadecylreste sehr intensiv sind, ist der obere Teil der Spektren zur besseren Kenntlichkeit der übrigen Signale abgeschnitten).

Die Signale in den NMR-Spektren der hyperverzweigten PEHO-Alkylimidazolium-Tosylate lassen sich eindeutig zuordnen. Im Tieffeld der ¹H-NMR-Spektren zwischen 9 und 10 ppm ist das Signal des stark entschirmten Protons der Imidazolium-Kationen zu erkennen. Die Tosylat-Anionen verursachen sowohl in den ¹H- als auch in den ¹³C-NMR-Spektren charakteristische scharfe Signale, die sich in ihrer chemischen Verschiebung von den Signalen unterscheiden, die von kovalent gebundenen Tosylatgrupppen herrühren. Die Bestimmung des Substitutionsgrades (DS) erfolgte anhand der ¹H-NMR-Spektren durch

Vergleich des Signals des Imidazolium-Protons im Tieffeld des Spektrums mit den Signalen der Methylgruppen von Tosylat-Anionen und nicht substituierten Tosylatgruppen, welche bei ca. 2.3 ppm (Tosylat-Anion) bzw. 2.4 ppm (kovalent gebundene Tosylatgruppe) erscheinen. Aus dem DS lässt sich dann unter Berücksichtigung des Modifizierungsgrades des eingesetzten PEHO-OTs der Modifizierungsgrad (DM) der PIL berechnen. Dieser gibt den Anteil der ionischen Alkylimidazolium-Tosylat-Funktionen je Wiederholungseinheit des Polymers an (siehe Gleichung 5.1).

$$DS = \frac{3 \cdot H^{14}}{H^4 + H_{CH_3}^{OTS}}$$

$$DM = DS \cdot DM(PEHO - OTs)$$

Gleichung 5.1: Berechnung von DS und DM der PEHO-Alkylimidazolium-Tosylate.

Tabelle 5.1 gibt eine Übersicht über die durchgeführten Umsetzungen von PEHO-OTs-1 mit N-Alkylimidazolen sowie die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Charakterisierung der erhaltenen PILs.

Tabelle 5.1: Umsetzung von PEHO-OTs mit *N*-Alkylimidazolen.

Bezeichnung	N-Alky Alkylrest	limidazol Einwaage ^a [eq]	t [d]	DS (¹H-NMR) [Mod./OTs]	DM (¹H-NMR) [Mod./Wh.]	Ausbeute [%]
PEHO-C ₁ ImOTs-1	CH ₃	8.7	7	0.97	0.92	90
PEHO-C ₁ ImOTs-2	CH_3	8.7	7	0.95	0.90	90
PEHO-C ₄ ImOTs	n-C ₄ H ₉	5.3	8	0.96	0.91	95
PEHO-C ₁₈ ImOTs	n-C ₁₈ H ₃₇	1.7	6	0.87	0.83	72

a) Die Angabe der Äquivalente bezieht sich auf die Tosylatgruppen des eingesetzten PEHO-OTs-1.

Bei allen durchgeführten Polyelektrolytsynthesen wurden die Tosylatgruppen größtenteils durch das eingesetzte Alkylimidazol substituiert. Die Substitutionsgrade sind im Falle der Methyl- und des Butylimidazolium-Polyelektrolyten nahezu quantitativ, woraus sich ein hoher Anteil der ionischen Alkylimidazolium-Tosylat-Gruppen pro Wiederholungseinheit von 0.90-0.92 ergibt. Der bei der Umsetzung von tosyliertem PEHO mit 1-*n*-Octadecylimidazol

erzielte Substitutionsgrad ist etwas geringer. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass das Alkylimidazol in deutlich geringerem Überschuss eingesetzt wurde als bei den Synthesen der Methyl- und Butylimidazolium-funktionalisierten PILs. Die Ursache hierfür liegt darin, dass das 1-*n*-Octadecylimidazol selbst hergestellt und aufwendig gereinigt werden musste, weshalb es sparsamer verwendet wurde als das kommerziell erhältliche Methyl- und Butylimidazol. Mit einem Modifizierungsgrad von 0.83 bestehen die funktionellen Gruppen aber auch beim PEHO-C₁₈ImOTs zum größten Teil aus Alkylimidazolium-Tosylat-Gruppen. Die Ausbeuten sind im Falle von PEHO-C₁ImOTs und PEHO-C₄ImOTs mit 90% bzw. 95% sehr gut. Beim PEHO-Octadecylimidazolium-Tosylat ist die Ausbeute mit 72% geringer, was auf Verluste während der gründlichen Aufreinigung durch Dialyse zurückzuführen ist.

Die hergestellten PEHO-basierten hyperverzweigten PILs wurden weiterhin mittels DSC und TGA charakterisiert. Eine experimentelle Molmassenbestimmung mittels GPC oder VPO erfolgte nicht, da von *Schüler* durchgeführte Untersuchungen^[102] gezeigt hatten, dass beide Methoden im Falle dieser PEHO-Alkylimidazolium-Polyelektrolyte keine aussagekräftigen Ergebnisse liefern. Um dennoch eine Vorstellung von den Molmassen der hyperverzweigten PILs zu bekommen, wurden diese theoretisch berechnet. Dazu wird zur experimentell bestimmten Molmasse des PEHO-OTs-1 (Mittelwert der aus GPC und VPO erhaltenen Werte) die durch die Funktionalisierung zu erwartende Molmassenzunahme addiert. Diese wird durch das Produkt aus Polymerisationsgrad DP (berechnet unter Berücksichtigung des Modifizierungsgrades des PEHO-OTs), Modifizierungsgrad DM der PIL und Molmasse des eingesetzten Alkylimidazols ausgedrückt (siehe Gleichung 5.2).

$$M_n(PEHO-C_nImOTs) = M_n(PEHO-OTs) + DP \cdot DM(PEHO-C_nImOTs) \cdot M(C_nImidazol)$$

mit:
$$DP = \frac{M_n(PEHO - OTs)}{116 \text{ g/mol} + 154 \text{ g/mol} \cdot DM(PEHO - OTs)}$$

Gleichung 5.2: Berechnung der Molmassen der PEHO-Alkylimidazolium-Tosylate.

Tabelle 5.2 fasst die berechneten Molmassen der hyperverzweigten PEHO-Alkylimidazolium-Tosylate sowie die Ergebnisse der Charakterisierung mittels ¹H-NMR, DSC und TGA zusammen.

Tabelle 5.2: Eigenschaften der hyperverzweigten PEHO-Alkylimidazolium-Tosylate.

Bezeichnung	DS (¹H-NMR) [Mod./OTs]	DM (¹H-NMR) [Mod./Wh.]	$\begin{array}{c} M_n \\ (\text{theoret.})^a \\ [\text{g/mol}] \end{array}$	T_g (DSC) $[^{\circ}C]$	T _m (DSC) [°C]	T _d (N ₂) (TGA) [°C]	T _d (O ₂) (TGA) [°C]
PEHO-C ₁ ImOTs-1	0.97	0.92	6500	26	-	n.b.	n.b.
PEHO-C ₁ ImOTs-2	0.95	0.90	6500	34	-	385	n.b.
PEHO-C ₄ ImOTs	0.96	0.91	7200	23	-	365	n.b.
PEHO-C ₁₈ ImOTs	0.87	0.83	10200	-	42	349	341

a) Berechnet anhand der Molmasse des eingesetzten PEHO-OTs.

Die berechneten Molmassen der hyperverzweigten PILs liegen je nach Alkylsubstituent zwischen 6500 g/mol und 10200 g/mol. Die Methylimidazolium-Polyelektrolyte und der Butylimidazolium-Polyelektrolyt sind amorph, die Glasübergänge finden im Bereich der Raumtemperatur statt. Beim PEHO-C₁₈ImOTs hingegen bewirken die langkettigen Octadecylreste eine Kristallisation, der Schmelzpunkt dieser PIL liegt bei 42 °C. Diese Befunde decken sich mit Beobachtungen von Schüler, ebenso wie die hohe thermische Stabilität der PILs. [102,129] TGA-Messungen ergaben für alle PEHO-Alkylimidazolium-Tosylate Zersetzungstemperaturen von über 340 °C. Die im Falle des PEHO-C₁₈ImOTs zusätzlich TGA-Messung vorgenommene an Luft ergab eine ähnlich hohe Zersetzungstemperatur wie unter N2-Atmosphäre, was die hohe Beständigkeit dieser PILs gegen thermooxidativen Abbau belegt.

Die in diesem Kapitel beschriebenen hyperverzweigten PEHO-Alkylimidazolium-Tosylate zählen zu den zentralen Verbindungen der vorliegenden Arbeit. Ein wichtiges Thema stellte die Evaluierung potentieller Anwendungen dieser nanostrukturierten PILs dar, wobei das amphiphile PEHO-C₁₈ImOTs mit seiner ausgeprägten Alkylschale im Vordergrund stand. Die Untersuchungen zum Einsatz der PILs als Nanotransporter, Dispergiermittel und Polymeradditive sind Gegenstand von Kapitel 7.

5.2 Hyperverzweigte PILs mit ungesättigten Alkylsubstituenten

Bislang sind lediglich PEHO-Alkylimidazolium-Polyelektrolyte mit gesättigten Alkylresten bekannt. [102,129,223,224] Dieses Kapitel beschreibt Ansätze zur Darstellung analoger PILs mit einer äußeren Schale aus ungesättigten Allyl- sowie Propargylsubstituenten. Derartige PILs stellen interessante makromolekulare polyionische Bausteine für weitere Funktionalisierungen dar. Die Allylgruppen bieten sich für Modifizierungen via Thiol-En-Reaktionen oder Hydrosilylierung an. Denkbar ist auch die Oxidation zu Epoxiden, welche den Zugang zu einer reichhaltigen Folgechemie eröffnen würden. Mit Propargylgruppen ausgestattete PILs sollten sich zur Umsetzung mit organischen Aziden via Klick-Chemie einsetzen lassen.

Die Versuche zur Darstellung dieser PILs erfolgten in Analogie zur Synthese der PEHO-Alkylimidazolium-Tosylate mit gesättigten Alkylresten durch Umsetzung von tosyliertem PEHO mit dem entsprechend substituierten Imidazol (siehe Kapitel 5.1). Die Imidazol-Derivate wurden im Überschuss von etwa 6 Äquivalenten eingesetzt und fungierten zugleich als Lösungsmittel, die Reaktionstemperatur betrug 120 °C. Die Reaktionszeit der Umsetzung von PEHO-OTs mit *N*-Allylimidazol belief sich auf 7 Tage, die der Umsetzung mit *N*-Propargylimidazol auf 6 Tage. In beiden Reaktionen wurde die Charge PEHO-OTs-1 eingesetzt.

Abbildung 5.4: Umsetzung von PEHO-OTs mit Allylimidazol (oben) und Propargylimidazol (unten).

Die Umsetzung von PEHO-OTs mit Propargylimidazol lieferte nicht das gewünschte PEHO-Propargylimidazolium-Tosylat (PEHO-PaImOTs). Erhalten wurde eine schwarze, unlösliche Substanz, welche nicht weiter charakterisiert wurde. Es ist zu vermuten, dass bei der hohen Reaktionstemperatur eine Umlagerung der Propargylgruppen und anschließende Vernetzung

oder Polymerisation auftraten. Diese Annahme wird durch die Beobachtungen, die bei der auf anderem Wege erfolgreichen Synthese eines PEHO-Propargylimidazolium-Polyelektrolyten gemacht wurden, gestützt (siehe Kapitel 6.3).

Im Gegensatz zur Umsetzung von tosyliertem PEHO mit Propargylimidazol verlief die Reaktion mit Allylimidazol erfolgreich. Das nach Aufreinigung durch Abdestillieren von überschüssigem Reagenz, mehrfache Fällung in Toluol und Trocknen am Hochvakuum erhaltene komplett lösliche Produkt konnte mittels NMR-Spektroskopie als PEHO-Allylimidazolium-Tosylat (PEHO-AllImOTs) identifiziert werden. Abbildung 5.5 zeigt das ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum dieser neuen PIL.

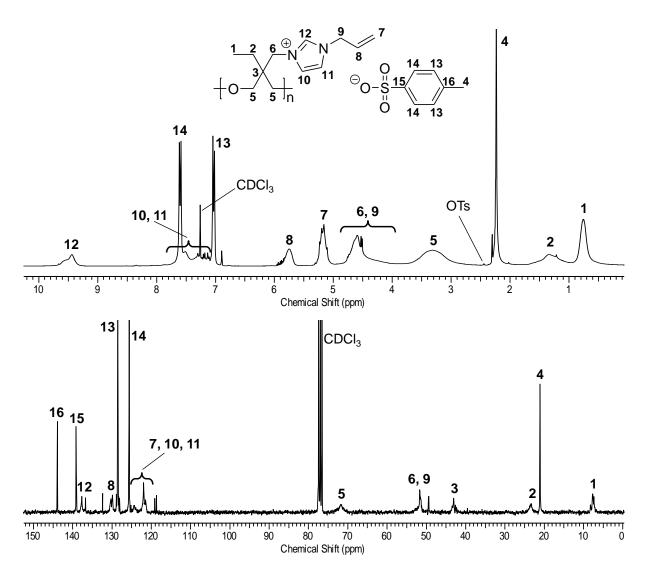


Abbildung 5.5: ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum von PEHO-AllImOTs (enthält Spuren von Toluol mit s bei 2.31 ppm, m bei 7.12 ppm und m bei 7.20 ppm im ¹H-NMR-Spektrum sowie Reste von Allylimidazol mit s bei 6.99 ppm im ¹H-NMR-Spektrum und s bei 49.4 ppm, 118.7 ppm, 119.1 ppm, 132.4 ppm und 136.8 ppm im ¹³C-NMR-Spektrum).

Die Signale im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum von PEHO-AllImOTs lassen sich eindeutig zuordnen. Im ¹H-NMR-Spektrum sind die für die PEHO-Alkylimidazolium-Tosylate charakteristischen Signale der Tosylat-Anionen sowie das im Tieffeld auftretende Signal des stark entschirmten Imidazolium-Protons (H¹²) zu erkennen. Die Allylsubstituenten lassen sich anhand der Signale der olefinischen Protonen identifizieren, die im für Doppelbindungs-Protonen typischen Bereich bei 5.0-5.5 ppm (H⁷) sowie 5.5-6.1 ppm (H⁸) beobachtet werden. Die PEHO-Alkylimidazolium-Tosylate mit gesättigten Alkylresten weisen in diesem Bereich des Spektrums keine Signale auf (siehe Abbildung 5.3). Sowohl im ¹H- als auch im ¹³C-NMR-Spektrum von PEHO-AllImOTs sind – allerdings in geringer Intensität – Signale zu erkennen, die von Allylimidazol herrühren, welches nicht vollständig entfernt werden konnte. Das Vorhandensein nicht substituierter Tosylatgruppen wird durch ein sehr schwaches Signal bei 2.45 ppm im ¹H-NMR-Spektrum angedeutet, welches den Methylprotonen von kovalent mit dem Polymer verknüpften Toslylatgruppen zugeordnet werden kann. Dieses Signal wurde, wie bereits für die PEHO-Alkylimidazolium-Tosylate mit gesättigten Alkylresten beschrieben, zur Berechnung von Substitutionsgrad (DS) und Modifizierungsgrad (DM) der PIL herangezogen (siehe Gleichung 5.3).

$$DS = \frac{3 \cdot H^{12}}{H^4 + H_{CH_3}^{OTS}}$$

$$DM = DS \cdot DM(PEHO - OTs)$$

Gleichung 5.3: Berechnung von DS und DM des PEHO-Allylimidazolium-Tosylats.

Eine experimentelle Molmassenbestimmung erfolgte aus den bereits im Zusammenhang mit den PEHO-Alkylimidazolium-Tosylaten mit gesättigten Alkylresten angeführten Gründen nicht. Zur theoretischen Berechnung der Molmasse wurde analog wie bei diesen PILs vorgegangen (siehe Gleichung 5.2 in Kapitel 5.1). In Tabelle 5.3 sind die Eigenschaften des neuen PEHO-Allylimidazolium-Polyelektrolyten zusammengefasst.

Tabelle 5.3: Eigenschaften des PEHO-Allylimidazolium-Tosylats.

Bezeichnung	Ausbeute [%]	DS (¹H-NMR) [Mod./OTs]	DM (¹H-NMR) [Mod./Wh.]	M_n $(theoret.)^a$ $[g/mol]$
PEHO-AllImOTs	95	0.92	0.87	6900

a) Berechnet anhand der Molmasse des eingesetzten PEHO-OTs.

Das PEHO-AllImOTs wurde in sehr guter Ausbeute von 95% erhalten. Bei der Darstellung konnten 92% der Tosylatgruppen des eingesetzten PEHO-OTs durch Allylimidazol substituiert werden, woraus sich ein sehr hoher Modifizierungsgrad von 0.87 Allylimidazolium-Tosylat-Funktionen je Wiederholungseinheit der PIL ergibt. Damit sind Substitutions- und Modifizierungsgrad des PEHO-AllImOTs vergleichbar mit den Werten der PEHO-Alkylimidazolium-Tosylate mit gesättigten Alkylsubstituenten. Die berechnete Molmasse beträgt 6900 g/mol.

Das neue PEHO-AllImOTs sollte sich aufgrund der ungesättigten Allylgruppen für diverse weitere Funktionalisierungen eignen. Aus Zeitgründen konnte die Modifizierbarkeit dieser PIL mittels beispielsweise Thiol-En- oder Hydrosilylierungsreaktionen im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht werden. Diesbezügliche Untersuchungen stellen aber ein vielversprechendes Themengebiet für weiterführende Arbeiten dar. Besonders interessant erscheint in diesem Zusammenhang die Verwendung des PEHO-AllImOTs als polyionischer Baustein zum Aufbau komplexer makromolekularer Strukturen und kompartimentierter Systeme.

5.3 Hyperverzweigte PILs mit magnetischen Anionen

Die Anionen niedermolekularer ionischer Flüssigkeiten (ILs) und polyionischer Flüssigkeiten (PILs) haben einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften dieser Verbindungen. Dies ist auch bei den hyperverzweigten PEHO-Alkylimidazolium-PILs der Fall. Entsprechend stellt nicht nur die Variation des Alkylsubstituenten am Imidazolium-Kation, sondern auch der Austausch der Tosylat-Anionen der PEHO-Alkylimidazolium-Tosylate ein geeignetes Instrument zur gezielten Einstellung der Eigenschaften dieser PILs dar. [102,129,225] Ein Überblick über wichtige bislang hergestellte PEHO-basierte PILs mit unterschiedlichen Anionen findet sich in der Einleitung dieser Arbeit in Kapitel 1.2.3.

Gegenstand dieses Kapitels ist die Synthese und Charakterisierung eines PEHO-Methylimidazolium-Polyelektrolyten mit paramagnetischen Tetrachloroferrat(III)-Anionen. Analoge niedermolekulare Verbindungen sind erst seit etwa 10 Jahren bekannt und werden aufgrund ihrer magnetischen Eigenschaften als "magnetische ionische Flüssigkeiten" bezeichnet. Der prominenteste Vertreter dieser Klasse magnetischer Fluide ist das 1-Butyl-3methylimidazolium Tetrachloroferrat(III), welches bei Raumtemperatur flüssig ist und von Magneten angezogen wird. [235] Inzwischen kennt man eine ganze Reihe unterschiedlicher ILs, die Eisen-, Cobalt- oder andere Übergangsmetall-basierte paramagnetische Komplexanionen enthalten. [236-238] Auch auf makromolekularer Ebene wurden mittlerweile Polyelektrolyte mit magnetischen Anionen hergestellt. Dabei handelt es sich um PILs mit linearem Polymergerüst, deren polymergebundene Imidazolium- oder Pyrrolidinium-Kationen von chlor- oder bromhaltigen Eisen(III)-Komplexanionen koordiniert werden. [239,240] Die metallhaltigen Anionen eröffnen vielfältige potentielle Anwendungsmöglichkeiten derartiger ILs und PILs. Magnetische ILs wurden erfolgreich als Katalysatoren in der Kreuzkupplung von Aryl-Grignard-Verbindungen mit Alkylhalogeniden, [241] in der Friedel-Crafts-Benzylierung^[242] und in der Dimerisierung von 2,5-Norbornadien^[243] eingesetzt. Xie et al. verwendeten 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrachloroferrat(III) als Komponente zur Herstellung von ionenleitfähigen, paramagnetischen Ionogelen. [244] Magnetische PILs erwiesen sich als vielversprechende Materialien für den Einsatz als optisch transparente Mikrowellenabsorber. [239] Imidazolium- und Pyrrolidinium-basierte lineare PILs mit unterschiedlichen paramagnetischen Anionen konnten zu magnetischen Filmen verarbeitet werden, und entsprechende PIL-Mikrogele wurden als wiederverwendbare Friedel-Crafts-Katalysatoren eingesetzt. [240]

Hyperverzweigte PILs mit magnetischen Anionen sind bislang unbekannt, woraus die Motivation zur Darstellung PEHO-basierter Methylimidazolium-PILs mit paramagnetischen Tetrachloroferrat(III)-Anionen erwuchs. Die Ausstattung von ILs oder PILs mit diesem Komplexanion erfolgt üblicherweise durch Umsetzung der Chlorid-Anionen enthaltenden IL bzw. PIL mit Eisen(III)chlorid. [235,236,238-240,245] Dieser Weg wurde auch hier beschritten. Zunächst mussten die Tosylat-Ionen des PEHO-Methylimidazolium-Tosylats gegen Chlorid-Ionen ausgetauscht werden, anschließend sollten durch Reaktion mit Eisen(III)chlorid die magnetischen Anionen generiert werden (siehe Abbildung 5.6).

$$+O \xrightarrow{\bigoplus_{n} O \text{Ts}} \frac{\text{NaCl}}{+O \xrightarrow{\bigoplus_{n} O \text{Cl}^{\ominus}}} \xrightarrow{\text{FeCl}_{3}} +O \xrightarrow{\bigoplus_{n} \text{[FeCl}_{4}]^{\ominus}}$$

Abbildung 5.6: Syntheseweg zur Darstellung hyperverzweigter PILs mit magnetischen Anionen.

5.3.1 Synthese von PEHO-Methylimidazolium-Chlorid

Durch Variation der Anionen der PEHO-Alkylimidazolium-Polyelektrolyte wurde bislang eine breite Palette hyperverzweigter PILs hergestellt (siehe Kapitel 1.2.3). [102,129,223,225] Deren Synthese erfolgte mittels Anionenaustauschreaktionen durch Umsetzung der PEHO-Alkylimidazolium-Tosylate mit Alkalimetallsalzen des neu einzuführenden Anions. Dabei sind entweder das polymere Austauschprodukt oder das gebildete Alkalimetalltosylat-Salz im verwendeten Lösungsmittel unlöslich. Diese Löslichkeitsunterschiede liefern die Triebkraft der Anionenmetathesereaktion und ermöglichen eine einfache Abtrennung von Polyelektrolyt und Metalltosylat.

Zum Austausch der Tosylat- gegen Chlorid-Ionen ließ sich das Konzept derartiger Fällungsreaktionen aufgrund zu ähnlicher Löslichkeitseigenschaften von mit Tosylat- und Chlorid-Ionen ausgestatteter PIL bzw. von Alkalimetalltosylaten und -chloriden nicht anwenden. Daher musste zur Darstellung des PEHO-Methylimidazolium-Chlorids (PEHO-C₁ImCl) ein anderer Weg beschritten werden. Man stellte konzentrierte wässrige Lösungen des PEHO-Methylimidazolium-Tosylats (Charge PEHO-C₁ImOTs-1) her, füllte diese in Dialyseschläuche, platzierte die Schläuche in gesättigter wässriger NaCl-Lösung und rührte für 4 Tage bei Raumtemperatur. Der Anionenaustausch erfolgte dabei aufgrund des großen Konzentrationsunterschiedes von Chlorid- und Tosylat-Ionen. Die erhaltenen konzentrierten Lösungen des PEHO-C₁ImCl wurden vom Lösungsmittel befreit. Zur Abtrennung von NaCl wurde das Rohprodukt in EtOH aufgenommen und das unlösliche Salz abfiltriert.

Abbildung 5.7: Synthese von PEHO-C₁ImCl durch Dialyse in gesättigter wässriger NaCl-Lösung.

Die nach Trocknen am Hochvakuum erhaltenen Feststoffe wurden mittels ¹H-NMR-Spektroskopie als PEHO-C₁ImCl charakterisiert. Abbildung 5.8 zeigt exemplarisch das ¹H-NMR-Spektrum einer der erhaltenen PILs. Zum Vergleich ist das ¹H-NMR-Spektrum des eingesetzten PEHO-Methylimidazolium-Tosylats (PEHO-C₁ImOTs-1) mit abgebildet.

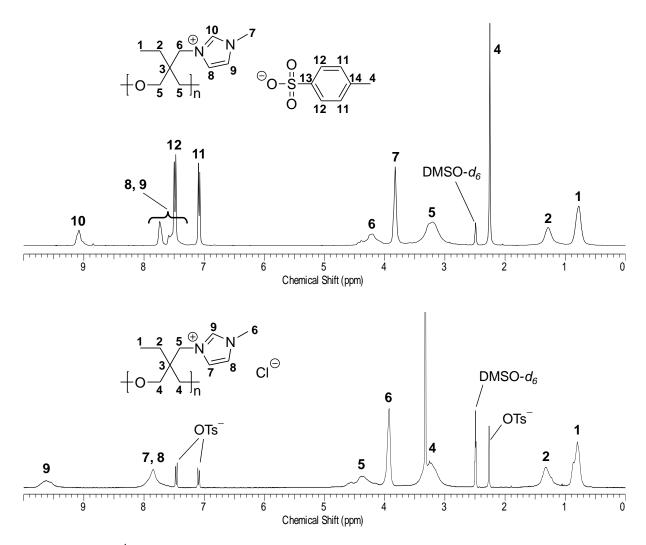


Abbildung 5.8: ¹H-NMR-Spektrum von PEHO-C₁ImOTs-1 (oben) und PEHO-C₁ImCl-1 (unten; enthält Spuren von Wasser mit s bei 3.32 ppm).

Das ¹H-NMR-Spektrum des PEHO-Methylimidazolium-Chlorids zeigt die charakteristischen Signale des Polymergerüsts und der polymergebundenen Methylimidazolium-Kationen. Die Signale der Tosylat-Anionen bei 2.27 ppm, 7.10 ppm und 7.47 ppm sind im Vergleich zum ¹H-NMR-Spektrum des PEHO-C₁ImOTs nur noch in sehr geringer Intensität erkennbar. Dies belegt den erfolgreichen Austausch der Tosylat-Anionen. Die Signale nicht ausgetauschter Tosylat-Anionen lassen sich unter Berücksichtigung des Modifizierungsgrades des eingesetzten PEHO-C₁ImOTs zur Quantifizierung des Anteils an ausgetauschten Tosylat-Ionen sowie zur Berechnung des Modifizierungsgrades (DM) des PEHO-C₁ImCl heranziehen (siehe Gleichung 5.4). Zur Bestimmung des Austauscherfolgs wurde das Signal der aromatischen Tosylat-Protonen bei 7.10 ppm, welches nicht mit anderen Signalen überlagert, verwendet.

Austausch = 1 -
$$\frac{\left(\frac{H_{arom}^{OTs}}{2}\right)}{DM(PEHO-C_1ImOTs) \cdot \left(\frac{H^1}{3}\right)}$$

 $DM = Austausch \cdot DM(PEHO - C_1ImOTs)$

Gleichung 5.4: Berechnung von Austauscherfolg und DM bei PEHO-C₁ImCl.

Zum direkten Nachweis der Chlorid-Anionen wurde eine wässrige Lösung von PEHO-C₁ImCl mit einigen Tropfen wässriger AgNO₃-Lösung versetzt. Dabei wurde die Bildung eines farblosen, voluminösen Niederschlags von AgCl beobachtet, was den erfolgreichen Austausch von Tosylat- gegen Chlorid-Ionen bestätigt. Zur weiteren Charakterisierung des erstmals hergestellten PEHO-C₁ImCl wurden DSC- und TGA-Messungen durchgeführt. Da eine experimentelle Molmassenbestimmung für die PEHO-Alkylimidazolium-Polyelektrolyte bekanntlich nicht möglich ist,^[102] wurde die Molmasse des neuen PEHO-C₁ImCl ausgehend von der Molmasse des zur Synthese eingesetzten PEHO-C₁ImOTs unter Berücksichtigung des Modifizierungsgrades und der unterschiedlichen Molmassen von Tosylat- und Chlorid-Ionen (136 g/mol) berechnet (siehe Gleichung 5.5).

$$M_n(PEHO-C_1ImCl) = M_n(PEHO-C_1ImOTs) - DP \cdot DM(PEHO-C_1ImCl) \cdot 136 \text{ g/mol}$$

mit:

$$DP = \frac{M_n(PEHO-C_1ImOTs)}{116 \text{ g/mol} + 154 \text{ g/mol} \cdot DM(PEHO-OTs) + 82 \text{ g/mol} \cdot DM(PEHO-C_1ImOTs)}$$

Gleichung 5.5: Berechnung der Molmasse von PEHO-C₁ImCl.

Tabelle 5.4 fasst die Ergebnisse der Charakterisierung der erstmals hergestellten hyperverzweigten PILs mit Chlorid-Anionen zusammen.

Tabelle 5.4: Eigenschaften des PEHO-Methylimidazolium-Chlorids.

Bezeichnung	Ausbeute [%]	Austausch ^a (¹H-NMR) [%]	DM (¹H-NMR) [Mod./Wh.]	$\begin{array}{c} M_n \\ (\text{theoret.})^b \\ [\text{g/mol}] \end{array}$		T _d (N ₂) (TGA) [°C]	T _d (O ₂) (TGA) [°C]
PEHO-C ₁ ImCl-1	87	87	0.80	4400	19	n.b.	n.b.
PEHO-C ₁ ImCl-2	94	85	0.78	4500	16	285	290

a) Anteil der ausgetauschten Tosylat-Ionen; b) berechnet anhand der Molmasse des eingesetzten PEHO-C₁ImOTs.

Die Ausbeuten des PEHO-Methylimidazolium-Chlorids sind sehr gut und betragen 87% bzw. 94%. Die Charakterisierung mittels ¹H-NMR-Spektroskopie ergab, dass via Dialyse in wässriger NaCl-Lösung der überwiegende Anteil der Tosylat-Ionen (85% bzw. 87%) des PEHO-C₁ImOTs gegen Chlorid-Ionen ausgetauscht werden konnte. Ein quantitativer Austausch aller Tosylat-Anionen erfolgte jedoch nicht. Eine mögliche Ursache hierfür könnte die hohe PIL-Konzentration in den Dialyseschläuchen sein, die die Diffusion der Ionen behindert. Mit Modifizierungsgraden von 0.78 bzw. 0.80 Methylimidazolium-Chlorid-Funktionen pro Wiederholungseinheit besteht der größte Teil der funktionellen Gruppen der neuen PIL aus den gewünschten IL-Gruppen mit Chlorid-Anionen. Die berechneten Molmassen betragen 4400 g/mol bzw. 4500 g/mol. Die Glasübergangstemperaturen liegen bei 16 °C bzw. 19 °C und unterscheiden sich nur wenig von der des PEHO-C₁ImOTs (26 °C). Ein interessantes Ergebnis lieferte die Charakterisierung der neuen PIL mittels TGA. Der thermische Abbau erfolgt – sowohl unter N₂-Atmosphäre als auch an Luft – im Gegensatz zu den PILs mit Tosylat-Anionen in zwei Stufen und setzt bereits bei deutlich niedrigerer Temperatur von unter 300 °C ein (siehe Abbildung 5.9). Untersuchungen zum thermischen Abbau von Alkylimidazolium-Chlorid-haltigen (P)ILs^[153,246] lassen darauf schließen, dass die Ursache für die erste Abbaustufe eine nukleophile Substitutionsreaktion ist, in der durch Angriff der Chlorid-Anionen an den Methylsubstituenten der Imidazolium-Kationen Methylchlorid und neutrales PEHO-Imidazol gebildet werden. Der nukleophile Angriff von Chlorid an den mit den Imidazoliumringen verknüpften Methylengruppen, der zur Bildung von PEHO-Chlorid und 1-Methylimidazol führen würde, ist zwar ebenfalls denkbar, aufgrund der sterischen Hinderung durch die hier vorliegenden β -Verzweigungen aber nur wenig wahrscheinlich. Zudem stimmt der durch die Abspaltung von Methylchlorid zu erwartende Massenverlust (ca. 17%) gut mit dem in der TGA-Kurve beobachteten Massenverlust bei der ersten Abbaustufe (ca. 19%) überein, und die Temperatur der zweiten Abbaustufe von knapp

über 400 °C passt zu der Zersetzungstemperatur von PEHO-Imidazol (vgl. Abbildung 4.13 in Kapitel 4.3). Die deutlich höhere thermische Stabilität des PEHO-C₁ImOTs im Vergleich zum PEHO-C₁ImCl erklärt sich dadurch, dass Tosylat-Ionen wesentlich schlechtere Nukleophile sind als Chlorid-Ionen. Somit offenbart das PEHO-C₁ImCl den Zusammenhang zwischen thermischer Stabilität und Nukleophilie des Anions bei dieser Familie hyperverzweigter PILs.

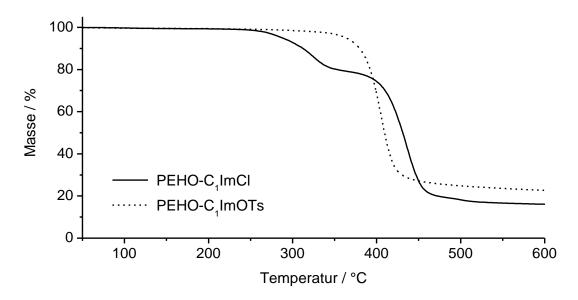


Abbildung 5.9: TGA-Kurven von PEHO-C₁ImCl-2 und PEHO-C₁ImOTs-2 (gemessen unter N₂).

Die erstmals hergestellten PEHO-Polyelektrolyte mit einer Schale aus Methylimidazolium-Chlorid-Gruppen dienten als Edukte zur Darstellung hyperverzweigter PILs mit magnetischen Tetrachloroferrat(III)-Anionen (siehe Kapitel 5.3.2). Die zur Synthese des PEHO-C₁ImCl entwickelte Vorgehensweise der Dialyse in gesättigter wässriger NaCl-Lösung sollte auch mit anderen wasserlöslichen Austauschsalzen als NaCl funktionieren und könnte daher eine universell anwendbare Methode zum Anionenaustausch bei den PEHO-Methylimidazolium-Tosylaten darstellen. Diese Vorgehensweise könnte immer dann interessant sein, wenn ein Anionenaustausch mittels klassischer Fällungsreaktion aufgrund zu ähnlicher Löslichkeitseigenschaften von Edukten und Produkten nicht möglich ist. Voraussetzung für die sinnvolle Anwendbarkeit dieser Methode ist aber, dass das Austauschsalz hinreichend kostengünstig ist, da es in großem Überschuss eingesetzt wird. Für Austauschreaktionen gegen Anionen wie beispielsweise Bromid, Hydrogencarbonat oder Acetat, die erwartungsgemäß nicht oder nur schwierig mittels Fällungsreaktionen durchführbar sind, stellt die Methode der Dialyse in gesättigter Salzlösung eine erfolgversprechende Vorgehensweise dar.

5.3.2 Synthese von PEHO-Methylimidazolium-Tetrachloroferrat(III)

Die Darstellung des hyperverzweigten PEHO-Methylimidazolium-Polyelektrolyten mit Tetrachloroferrat(III)-Anionen (PEHO-C₁ImFeCl₄) erfolgte durch Reaktion von PEHO-C₁ImCl mit wasserfreiem Eisen(III)chlorid. Dazu wurden zwei unterschiedliche Wege beschritten, wobei jeweils eine stöchiometrische Menge an FeCl₃ bezüglich der Chlorid-Anionen der PIL eingesetzt wurde. Das PEHO-C₁ImCl wurde zunächst in wenig EtOH gelöst. Dann wurde entweder eine Lösung von FeCl₃ in Aceton zugegeben, wobei das Produkt in Lösung blieb (Variante I), oder mit einer Lösung von FeCl₃ in EtOH versetzt, wobei das Produkt ausfiel (Variante II). Anschließend wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt.

Abbildung 5.10: Synthese hyperverzweigter PILs mit Tetrachloroferrat(III)-Anionen durch Umsetzung von PEHO-C₁ImCl mit FeCl₃ in Aceton/EtOH (Variante I) oder EtOH (Variante II).

Der nach Variante I hergestellte Polyelektrolyt wurde durch Zugabe von Toluol ausgefällt und durch mehrfaches Waschen mit Toluol gereinigt. Der bei Variante II erhaltene Überstand wurde abdekantiert und das Produkt mehrfach mit EtOH gewaschen. Die zur Aufreinigung verwendeten Lösungsmittel waren spätestens im letzten Reinigungsschritt farblos, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass eventuell nicht umgesetztes FeCl₃, welches bereits in geringen Konzentrationen eine intensive Färbung verursacht, vollständig abgetrennt werden konnte.

Nach dem Trocknen der Produkte am Hochvakuum wurden magnetische Feststoffe erhalten. Obgleich die Charakterisierung mittels ¹H- oder ¹³C-NMR-Spektroskopie keinen Aufschluss über den Erfolg der Reaktion von Chlorid-Ionen mit FeCl₃ geben kann, wurde einmalig ein ¹H-NMR-Spektrum einer der hergestellten Polyelektrolyt-Chargen aufgezeichnet. Das erhaltene hier nicht abgebildete Spektrum zeigte andeutungsweise die Signale des Methylimidazolium-Polykations, allerdings erwartungsgemäß in sehr geringer Intensität und in stark verbreiterter Form, was auf den Magnetismus der Produkte zurückzuführen ist. Den Nachweis, dass die sowohl nach Variante I als auch nach Variante II erhaltenen PILs Tetrachloroferrat(III)-Anionen enthalten, lieferte die Charakterisierung mittels Raman-

Spektroskopie. Abbildung 5.11 zeigt exemplarisch das Raman-Spektrum eines der hergestellten PEHO-C₁ImFeCl₄ Polyelektrolyte. Zum Vergleich ist auch das Raman-Spektrum des eingesetzten PEHO-Methylimidazolium-Chlorids gezeigt.

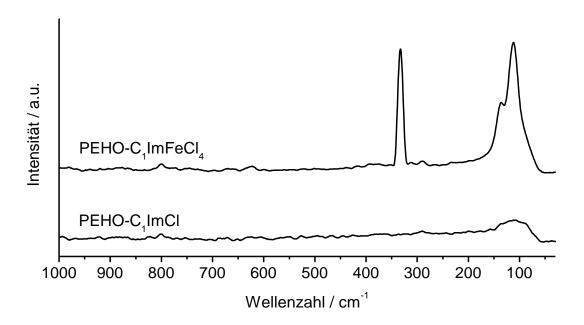


Abbildung 5.11: Raman-Spektrum von PEHO-C₁ImFeCl₄-2 (oben) und von PEHO-C₁ImCl-1 (unten).

Im Raman-Spektrum des PEHO-Methylimidazolium-Tetrachloroferrats(III) treten markante Banden bei 112 cm⁻¹, 136 cm⁻¹ (Schulter) und 333 cm⁻¹ auf, die im Raman-Spektrum des Edukts PEHO-C₁ImCl nicht beobachtet werden. Diese Banden sind charakteristisch für das Tetrachloroferrat(III)-Anion und können in Übereinstimmung mit experimentellen Daten und theoretischen Berechnungen der symmetrischen Fe-Cl-Streckschwingung (333 cm⁻¹) und Fe-Cl-Biegeschwingungen (112 cm⁻¹, 136 cm⁻¹) zugeordnet werden. [245,247,248] Somit belegen die Raman-Spektren die Bildung der FeCl₄-Anionen, eine Aussage über die Vollständigkeit der Reaktion der Chlorid-Ionen des PEHO-C₁ImCl mit FeCl₃ lässt sich anhand der Spektren jedoch nicht treffen.

Tabelle 5.5 gibt eine Übersicht über die hyperverzweigten PILs mit magnetischen Anionen, die durch Umsetzung von PEHO-C₁ImCl mit FeCl₃ erhalten wurden. Die angegebenen prozentualen Ausbeuten wurden unter der Annahme eines vollständigen Umsatzes der Chlorid-Ionen unter Bildung der FeCl₄-Anionen berechnet. Der ebenfalls unter dieser Annahme abgeschätzte Eisengehalt der PILs liegt bei 12 wt.-%.

Tabelle 5.5: Synthese von PEHO-C₁ImFeCl₄ durch Umsetzung von PEHO-C₁ImCl mit FeCl₃.

Bezeichnung	Variante ^a	eingesetzte PEHO-C ₁ ImCl Charge	Einwaage PEHO-C ₁ ImCl [g]	Einwaage FeCl ₃ ^b [g]	Ausbeute ^c [g/%]
PEHO-C ₁ ImFeCl ₄ -1	I	PEHO-C ₁ ImCl-1	0.100	0.056	0.153/98
PEHO-C ₁ ImFeCl ₄ -2	II	PEHO-C ₁ ImCl-1	0.100	0.056	0.150/96
PEHO-C ₁ ImFeCl ₄ -3	II	PEHO-C ₁ ImCl-2	2.50	1.36	3.38/88

a) Zur Darstellung angewandte Methode (siehe Text); b) entspricht jeweils einem Äquivalent $FeCl_3$ bezogen auf die Chlorid-Ionen des $PEHO-C_1ImCl; c$) die prozentualen Ausbeuten beziehen sich auf einen vollständigen Umsatz der Chlorid-Ionen.

Die Ausbeuten an PEHO-C₁ImFeCl₄-1 und PEHO-C₁ImFeCl₄-2, die in kleinen Ansatzgrößen nach Variante I bzw. Variante II hergestellt wurden, entsprechen nahezu der Summe an eingesetztem PEHO-C₁ImCl und FeCl₃. Dies lässt darauf schließen, dass bei beiden Varianten alle oder zumindest nahezu alle Chlorid-Ionen des Polyelektrolyten unter Bildung der FeCl₄-Ionen reagieren. Bei der Darstellung in deutlich größerem Maßstab, die aufgrund der geringeren benötigten Lösungsmittelmenge und der einfacheren Aufreinigung nach Variante II durchgeführt wurde, ist die Ausbeute mit 88% (berechnet unter Annahme eines vollständigen Umsatzes der Chlorid-Ionen) etwas niedriger. Vermutlich liegt die Ursache dafür in Verlusten während der Aufarbeitung. Es kann allerdings auch nicht ausgeschlossen werden, dass die Modifizierung hier weniger vollständig verlief als bei den in kleinerem Maßstab durchgeführten Synthesen.

Da eine experimentelle Molmassenbestimmung bei den PEHO-Alkylimidazolium-Polyelektrolyten mittels GPC oder VPO bekanntlich nicht möglich ist, [102] wurden die Molmassen des neuen PEHO-C₁ImFeCl₄ wie auch im Falle aller anderen in dieser Arbeit beschriebenen hyperverzweigten PILs theoretisch berechnet. Aufgrund der Unkenntnis des exakten Modifizierungsgrades erfolgte die Molmassenberechnung unter der Annahme, dass alle Chlorid-Ionen des eingesetzten PEHO-C₁ImCl zu FeCl₄-Anionen umgesetzt wurden, was in Anbetracht der hohen Ausbeuten zumindest für eine näherungsweise Abschätzung der Molmassen gerechtfertigt erscheint. Der Modifizierungsgrad des PEHO-C₁ImFeCl₄ entspricht damit dem des verwendeten PEHO-C₁ImCl. Die Abschätzung der Molmasse kann folglich unter Verwendung der Molmasse des PEHO-Methylimidazolium-Tosylats, welches zur Synthese des eingesetzten PEHO-C₁ImCl verwendet wurde, und unter Berücksichtigung der

aufgrund der neuen FeCl₄-Anionen zu erwartenden Molmassenänderung vorgenommen werden (siehe Gleichung 5.6). Diese Molmassenänderung ergibt sich dabei aus dem Produkt von Polymerisationsgrad (DP), Modifizierungsgrad (DM) des PEHO-C₁ImCl und der Molmassendifferenz von FeCl₄- und Tosylat-Anion (26 g/mol).

$$M_n(PEHO-C_1ImFeCl_4) = M_n(PEHO-C_1ImOTs) + DP \cdot DM(PEHO-C_1ImCl) \cdot 26 \text{ g/mol}$$

mit:

$$DP = \frac{M_n(PEHO-C_1ImOTs)}{116 \text{ g/mol} + 154 \text{ g/mol} \cdot DM(PEHO-OTs) + 82 \text{ g/mol} \cdot DM(PEHO-C_1ImOTs)}$$

Gleichung 5.6: Berechnung der Molmasse von PEHO-C₁ImFeCl₄.

Außer mittels Raman-Spektroskopie wurden die neuen hyperverzweigten PILs mit Methylimidazolium-Tetrachloroferrat(III)-Schale mittels DSC und TGA untersucht. Tabelle 5.6 fasst die Ergebnisse der Charakterisierung des PEHO-C₁ImFeCl₄ zusammen.

Tabelle 5.6: Eigenschaften	des PEHO-Methy	ylimidazolium-Tet	rachloroferrats(III).

Bezeichnung	DM (theoret.) ^a [Mod./Wh.]	M_n (theoret.) ^b [g/mol]	T _g (DSC) [°C]	$T_d (N_2)$ (TGA) [°C]	$T_d (O_2)$ (TGA) [°C]	magnetisch ^c
PEHO-C ₁ ImFeCl ₄ -1	0.80	6900	n.b.	n.b.	n.b.	+
PEHO-C ₁ ImFeCl ₄ -2	0.80	6900	45	293	n.b.	+
PEHO-C ₁ ImFeCl ₄ -3	0.78	6900	40	n.b.	291	+

a) Modifizierungsgrad unter Annahme von 100% Umsatz der Chlorid-Ionen zu $FeCl_4$ -Ionen, entspricht dem DM des eingesetzten PEHO- C_1 ImCl; b) berechnet anhand der Molmasse des ursprünglich eingesetzten PEHO- C_1 ImOTs (siehe Text);

Die theoretisch berechneten Molmassen des neuen PEHO-C₁ImFeCl₄ betragen 6900 g/mol. Die Analyse mittels DSC ergab, dass die PILs erwartungsgemäß amorph vorliegen. Die Glasübergangstemperaturen sind mit 40-45 °C deutlich höher als bei den mit Tosylat- oder Chlorid-Anionen ausgestatteten PEHO-Methylimidazolium-PILs. Die Zersetzungstemperatur

c) Reaktion der reinen PIL auf einen Permanentmagneten; alle PIL-Chargen wurden vom Magneten angezogen.

liegt sowohl unter N_2 -Atmosphäre als auch an Luft bei ungefähr 290 °C und ähnelt der des PEHO-Methylimidazolium-Chlorids. Vermutlich erfolgt unter zu starker thermischer Belastung in Umkehrung der Bildungsreaktion eine Dissoziation der FeCl₄-Ionen in FeCl₃ und Chlorid-Ionen, welche dann mit dem Polykation unter Bildung von PEHO-Imidazol und Methylchlorid reagieren (siehe Kapitel 5.3.1).

Die Überprüfung des Magnetismus ergab, dass sich das PEHO-C₁ImFeCl₄ magnetisch verhält und beim Annähern eines Permanentmagneten von diesem angezogen wird. Am besten veranschaulichen lässt sich das magnetische Verhalten der PIL, wenn – wie in der Literatur für die IL 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetraisothiocyanatocobaltat(II) beschrieben^[249] – das PEHO-C₁ImFeCl₄ in Acetonitril gelöst und mit Cyclohexan überschichtet wird. Beim Annähern eines Magneten erkennt man, wie die PIL-haltige Phase vom Magneten angezogen wird (siehe Abbildung 5.12). Der Effekt ist allerdings nicht sonderlich stark ausgeprägt, was auf den eher geringen Eisengehalt der PILs von lediglich 12 wt.-% zurückzuführen ist.

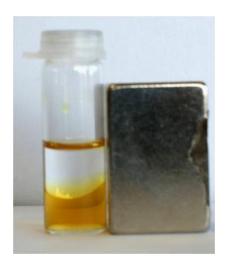


Abbildung 5.12: Reaktion einer Lösung von PEHO-C₁ImFeCl₄-1 in Acetonitril (50 mg/ml), überschichtet mit Cyclohexan, auf einen Permanentmagneten.

Das im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierte PEHO-Methylimidazolium-Tetrachloroferrat(III) ist die erste PEHO-Alkylimidazolium-PIL mit übergangsmetallhaltigen Gegenionen und stellt sogar die erste hyperverzweigte PIL dar, die mit magnetischen Anionen ausgestattet ist. Ziel weiterführender Arbeiten sollte neben der Bestimmung von Eisengehalt und magnetischem Moment die Untersuchung potentieller Anwendungen dieser neuen PIL sein, beispielsweise in der Katalyse oder als Additiv. *Simon Bodendorfer*, dem das PEHO-C₁ImFeCl₄-3 zur Verfügung gestellt wurde, untersuchte in seiner Diplomarbeit den Einsatz

dieser PIL als Additiv für eine analoge niedermolekulare magnetische IL. [250] Er stellte fest, dass die PIL bereits in sehr geringen Konzentrationen einen interessanten Einfluss auf die Eigenschaften der IL ausübt. Rheologische Untersuchungen ergaben, dass sich die Mischungen zwischen -40 °C und -10 °C wie ein idealer Festkörper verhalten, während außerhalb dieses Temperaturbereichs viskoelastisches Verhalten vorliegt. DSC-Messungen und lichtmikroskopische Untersuchungen zeigten das Auftreten von Phasenumwandlungen bei -40 °C und -10 °C an. Bei den reinen Komponenten wurden derartige Effekte nicht gefunden. Vermutlich lassen sich die beobachteten Vorgänge auf Kristallisations- und Schmelzprozesse in diesem speziellen IL-PIL-System zurückführen, eine eindeutige Erklärung für dieses Phänomen konnte bislang jedoch nicht gefunden werden.

5.4 Synthese von PEHO-Benzolsulfonat-Polyanionen

Bei den bisher in Kapitel 5 beschriebenen Polyelektrolyten auf Basis von hyperverzweigtem PEHO handelt es sich um polykationische Makromoleküle. Dieses Kapitel befasst sich mit der Synthese von PEHO-Polyanionen. Bislang sind lediglich zwei Derivate des PEHO literaturbekannt, bei denen anionische Gruppen kovalent mit dem hyperverzweigten Polyoxetan-Kern verknüpft sind. *Gode et al.* berichten über die Herstellung von mit Natriumsulfonat-Gruppen dekoriertem PEHO und den Einsatz der konjugierten Polysäure als Komponente in protonenleitenden Membranen. ^[251] Eine andere Veröffentlichung beschreibt mit Carbonsäuregruppen ausgestattetes PEHO, welches im alkalischen Milieu als Polyanion vorliegt und pH-abhängige Selbstorganisation zeigt. ^[252]

Gegenstand dieses Kapitels ist die Darstellung und Charakterisierung von PEHO-Natriumbenzolsulfonat (PEHO-OPhSO₃Na). Die funktionellen Gruppen dieses Polyanions bestehen aus kovalent an das Polymergerüst gebundenen, schwach koordinierenden Benzolsulfonat-Anionen sowie Natrium-Gegenionen. Dieser Polyelektrolyt ist prinzipiell interessant hinsichtlich des Einsatzes als Additiv für Elektrolytmischungen, als Komponente in Elektrolytmembranen oder zur Herstellung von Polyelektrolytkomplexen. Die Synthese des PEHO-Benzolsulfonats erfolgte durch Umsetzung von tosyliertem PEHO mit 4-Hydroxybenzolsulfonsäure-Dinatriumsalz Dihydrat, wobei die Tosylatgruppen durch die Oxybenzolsulfonat-Gruppen unter Bildung von Ether-Bindungen substituiert werden. Die Reaktion wurde im Lösungsmittel DMSO mit einem 1.5fachen Überschuss des Nukleophils bei einer Temperatur von 110 °C durchgeführt. Als Edukt diente das PEHO-OTs-1.

Abbildung 5.13: Synthese von PEHO-Benzolsulfonat-Polyanionen.

Die Aufreinigung erfolgte durch Fällung in Aceton und anschließende Dialyse in Wasser. Nach intensivem Trocknen zunächst mittels Gefriertrocknung und danach bei 100 °C am Hochvakuum wurde ein wasserlöslicher Feststoff erhalten. Dieser konnte mittels ¹H-NMR-

Spektroskopie als PEHO-Natriumbenzolsulfonat (PEHO-OPhSO₃Na) charakterisiert werden. Abbildung 5.14 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum des PEHO-Polyanions.

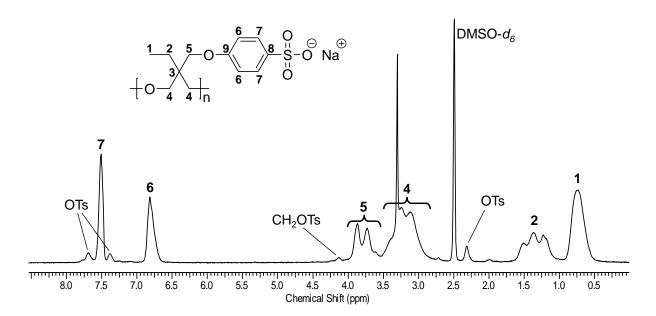


Abbildung 5.14: ¹H-NMR-Spektrum des PEHO-Natriumbenzolsulfonat-Polyelektrolyten (enthält Spuren von Wasser mit s bei 3.30 ppm).

Die Signale im ¹H-NMR-Spektrum lassen sich eindeutig dem PEHO-Benzolsulfonat-Polyanion zuordnen. Außer Spuren von Wasser, welches vermutlich aus dem hygroskopischen DMSO- d_6 stammt, sind keine niedermolekularen Verunreinigungen enthalten. Im Tieffeld des Spektrums sind deutlich die intensiven Signale der aromatischen Protonen der anionischen Benzolsulfonat-Gruppen bei 6.6-7.0 ppm (H⁶) und 7.4-7.7 ppm (H⁷) zu erkennen. Die Signale der Tosylatprotonen sind nahezu komplett verschwunden, was auf einen hohen Substitutionsgrad (DS) hindeutet. Dieser lässt sich durch Vergleich des Signals der Methylprotonen nicht substituierter Tosylatgruppen bei 2.32 ppm mit dem Signal der Methylprotonen des Polymergerüsts (H¹) quantifizieren. Durch Multiplikation mit dem Modifizierungsgrad (DM) des eingesetzten PEHO-OTs erhält man den DM des Polyelektrolyten, der den Anteil der ionischen Gruppen an allen funktionellen Gruppen des PEHO-OPhSO₃Na angibt (siehe Gleichung 5.7).

$$DS = 1 - \frac{H_{CH_3}^{OTs}}{DM(PEHO - OTs) \cdot H^1}$$

$$DM = DS \cdot DM(PEHO - OTs)$$

Gleichung 5.7: Berechnung von DS und DM des PEHO-Natriumbenzolsulfonat-Polyelektrolyten.

Die Molmasse des neuen PEHO-Benzolsulfonats wurde nicht experimentell untersucht, sondern anhand des DM und der experimentell bestimmten Molmasse des eingesetzten PEHO-OTs gemäß Gleichung 5.8 berechnet. Das Produkt aus Polymerisationsgrad (DP), der unter Berücksichtigung des DM des PEHO-OTs erhalten wird, dem DM des PEHO-benzolsulfonats und der Molmassendifferenz zwischen neuer Polyelektrolyt-Funktion und Tosylatgruppe (24 g/mol) gibt den aufgrund der Funktionalisierung zu erwartetenden Molmassenzuwachs an.

$$M_n(PEHO-OPhSO_3Na) = M_n(PEHO-OTs) + DP \cdot DM(PEHO-OPhSO_3Na) \cdot 24 g/mol$$

mit:
$$DP = \frac{M_n(PEHO - OTs)}{116 \text{ g/mol} + 154 \text{ g/mol} \cdot DM(PEHO - OTs)}$$

Gleichung 5.8: Berechnung der Molmasse des PEHO-Natriumbenzolsulfonat-Polyelektrolyten.

Zur weiteren Charakterisierung wurde das PEHO-Natriumbenzolsulfonat mittels DSC und TGA untersucht. In der DSC-Kurve konnte im Temperaturbereich von -60 °C bis 200 °C weder ein Glasübergang noch ein Schmelzpunkt identifiziert werden. Die sowohl unter N₂-Atmosphäre als auch an Luft aufgezeichneten TGA-Thermogramme zeigten bis 220 °C keinen signifikanten Massenverlust (siehe Abbildung 5.15). Das lässt darauf schließen, dass der Polyelektrolyt im Gegensatz zum bei der Synthese eingesetzten 4-Hydroxybenzolsulfonsäure-Dinatriumsalz kein Wasser enthält. Dieses Reagenz wurde durch Deprotonierung von Natrium-4-Hydroxybenzolsulfonat selbst hergestellt, und in der TGA-Kurve des Reagenzes wurde bis zu einer Temperatur von 170 °C ein Massenverlust von 14% beobachtet, was dem Verlust von zwei Äquivalenten Kristallwasser entspricht. Die Elementaranalyse bestätigte, dass das 4-Hydroxybenzolsulfonsäure-Dinatriumsalz als Dihydrat vorliegt. Tabelle 5.7 fasst die Eigenschaften des neuen PEHO-OPhSO₃Na zusammen.

Tabelle 5.7: Eigenschaften des PEHO-Natriumbenzolsulfonats.

Bezeichnung	Ausbeute [%]	DS (¹H-NMR) [Mod./OTs]	DM (¹H-NMR) [Mod./Wh.]	$\begin{aligned} M_n \\ (theoret.)^a \\ [g/mol] \end{aligned}$	$T_g \\ (DSC) \\ [^{\circ}C]$	$T_{d} (N_{2})$ (TGA) $[^{\circ}C]$	T _d (O ₂) (TGA) [°C]
PEHO- OPhSO ₃ Na	50	0.91	0.86	5400	-	258	256

a) Berechnet anhand der Molmasse des eingesetzten PEHO-OTs.

Der PEHO-Benzolsulfonat-Polyelektrolyt wurde in mäßiger Ausbeute von lediglich 50% erhalten. Dies ist vermutlich auf Verluste während der Aufreinigung durch Dialyse zurückzuführen. Der Substitutionsgrad ist sehr hoch. Bei der Umsetzung von PEHO-OTs mit 4-Hydroxybenzolsulfonsäure-Dinatriumsalz konnten 91% der Tosylatgruppen substituiert werden, weshalb die ionischen Gruppen mit 86% den Großteil der funktionellen Gruppen des Polyelektrolyten ausmachen. Die berechnete Molmasse beträgt 5400 g/mol, ein Glasübergang oder Schmelzpunkt konnte nicht festgestellt werden. Die thermische Stabilität des neuen PEHO-Polyanions ist deutlich geringer als die der PEHO-Alkylimidazolium-Polykationen, die thermische Zersetzung beginnt sowohl unter N₂-Atmosphäre als auch an Luft bereits bei etwa 260 °C (siehe Abbildung 5.15).

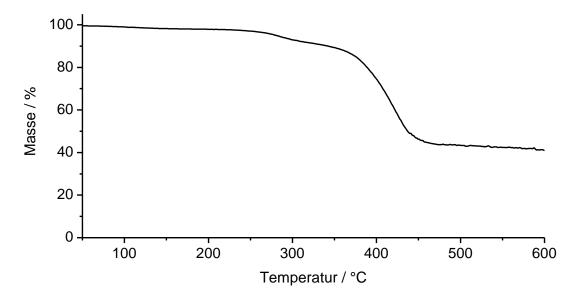


Abbildung 5.15: TGA-Kurve von PEHO-OPhSO₃Na (gemessen unter N₂).

Der Massenverlust bei der bei etwa 260 °C beginnenden Zersetzung ist mit knapp 10 wt.-% gering, und das PEHO-OPhSO₃Na zeigt eine zweite, ausgeprägtere Abbaustufe bei etwa 380 °C. Es ist daher nicht auszuschließen, dass der Abbau bei 260 °C nicht mit den Oxybenzolsulfonat-Gruppen zusammenhängt und dass sich diese ionischen Polyelektrolyt-Funktionen erst bei der zweiten Abbaustufe zersetzen. Der bei 260 °C beobachtete Abbau könnte auch auf die Zersetzung restlicher Tosylat-funktionalisierter Polymereinheiten zurückzuführen sein, die bei ungefähr dieser Temperatur abbauen. Die Untersuchung des PEHO-OTs mittels TGA hatte eine Zersetzungstemperatur von rund 240 °C ergeben (siehe Kapitel 4.1).

Die erstmals hergestellten PEHO-Polyanionen erscheinen äußerst interessant für verschiedene Anwendungen. Durch Austausch der Natrium- gegen Lithium-Ionen oder durch Protonierung sollten Materialien erhalten werden, die möglicherweise als Lithium-Ionenleiter bzw. Protonenleiter eingesetzt werden könnten. Interessant wäre auch der Kationenaustausch gegen quartäre Ammoniumverbindungen mit langen Alkylketten, was eine Hydrophobierung des wasserlöslichen PEHO-Natriumbenzolsulfonats zur Folge haben sollte. Denkbar ist auch die Verwendung der neuen PEHO-Polyanionen zur Herstellung von nanostrukturierten Polyelektrolytkomplexen. Vorversuche ergaben, dass sich beim Mischen wässriger Lösungen des PEHO-Natriumbenzolsulfonats und des PEHO-Methylimidazolium-Tosylats aufgrund von Polyanion-Polykation-Wechselwirkungen unlösliche Komplexe bilden. Bei Verwendung eines Überschusses einer der Komponenten ließen sich diese Komplexe wieder in Lösung bringen. Somit stellt das neue PEHO-Natriumbenzolsulfonat einen vielversprechenden Ausgangspunkt für weiterführende Forschung dar, welche aus Zeitgründen allerdings nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit war.

5.5 Kurzzusammenfassung

Durch Alkylierung von *N*-Alkylimidazolen mit tosyliertem PEHO wurden die bereits von *Schüler*^[102,129] beschriebenen PEHO-Alkylimidazolium-Tosylate mit Methyl- (PEHO-C₁ImOTs), *n*-Butyl- (PEHO-C₄ImOTs) und *n*-Octadecylsubstituent (PEHO-C₁₈ImOTs) hergestellt und in guten Ausbeuten isoliert. In allen Fällen konnten die Tosylatgruppen des eingesetzten PEHO-OTs größtenteils substituiert werden, weshalb die ionischen Alkylimidazolium-Tosylat-Funktionen mit 83-92% den größten Anteil an den funktionallen Gruppen der hyperverzweigten PILs ausmachen. DSC-Messungen ergaben, dass die Methylund Butylimidazolium-Polyelektrolyte amorph sind und Glasübergänge im Bereich der Raumtemperatur zeigen, wohingegen das PEHO-C₁₈ImOTs bei 42 °C schmilzt. Diese Befunde decken sich mit Beobachtungen von *Schüler*. [102,129] Die Untersuchungen mittels TGA zeigten, dass die hyperverzweigten PILs nicht nur unter N₂-Atmosphäre, sondern auch an Luft ausgesprochen stabil sind, die Zersetzungstemperaturen liegen deutlich über 300 °C. Die Evaluierung potentieller Anwendungen dieser PILs, insbesondere des amphiphilen PEHO-C₁₈ImOTs, war ein zentrales Thema der vorliegenden Arbeit. Die Ergebnisse hierzu befinden sich in Kapitel 7.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals versucht, das Synthesekonzept der Umsetzung von PEHO-OTs mit Alkylimidazolen zur Darstellung hyperverzweigter PILs mit ungesättigten Alkylresten anzuwenden. Dabei kamen *N*-Allyl- sowie *N*-Propargylimidazol zum Einsatz. Bei der Reaktion von tosyliertem PEHO mit Propargylimidazol konnte das gewünschte Produkt nicht erhalten werden, vermutlich aufgrund von bei der hohen Reaktionstemperatur von 120 °C auftretender Vernetzung. Die Darstellung des PEHO-Allylimidazolium-Tosylats (PEHO-AllImOTs) hingegen verlief erfolgreich, der Polyelektrolyt konnte in sehr guter Ausbeute und mit hohem Modifizierungsgrad von 0.87 Allylimidazolium-Tosylat-Funktionen pro Wiederholungseinheit erhalten werden. Das neue PEHO-AllImOTs repräsentiert aufgrund seiner ungesättigten Allylgruppen einen interessanten polyionischen Baustein, der diverse Möglichkeiten für weitere Modifizierungen bietet, beispielsweise mittels Thiol-En- oder Hydrosilylierungsreaktionen.

Das PEHO-Methylimidazolium-Tosylat wurde als Edukt zur Synthese einer neuen hyperverzweigten PIL mit magnetischen Anionen eingesetzt. Durch Dialyse in gesättigter wässriger NaCl-Lösung wurden die Tosylat-Anionen zunächst durch Chlorid-Anionen ersetzt. Dabei ließen sich mindestens 85% und damit der überwiegende Anteil der Tosylat-Anionen austauschen, und die erzielten Ausbeuten waren sehr gut. Folglich könnte diese neu

entwickelte Methode der Dialyse in gesättigter Salzlösung ein vielversprechendes Verfahren zum Anionenaustausch bei den PEHO-Methylimidazolium-Tosylaten auch gegen andere Anionen als Chlorid darstellen, welches immer dann angewandt werden könnte, wenn klassische Fällungsreaktionen scheitern. Das neue PEHO-Methylimidazolium-Chlorid (PEHO-C₁ImCl) zeigt ähnliche Glasübergangstemperaturen wie die analogen PILs mit Tosylat-Anionen, die thermische Stabilität ist mit Zersetzungstemperaturen von rund 290 °C jedoch deutlich geringer. Durch Umsetzung des PEHO-C₁ImCl mit FeCl₃ wurden PEHO-Methylimidazolium-Polyelektrolyte mit Tetrachloroferrat(III)-Anionen (PEHO-C₁ImFeCl₄) hergestellt. Die in sehr guten Ausbeuten erhaltenen Produkte erwiesen sich als magnetisch. Die Existenz der FeCl₄-Anionen konnte mittels Raman-Spektroskopie nachgewiesen werden, und die Ausbeuten lassen auf eine quantitative oder zumindest nahezu quantitative Umsetzung schließen. Die magnetischen PILs zeigen Glasübergangstemperaturen von 40-45 °C, die Zersetzungstemperaturen ähneln denen des PEHO-C₁ImCl. Das neue PEHO-C₁ImFeCl₄ ist nicht nur der erste PEHO-Alkylimidazolium-Polyelektrolyt mit übergangsmetallhaltigen Gegenionen, sondern auch die erste hyperverzweigte PIL mit magnetischen Anionen überhaupt, mit vielversprechenden Anwendungsmöglichkeiten als Additiv oder im Bereich der Katalyse.

Durch Reaktion von PEHO-OTs mit 4-Hydroxybenzolsulfonsäure-Dinatriumsalz Dihydrat gelang die Darstellung von mit Natriumbenzolsulfonat-Gruppen dekoriertem PEHO (PEHO-OPhSO₃Na). Bei diesem neuen PEHO-Derivat handelt es sich im Gegensatz zu den PEHO-Alkylimidazolium-Polyelektrolyten um ein Polyanion. Die Ausbeute war aufgrund von Verlusten während der Aufreinigung durch Dialyse mit 50% mäßig, allerdings konnte ein hoher Modifizierungsgrad von 0.86 Benzolsulfonat-Gruppen je Wiederholungseinheit erzielt werden. Die Zersetzungstemperatur des PEHO-OPhSO₃Na beträgt ca. 260 °C. Ein Glasübergang oder Schmelzpunkt konnte mittels DSC nicht detektiert werden. Das erstmals hergestellte PEHO-Polyanion könnte ein interessanter Kandidat für verschiedene Anwendungen sein, beispielsweise als Ionenleiter, Additiv für Elektrolyte oder zur Herstellung von Polyelektrolytkomplexen.

6 Synthese neuer polyionischer Materialien unter Verwendung von PEHO-Imidazol

Der von *Schüler* entwickelte Weg zur Synthese der polyionischen PEHO-Alkylimidazolium-Tosylate verläuft über die Alkylierung von *N*-substituierten Imidazolen mit tosyliertem PEHO (siehe Kapitel 1.2.3). [102,129] Je nach eingesetztem Imidazolderivat können so hyperverzweigte PILs mit einer äußeren Schale aus gesättigten Alkyresten variabler Länge, [102,129,223,224] semifluorierten Alkylketten, [223,224] Polyisobutylen [228] und, wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt, ungesättigten Allylresten hergestellt werden. Die Gegenionen der erhaltenen PILs sind Tosylat-Ionen, die allerdings nachträglich ausgetauscht werden können. [102,129,223,225] Dieses Synthesekonzept wurde auch im Rahmen dieser Arbeit zur Herstellung verschiedener nanostrukturierter PEHO-Alkylimidazolium-PILs angewandt (siehe Kapitel 5).

Obgleich nach diesem Konzept hyperverzweigte PILs mit vielfältigen Kombinationen aus Alkylsubstituenten und Anionen zugänglich sind, beinhaltet es diverse Einschränkungen. So sind bei der Umsetzung von PEHO-OTs mit den Imidazolderivaten hohe Temperaturen von mindestens 120 °C und lange Reaktionszeiten von mindestens 5 Tagen notwendig, [102] obwohl die Tosylatgruppen hervorragende Abgangsgruppen darstellen. Die Ursache für diese drastischen Bedingungen liegt darin, dass das Polymer in β -Stellung zur funktionellen Gruppe ein tertiäres C-Atom enthält. Die β -Verzweigungen tragen zwar zur chemischen Robustheit der PILs bei, vermindern aber gleichzeitig auch die Reaktionsgeschwindigkeit bei der PIL-Synthese via nukleophile Substitution der Tosylatgruppen durch das N-Alkylimidazol. Dies zeigt sich auch darin, dass PEHO-Derivate, die mit schlechteren Abgangsgruppen ausgestattet sind als das PEHO-OTs, unter vergleichbaren Bedingungen nicht oder nur in geringerem Umfang mit N-Alkylimidazolen reagieren. [102] Als problematisch erweisen sich die harschen Reaktionsbedingungen dann, wenn man PILs mit funktionellen Resten herstellen möchte, die diesen Bedingungen nicht standhalten. Ein Beispiel stellt der gescheiterte Versuch zur Synthese des PEHO-Propargylimidazolium-Tosylats dar (Kapitel 5.2). Zu berücksichtigen ist außerdem, dass viele N-substituierte Imidazolderivate nicht kommerziell erhältlich sind und teils aufwendig hergestellt werden müssen. Ein weiterer Nachteil des Synthesekonzepts besteht darin, dass zwangsläufig zunächst immer PILs mit Tosylat-Anionen erhalten werden, deren Austausch sich als schwierig erweisen kann. Mehrere denkbare PEHO-basierte PILs schließlich sind nach dieser herkömmlichen Route nur umständlich oder gar nicht darstellbar.

Das in Kapitel 4.3 vorgestellte PEHO-Imidazol (PEHO-Im) repräsentiert das ungeladene Analogon zu den PEHO-Alkylimidazolium-PILs. Mit den neutralen Imidazolringen verfügt es im Gegensatz zum PEHO-OTs über nukleophile Gruppen, durch deren Umsetzung mit entsprechenden Elektrophilen ebenfalls hyperverzweigte PILs mit Imidazolium-Kationen und niedermolekularen Anionen erhalten werden sollten. Dabei verspricht dieser Weg der PIL-Synthese den Zugang zu polyionischen Verbindungen, die nach dem herkömmlichen Konzept nicht hergestellt werden können, wodurch die Produktpalette der PEHO-basierten Imidazolium-PILs enorm erweitert werden könnte. Durch Umsetzung mit Protonensäuren beispielsweise sollten hyperverzweigte protische PILs erhalten werden. Die Reaktion mit Alkylierungsmitteln sollte zu PEHO-Alkylimidazolium-Polyelektrolyten führen, wobei sich gleichzeitig sowohl Alkylrest als auch Anion über die Wahl des Elektrophils variieren lassen. Die Verwendung multifunktioneller Alkylierungsmittel sollte die Bildung kovalenter polyionischer Netzwerke bewirken. Da zur Alkylierung von PEHO-Im aufgrund der geringen sterischen Hinderung vermutlich vergleichsweise milde Reaktionsbedingungen ausreichen, könnten auch PILs mit empfindlichen funktionellen Substituenten herstellbar sein. In Abbildung 6.1 sind die PIL-Synthese durch Umsetzung von tosyliertem PEHO mit Imidazolderivaten und die potentiellen Möglichkeiten zur Darstellung neuer polyionischer Materialien unter Verwendung von PEHO-Im gegenübergestellt.

Abbildung 6.1: Herkömmliche Route zur Darstellung hyperverzweigter PILs (oben) und potentielle Möglichkeiten zur Synthese neuer polyionischer Verbindungen ausgehend von PEHO-Im (unten).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, inwieweit sich das PEHO-Imidazol tatsächlich zur Darstellung polyionischer Verbindungen auf Basis von PEHO einsetzen lässt, die nach dem konventionellen Konzept durch Umsetzung von PEHO-OTs mit Imidazolderivaten sowie Anionenaustausch nicht zugänglich sind. Zunächst sollte in einer Modellreaktion überprüft werden, ob sich das PEHO-Im grundsätzlich zur Darstellung hyperverzweigter PEHO-Polyelektrolyte via Alkylierungsreaktionen einsetzen lässt. Anhand der Umsetzung von PEHO-Im mit p-Toluolsulfonsäure sollte untersucht werden, ob durch Reaktion mit Protonensäuren hyperverzweigte protische PILs erhalten werden können. Ein weiteres Ziel der Arbeit bestand in der Synthese von PEHO-Polyelektrolyten mit funktionellen Propargylresten durch Alkylierung von PEHO-Im mit Propargylbromid. Abschließend wurden noch Versuche zur Herstellung polyionischer Netzwerke und Gele unternommen. Dazu wurde PEHO-Im mit den difunktionellen Alkylierungsmitteln 1,6-Dibromhexan sowie α, ω -Polyethylenglykol-Ditosylat umgesetzt. Abbildung 6.2 gibt eine schematische Übersicht über die in diesem Kapitel vorgestellten polymeranalogen Reaktionen von PEHO-Im mit verschiedenen Elektrophilen.

Abbildung 6.2: Syntheseschema zur Darstellung verschiedener polyionischer Verbindungen durch Umsetzung von PEHO-Im mit Elektrophilen.

6.1 Alkylierung von PEHO-Imidazol mit Methyltosylat

Gegenstand dieses Kapitels ist die Alkylierung von hyperverzweigtem PEHO-Im mit Methyltosylat, die zur Bildung des PEHO-Methylimidazolium-Tosylats (PEHO-C₁ImOTs) führen sollte. Dieses kann natürlich, wie alle anderen PEHO-Alkylimidazolium-Polyelektrolyte mit Tosylat-Gegenionen, einfacher und ohne den Umweg über das PEHO-Im direkt aus PEHO-OTs und dem *N*-Alkylimidazol hergestellt werden. Die Umsetzung von PEHO-Im mit Methyltosylat hat daher lediglich den Charakter einer Modellreaktion, die Aufschluss darüber geben sollte, ob sich das PEHO-Im grundsätzlich zur Darstellung hyperverzweigter PILs via Alkylierung einsetzen lässt. Die Wahl des Alkylierungsmittels fiel deshalb auf das Methyltosylat, weil das zu erwartende Produkt PEHO-C₁ImOTs bereits aus der Reaktion von PEHO-OTs mit *N*-Methylimidazol bekannt und ausführlich charakterisiert ist, was einen Vergleich der nach den beiden Methoden erhaltenen Produkte ermöglicht.

Die Umsetzung von PEHO-Im mit Methyltosylat erfolgte im Lösungsmittel EtOH unter dreistündigem Erhitzen am Rückfluss. Als Edukt wurde die Charge PEHO-Im-1 verwendet, das Methyltosylat wurde im Überschuss von 2 Äquivalenten bezüglich der Imidazolgruppen des Polymers eingesetzt.

Abbildung 6.3: Synthese von PEHO-C₁ImOTs durch Umsetzung von PEHO-Im mit Methyltosylat.

Der durch wiederholte Fällung in Toluol gereinigte und nach Trocknen am Hochvakuum erhaltene Feststoff wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie eindeutig als PEHO-Methylimidazolium-Tosylat identifiziert (PEHO-C₁ImOTs-3; die laufende Nummer in der Probenbezeichnung dient zur Unterscheidung von den beiden aus PEHO-OTs und *N*-Methylimidazol hergestellten PEHO-Methylimidazolium-Tosylaten). Abbildung 6.4 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von PEHO-C₁ImOTs-3.

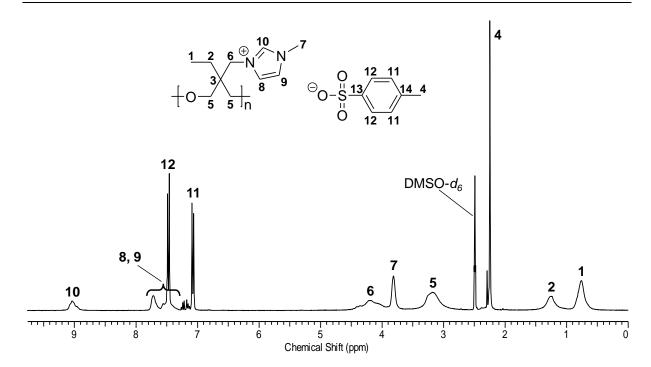


Abbildung 6.4: ¹H-NMR-Spektrum von PEHO-C₁ImOTs-3 (enthält Spuren von Toluol mit s bei 2.29 ppm, m bei 7.15 ppm und m bei 7.24 ppm).

Das ¹H-NMR-Spektrum von PEHO-C₁ImOTs-3 gleicht den Spektren der PILs, die durch Umsetzung von PEHO-OTs mit *N*-Methylimidazol erhalten wurden (vgl. ¹H-NMR-Spektrum von PEHO-C₁ImOTs-1, Abbildung 5.8 in Kapitel 5.3.1). Die charakteristischen Signale der PEHO-Alkylimidazolium-Tosylate, speziell das breite Signal des Imidazolium-Protons bei etwa 9 ppm sowie die scharfen Peaks der Protonen der Tosylat-Anionen, sind deutlich zu erkennen. Dass keine Signale beobachtet werden, die nicht alkylierten neutralen Imidazolringen zugeordnet werden können, lässt auf einen sehr hohen Umsatz schließen. Es sind keine Signale vorhanden, die Methyltosylat zugeordnet werden könnten, was belegt, dass überschüssiges Alkylierungsmittel durch das Fällen in Toluol vollständig abgetrennt wurde. Der genaue Anteil der Methylimidazolium-Tosylat-Gruppen an allen funktionellen Gruppen der PIL (Modifizierungsgrad DM) lässt sich anhand des ¹H-NMR-Spektrums durch Vergleich der Signale von stark entschirmtem Imidazolium-Proton (H¹⁰) und Methylprotonen des Polymergerüsts (H¹) ermitteln. Unter Berücksichtigung des Modifizierungsgrades des eingesetzten PEHO-Im kann der Alkylierungsgrad (DA) quantifiziert werden, der angibt, in welchem Umfang die Imidazolgruppen alkyliert wurden (siehe Gleichung 6.1).

$$DM = \frac{3 \cdot H^{10}}{H^1} \qquad DA = \frac{DM}{DM(PEHO-Im)}$$

Gleichung 6.1: Berechnung von DM und DA für PEHO-C₁ImOTs-3.

Die theoretische Molmasse der durch Alkylierung von PEHO-Im hergestellten PIL lässt sich abschätzen, indem der Molmassenzuwachs durch die Alkylierung, ausgedrückt als Produkt aus Polymerisationsgrad (DP), Modifizierungsgrad der PIL (DM) und Molmasse des Alkylierungsmittels (MeOTs, M = 186 g/mol), zur Molmasse des eingesetzten PEHO-Im addiert wird. Die Berechnung des DP erfolgte dabei unter der Berücksichtigung, dass das PEHO-Im außer den überwiegenden Imidazolgruppen noch restliche Hydroxy- und Tosylatgruppen enthält (siehe Gleichung 6.2).

$$M_n(PEHO-C_1ImOTs) = M_n(PEHO-Im) + DP \cdot DM(PEHO-C_1ImOTs) \cdot M(RX)$$

mit:
$$DP = \frac{M_n(PEHO-Im)}{116 \text{ g/mol} + 154 \text{ g/mol} \cdot DM(PEHO-OTs) - 104 \text{ g/mol} \cdot DM(PEHO-Im)}$$

Gleichung 6.2: Berechnung der Molmasse der durch Alkylierung von PEHO-Im hergestellten PIL.

Zur weiteren Charakterisierung wurde das PEHO-C₁ImOTs-3 mittels DSC analysiert. Tabelle 6.1 fasst die Ergebnisse der PIL-Synthese durch Alkylierung von PEHO-Im mit Methyltosylat zusammen.

Tabelle 6.1: Eigenschaften der durch Alkylierung von PEHO-Im mit MeOTs erhaltenen PIL.

Bezeichnung	Ausbeute [%]	DA (¹H-NMR) [Mod./Im]	DM (¹H-NMR) [Mod./Wh.]	$egin{aligned} \mathbf{M_n} \ & (extbf{theoret.})^{ ext{a}} \ & [extbf{g/mol}] \end{aligned}$	T_{g} (DSC) $[^{\circ}C]$
PEHO-C ₁ ImOTs-3	73	0.91	0.80	6200	44

a) Berechnet anhand der Molmasse des eingesetzten PEHO-Im.

Die Ausbeute des PEHO-C₁ImOTs-3 ist mit 73% mäßig. Diese Angabe ist allerdings wenig aussagekräftig, da vor der Aufreinigung Teile des Rohprodukts für Löslichkeitsversuche sowie zur Aufzeichnung eines Roh-NMR-Spektrums verwendet wurden. Weil die Modellreaktion in sehr kleinem Maßstab mit lediglich 100 mg eingesetztem PEHO-Im durchgeführt wurde, fällt dies stark ins Gewicht. Die Auswertung des ¹H-NMR-Spektrums ergab, dass nach einer Reaktionszeit von nur 3 Stunden bereits 91% der Imidazolgruppen des eingesetzten PEHO-Im unter Bildung der ionischen Methylimidazolium-Tosylat-Gruppen alkyliert wurden. Der Modifizierungsgrad des PEHO-C₁ImOTs-3 ist mit 0.80 IL-Gruppen je Wiederholungseinheit zwar hoch, aber etwas niedriger als die Modifizierungsgrade der PILs, die durch Reaktion von PEHO-OTs mit N-Methylimidazol erhalten wurden (vgl. Tabelle 5.2 in Kapitel 5.1). Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass die Reaktionszeit bei der Modellreaktion lediglich 3 Stunden betrug, und es ist anzunehmen, dass sich durch geringfügige Modifizierungen der Bedingungen wie Verlängerung der Reaktionszeit oder Erhöhung des Überschusses an Alkylierungsmittel noch höhere Alkylierungsgrade und damit einhergehend auch höhere Modifizierungsgrade erzielen lassen. Die theoretische Molmasse des PEHO-C₁ImOTs-3 ist mit 6200 g/mol geringfügig niedriger als die der aus PEHO-OTs und Methylimidazol hergestellten Polyelektrolyte, was auf die leicht unterschiedlichen Modifizierungsgrade zurückzuführen ist. Die Glasübergangstemperatur beträgt 44 °C und ist damit 10-20 °C höher als für das PEHO-C₁ImOTs üblich, was möglicherweise an der Existenz des geringen Anteils nicht umgesetzter ungeladener Imidazolgruppen liegt. Generell lässt sich allerdings festhalten, dass sich die in der Modellreaktion durch Alkylierung von PEHO-Im mit Methyltosylat hergestellte PIL hinsichtlich Modifizierungsgrad, theoretischer Molmasse sowie Glasübergangstemperatur nicht signifikant von den analogen PILs unterscheidet, die auf dem herkömmlichen Weg durch Alkylierung von N-Methylimidazol mit PEHO-OTs synthetisiert wurden.

Das Ergebnis der durchgeführten Modellreaktion ist, dass sich das PEHO-Im zur Synthese hyperverzweigter PEHO-Alkylimidazolium-PILs durch Alkylierungsreaktionen einsetzen lässt, wobei sich bereits unter vergleichsweise milden Bedingungen hohe Alkylierungsgrade erzielen lassen. Damit stellt das PEHO-Im ein vielversprechendes Ausgangsmaterial zur einfachen Synthese diverser polyionischer Materialien auf Basis von hyperverzweigtem PEHO dar. Durch Umsetzung mit entsprechenden Elektrophilen sollten auch solche PILs erhalten werden können, die auf konventionellem Wege aus tosyliertem PEHO und *N*-Alkylimidazolen nicht oder nur umständlich darstellbar sind.

6.2 Synthese einer hyperverzweigten protischen PIL

Unter protischen ILs versteht man eine spezielle Klasse der ILs, bei denen die positive Ladung des Kations durch Protonierung und nicht, wie bei den aprotischen ILs, ausschließlich durch organische Reste hervorgerufen wird. Entsprechend erfolgt die Darstellung durch Reaktion entsprechender Brønstedt-Säuren und Basen. Die Kationen typischer protischer ILs enthalten mindestens ein *N*-gebundenes Proton, Beispiele sind 1-Alkylimidazoliumsowie primäre, sekundäre und tertiäre Ammoniumverbindungen. Die protischen IL-Kationen bewirken teils deutlich veränderte Eigenschaften im Vergleich zu aprotischen ILs. Eingesetzt werden protische ILs beispielsweise als Katalysatoren in der organischen Synthese, als Elektrolyt in elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren und Brennstoffzellen, in der Chromatographie sowie in biologischen Anwendungen. Auf makromolekularer Ebene kennt man analoge Verbindungen, die sich als protische PILs bezeichnen lassen. Diese versprechen großes Potential in ähnlichen Anwendungen, verfügen dabei aber über die intrinsischen Vorteile polymerer Materialien. Der wohl bekannteste hyperverzweigte protische Polyelektrolyt ist das Polyethylenimin (PEI), dessen Aminogruppen im Sauren protoniert vorliegen.

Gegenstand dieses Kapitels ist die Synthese einer PEHO-basierten hyperverzweigten protischen PIL. Dabei handelt es sich um PEHO mit einer Schale aus protischen Imidazolium-Kationen und Tosylat-Gegenionen (PEHO-HImOTs). Diese protische PIL stellt folglich das Analogon zu den PEHO-Alkylimidazolium-Tosylaten dar, wobei sie anstelle des Alkylsubstituenten ein Proton trägt. Die Synthese erfolgte durch Umsetzung von PEHO-Im mit *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat. Als Reaktionsmedium diente Wasser, in dem das ungeladene PEHO-Im unlöslich ist, infolge von Protonierung jedoch im Verlauf der Reaktion in Lösung ging. Bei der Reaktion wurde das PEHO-Im-1 eingesetzt, das Verhältnis von *p*-Toluolsulfonsäure und Imidazolgruppen des Polymers betrug 1:1.

Abbildung 6.5: Synthese der hyperverzweigten protischen PIL PEHO-HImOTs.

Nach Entfernen des Wassers mittels Gefriertrocknung wurde ein wasserlöslicher, hygroskopischer Feststoff erhalten, der mittels ¹H-NMR-Spektroskopie als protisches PEHO-Imidazolium-Tosylat (PEHO-HImOTs) identifiziert wurde. Die Untersuchung mittels diffusionsaufgelöster ¹H-NMR-Spektroskopie bestätigte, dass keine freie *p*-Toluolsulfonsäure enthalten ist. Das ¹H-NMR-Spektrum, aufgezeichnet in D₂O, ist in Abbildung 6.6 gezeigt.

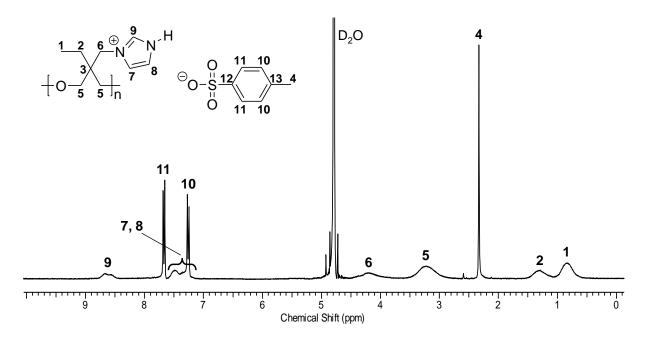


Abbildung 6.6: ¹H-NMR-Spektrum der hyperverzweigten protischen PIL PEHO-HImOTs.

Die Signale im ¹H-NMR-Spektrum der protischen PIL lassen sich eindeutig zuordnen. Wie auch in den Protonenspektren der verwandten PEHO-Alkylimidazolium-Tosylate sind die charakteristischen scharfen Peaks der Tosylat-Anionen zu erkennen, ebenso wie das breite Signal des stark entschirmten Imidazolium-Protons (H⁹). Das *N*-gebundene Proton verursacht im Spektrum kein beobachtbares Signal. Es lassen sich keine Signale identifizieren, die ungeladenen Imidazolgruppen zugeordnet werden können, und der Vergleich der Integrale gemäß Gleichung 6.3 bestätigt, dass alle Imidazolringe in protonierter Form vorliegen.

$$DM = \frac{3 \cdot H^9}{H^1}$$
 Protonierung =
$$\frac{DM}{DM(PEHO-Im)}$$

Gleichung 6.3: Berechnung von DM und Protonierung der Imidazolgruppen des PEHO-HImOTs.

Zur weiteren Charakterisierung wurde die neue protische PIL mittels DSC und TGA untersucht. Die Berechnung der theoretischen Molmasse erfolgte analog wie für das aus PEHO-Im und Methyltosylat hergestellte PEHO- C_1 ImOTs-3 beschrieben (siehe Gleichung 6.2 im vorigen Kapitel), wobei anstatt der Molmasse des Alkylierungsmittels die von Toluolsulfonsäure (M = 172 g/mol) zu verwenden ist. Tabelle 6.2 gibt eine Übersicht über die Eigenschaften des PEHO-HImOTs.

Tabelle 6.2: Eigenschaften der hyperverzweigten protischen PIL PEHO-HImOTs.

Bezeichnung	Ausbeute [%]	Protonierung (¹H-NMR) [Mod./Im]	DM (¹H-NMR) [Mod./Wh.]	$\begin{aligned} M_n \\ (theoret.)^a \\ [g/mol] \end{aligned}$	$T_g \\ (DSC) \\ [^{\circ}C]$	T _d (N ₂) (TGA) [°C]	
PEHO-HImOTs	98	1.00	0.88	6200	16	347	326

a) Berechnet anhand der Molmasse des eingesetzten PEHO-Im.

Die protische PIL wurde in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Wie bereits erwähnt, liegen alle Imidazolgruppen in protonierter Form vor. Der Modifizierungsgrad des PEHO-HImOTs entspricht folglich dem des eingesetzten PEHO-Im, woraus sich ein sehr hoher Anteil von 0.88 protischen Imidazolium-Tosylat-Gruppen je Wiederholungseinheit ergibt. Die theoretische Molmasse beträgt 6200 g/mol. Erwartungsgemäß ist die protische PIL wasserlöslich und erinnert damit an das ebenfalls hydrophile PEHO-C₁ImOTs. Die Glasübergangstemperatur des PEHO-HImOTs ist mit 16 °C jedoch niedriger als beim PEHO-Methylimidazolium-Tosylat. Mit Zersetzungstemperaturen von über 300 °C sowohl unter N₂-Atmosphäre als auch an Luft ist die neue protische PIL thermisch ähnlich stabil wie die analogen alkylsubstituierten PILs (vgl. Tabelle 5.2 in Kapitel 5.1).

Das PEHO-HImOTs repräsentiert die erste hyperverzweigte protische PEHO-Imidazolium-PIL. Der zur Darstellung beschrittene einfache Syntheseweg der Umsetzung von PEHO-Imidazol mit Toluolsulfonsäure sollte auch auf andere Säuren übertragbar sein, wodurch zahlreiche protische PILs mit diversen Anionen zugänglich sein sollten. Besonders interessant erscheint der Einsatz solcher Materialien als Elektrolytkomponente oder Protonenleiter. Obgleich diesbezügliche Untersuchungen nicht mehr Teil der vorliegenden Arbeit waren, so könnte das neue PEHO-HImOTs dennoch den Ausgangspunkt für vielversprechende Forschung über Synthese und Anwendungen PEHO-basierter protischer PILs markieren.

6.3 Synthese von PEHO-Propargylimidazolium-Bromid

In Kapitel 5.2 wurden Versuche zur Synthese hyperverzweigter PEHO-Alkylimidazolium-Polyelektrolyte mit einer äußeren Schale aus ungesättigten Allyl- und Propargylsubstituenten beschrieben. Derartige PILs stellen nanostrukturierte polymere Bausteine dar, deren ungesättigte funktionelle Gruppen vielfältige Möglichkeiten zum Aufbau komplexer polyionischer Strukturen eröffnen. Während der zur Darstellung beschrittene Syntheseweg der Umsetzung von PEHO-OTs mit den entsprechenden Imidazolderivaten im Falle von N-Allylimidazol erfolgreich war, führte die Reaktion mit N-Propargylimidazol nicht zum gewünschten Polyelektrolyten. Es ist zu vermuten, dass die Propargylgruppen den harschen Reaktionsbedingungen (Umsetzung bei 120 °C, Reaktionszeit von 6 Tagen) nicht standhielten und einer Umlagerung mit anschließender Polymerisation oder Vernetzung unterlagen.

Das PEHO-Im bietet als mit nukleophilen Imidazolringen ausgestattetes PEHO-Derivat die Möglichkeit zur Synthese hyperverzweigter PEHO-Alkylimidazolium-PILs durch Umsetzung mit Alkylierungsmitteln. Wie anhand der in Kapitel 6.1 beschriebenen Modellreaktion von PEHO-Im mit Methyltosylat gezeigt, werden dabei unter vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen hohe Modifizierungsgrade erzielt. Diese Syntheseroute könnte sich folglich zur Darstellung von mit den empfindlichen Propargylimidazolium-Gruppen ausgestatteten PILs eignen. Als Alkylierungsmittel wurde das kommerziell erhältliche Propargylbromid verwendet. Die Umsetzung erfolgte in siedendem EtOH, die Reaktionszeit betrug 5 Stunden. Es wurden zwei Ansätze durchgeführt, wobei als Ausgangsmaterial jeweils das PEHO-Im-2 verwendet wurde. Das Alkylierungsmittel wurde in einem Überschuss von 2.1 bzw. 3.5 Äquivalenten eingesetzt.

Abbildung 6.7: Synthese von PEHO-Propargylimidazolium-Bromid ausgehend von PEHO-Imidazol.

Das nach der Umsetzung von PEHO-Im mit 2.1 Äquivalenten Propargylbromid erhaltene Produkt wurde nach Aufreinigung durch wiederholte Fällung in Toluol bei 60 °C am Hochvakuum getrocknet. Der resultierende lösliche Feststoff konnte mittels ¹H-NMR-

Spektroskopie als PEHO-Propargylimidazolium-Bromid (PEHO-PaImBr-1) mit intakten Propargylresten identifiziert werden. Allerdings zeigte das Spektrum noch Lösungsmittelreste, weshalb der Polyelektrolyt nochmals bei höherer Temperatur von 120 °C am Hochvakuum getrocknet wurde. Der so behandelte Feststoff erwies sich als komplett unlöslich, was belegt, dass die Propargylimidazolium-Funktionen solch hohen Temperaturen nicht standhalten.

Die durch Reaktion von PEHO-Im mit 3.5 Äquivalenten Propargylbromid hergestellte PIL wurde durch Fällung in Cyclohexan gereinigt. Der resultierende Feststoff wurde aufgrund der oben geschilderten Beobachtungen bei lediglich 60 °C getrocknet. Abbildung 6.8 zeigt das ¹H-NMR-Spektrums des erhaltenen Polymers (PEHO-PaImBr-2), welches die PIL eindeutig als PEHO-Propargylimidazolium-Polyelektrolyten charakterisiert. Aufgrund der geringen Temperatur beim Trocknen sind allerdings noch Reste von EtOH und Cyclohexan enthalten.

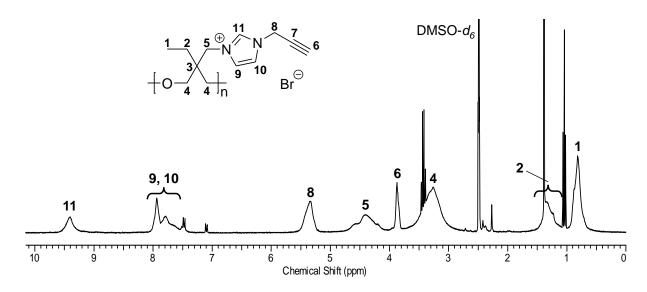


Abbildung 6.8: ¹H-NMR-Spektrum von PEHO-PaImBr-2 (enthält Reste von Cyclohexan mit s bei 1.39 ppm und von EtOH mit t bei 1.04 ppm und q bei 3.43 ppm).

Die ¹H-NMR-Spektren der PEHO-Propargylimidazolium-PILs zeigen die charakteristischen Signale der positiv geladenen Imidazoliumringe bei 7.5-8.3 ppm und bei 9.4 ppm. Auch die Signale der Propargyl-Substituenten sind eindeutig identifizierbar. Der Peak bei 3.85 ppm wird von dem einzelnen Alkin-Proton hervorgerufen, das breite Signal bei 5.35 ppm stammt von der zwischen Imidazoliumring und Dreifachbindung befindlichen Methylengruppe. Zur Quantifizierung des Anteils der Propargylimidazolium-Gruppen (Modifizierungsgrad DM) wurden die Signale von stark entschirmtem Imidazolium-Proton (H¹¹) und Methylprotonen

der Ethylreste (H¹) verglichen. Unter Berücksichtigung des DM des eingesetzten PEHO-Im lässt sich dann auf den Alkylierungsgrad (DA) schließen (siehe Gleichung 6.4).

$$DM = \frac{3 \cdot H^{11}}{H^1} \qquad DA = \frac{DM}{DM(PEHO-Im)}$$

Gleichung 6.4: Berechnung von DM und DA des PEHO-Propargylimidazolium-Bromids.

Die Bromid-Anionen, auf deren Existenz die ¹H-NMR-Spektren nur indirekt aufgrund des Vorhandenseins der polymergebundenen Imidazolium-Kationen schließen lassen, wurden nasschemisch durch Zugabe von wässriger AgNO₃-Lösung zu einer wässrigen Lösung des PEHO-PaImBr-2 nachgewiesen. Dabei wurde eine Eintrübung beobachtet, die auf die Bildung von schwerlöslichem AgBr zurückgeführt werden kann.

Die Berechnung der Molmassen der Polyelektrolyte erfolgte – analog zur Abschätzung der Molmasse des durch Methylierung von PEHO-Im hergestellten PEHO-C₁ImOTs-3 – auf Basis der Molmasse des eingesetzten PEHO-Im (siehe Gleichung 6.2 in Kapitel 6.1), wobei in die Gleichung die Molmasse von Propargylbromid (M = 119 g/mol) eingesetzt werden muss. Tabelle 6.3 gibt eine Übersicht über die durch Umsetzung von PEHO-Im mit Propargylbromid hergestellten PILs. Die für das PEHO-PaImBr-1 aufgeführten Angaben beziehen sich auf das Produkt vor dem Trocknen bei 120 °C.

Tabelle 6.3: Ergebnisse der Darstellung der PEHO-Propargylimidazolium-Polyelektrolyte.

Bezeichnung	Einwaage Propargylbromid ^a [eq]	Ausbeute [%]	DA (¹H-NMR) [Mod./Im]	DM (¹H-NMR) [Mod./Wh.]	M _n (theoret.) ^b [g/mol]
PEHO-PaImBr-1	2.1	48°	0.68^{c}	0.61 ^c	4600°
PEHO-PaImBr-2	3.5	97	0.86	0.77	4900

a) Die angegebenen Äquivalente beziehen sich auf die Imidazolgruppen des eingesetzten PEHO-Im; b) berechnet anhand der Molmasse des eingesetzten PEHO-Im; c) die Angaben beziehen sich auf das Produkt vor dem Trocknen bei 120 °C.

Bei beiden Umsetzungen von PEHO-Im mit Propargylbromid konnte die Mehrzahl der Imidazolgruppen unter Bildung der ionischen Propargylimidazolium-Funktionen alkyliert werden. Die Erhöhung der Äquivalente an eingesetztem Alkylierungsmittel von 2.1 auf 3.5 bewirkte eine Steigerung des Alkylierungsgrades von 68% auf 86% umgesetzte Imidazolgruppen. Für das PEHO-PaImBr-2 resultiert daraus ein hoher Modifizierungsgrad von 0.77 IL-Gruppen pro Wiederholungseinheit. Die Ausbeute des PEHO-PaImBr-1 war mit 48% gering, konnte jedoch infolge einer optimierten Aufarbeitung im Falle des PEHO-PaImBr-2 auf 97% gesteigert werden. Die theoretischen Molmassen dieser neuen PILs liegen je nach Modifizierungsgrad bei 4600 g/mol und 4900 g/mol.

Der durch Alkylierung von PEHO-Im erstmals hergestellte PEHO-Propargylimidazolium-Polyelektrolyt stellt ein gutes Beispiel für eine hyperverzweigte Imidazolium-basierte PIL dar, die auf herkömmlichem Wege durch Umsetzung von PEHO-OTs und dem entsprechenden Imidazolderivat nicht erhalten werden konnte. Dies unterstreicht den Wert des ungeladenen PEHO-Im als Ausgangsmaterial zur Darstellung hyperverzweigter PEHO-Imidazolium-Polyelektrolyte mit speziellem Substitutionsmuster. Aufgrund der beobachteten Hitzeempfindlichkeit der Propargylimidazolium-Gruppen wurde diese neue PIL jedoch nur sehr vorsichtig getrocknet, weshalb das Polymer noch Lösungsmittelspuren enthält. Diese sollten sich aber durch längeres Trocknen oder aber durch Fällung in sehr niedrig siedenden Nichtlösungsmitteln entfernen lassen.

Das hyperverzweigte PEHO-PaImBr kombiniert die ionischen IL-Gruppen mit reaktiven Propargylsubstituenten. Letztere bieten sich für weitere Funktionalisierungen an, speziell durch Umsetzung mit organischen Aziden via Klick-Chemie. Dadurch dürfte eine breite Vielfalt an nanostrukturierten Pfropfcopolymeren mit hyperverzweigtem Polyoxetan-Kern zugänglich sein. Ebenfalls denkbar ist die Anknüpfung der hyperverzweigten PIL an Azidfunktionalisierte Proteine oder Oberflächen unterschiedlichster Nanomaterialien. Damit könnte die neue PEHO-Propargylimidazolium-PIL den Ausgangspunkt für vielversprechende weiterführende Forschung über Synthese und Anwendungen neuartiger nanostrukturierter polyionischer Systeme darstellen.

6.4 Polyionische Netzwerke und Gele

Innerhalb der Familie der polyionischen Flüssigkeiten stellen PIL-Netzwerke für verschiedene Anwendungen vielversprechende Materialien dar. Diese bestehen meist aus linearen PIL-Ketten, die miteinander vernetzt sind. Die Herstellung solcher Netzwerke erfolgt in der Regel durch radikalische Polymerisation von IL-Monomeren in Gegenwart von difunktionellen Vernetzern, wie beispielsweise Divinylbenzol. [178,259] Häufig werden auch spezielle ILs, die zwei Vinyl-, Styrol- oder Acrylatgruppen enthalten, als Copolymere zur Vernetzung der linearen PIL-Ketten eingesetzt. [149,170,182,192] Je nach IL-Monomer und Vernetzer können PIL-Netzwerke mit völlig unterschiedlicher chemischer Struktur erhalten werden, während die Polymerisationsführung eine Kontrolle der Morphologie dieser Materialien ermöglicht. So wird beispielsweise über vernetzte sphärische PIL-Nanopartikel^[170,182], PIL-Mikropartikel^[192] PIL-Mikrogele^[260] und die Beschichtungen mikrostrukturierter Materialien mit vernetzten PILs^[175,261] berichtet. Anwendungen finden solche PIL-Netzwerke und -Gele unter anderem als Sorbentien, [175,261] Biosensoren [260] oder, teils auch in Kombination mit metallhaltigen Katalyse. [170,178,192,240] Metallnanopartikeln, in der Eine aktuelle Anionen oder Veröffentlichung beispielsweise beschreibt den Einsatz einer mit Sulfonsäuregruppen ausgestatteten vernetzten PIL als Katalysator zur Herstellung von Biodiesel aus Altöl. [259] Über polyionische Netzwerke auf Basis dendritischer Polymere ist weniger bekannt. Ein Beispiel hierfür stellen PIL-Nanopartikel aus vernetztem Polyethylenimin (PEI) dar, dessen Aminogruppen durch Alkylierung quaternisiert wurden. [213,214]

Das mit einer Schale aus ungeladenen, nukleophilen Imidazolringen ausgestattete hyperverzweigte PEHO-Im sollte sich zur Darstellung neuartiger polyionischer Netzwerke eignen. Während durch Reaktion von PEHO-Im mit monofunktionellen Alkylierungsmitteln hyperverzweigte PILs erhalten werden können, sollte die Umsetzung mit nieder- oder makromolekularen multifunktionellen Alkylierungsmitteln eine kovalente Vernetzung der PEHO-Derivate bewirken. Dabei geht die Vernetzung, hervorgerufen durch die Substitution der Abgangsgruppen des Alkylierungsmittels durch die Imidazolgruppen des PEHO-Im, einher mit der Bildung der IL-Gruppen bestehend aus Imidazolium-Kationen und niedermolekularen Gegenionen. Abbildung 6.9 veranschaulicht schematisch die Bildung eines kovalenten polyionischen Netzwerks durch die Reaktion von PEHO-Im mit einem difunktionellen Alkylierungsmittel. Prinzipiell könnten derartige Materialien, dem konventionellen Konzept der PIL-Synthese folgend, zwar auch durch Reaktion von

tosyliertem PEHO mit Molekülen erhalten werden, die zwei Imidazolgruppen tragen. Die zur Substitution der Tosylatgruppen des PEHO-OTs notwendigen harschen Reaktionsbedingungen lassen diese Route aber wenig geeignet erscheinen, ebenso wie die Tatsache, dass die als Vernetzer benötigten Imidazol-Nukleophile aufwendig hergestellt werden müssten. Das PEHO-Im hingegen sollte einen sehr einfachen Zugang zu solchen Netzwerken ermöglichen, da es sich schnell und unter milden Bedingungen alkylieren lässt. Außerdem sind zahlreiche mehrfunktionelle Alkylierungsmittel entweder kommerziell erhältlich oder aber zumindest wesentlich einfacher synthetisierbar als entsprechende Imidazolderivate.

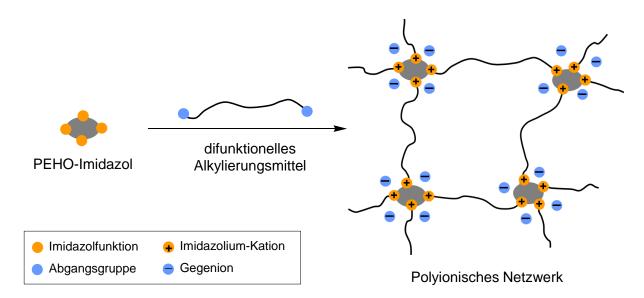


Abbildung 6.9: Bildung kovalenter polyionischer Netzwerke durch Reaktion von PEHO-Imidazol mit difunktionellen Alkylierungsmitteln (schematisch).

Derartige polyionische Netzwerke auf Basis von PEHO-Im kombinieren hochverzweigte Strukturelemente, kovalente Vernetzung und die Verfügbarkeit ionischer IL-Gruppen. Je nach Art und Funktionalität des Alkylierungsmittels sowie Vernetzungsgrad sollten Netzwerke mit unterschiedlichsten Eigenschaftsprofilen zugänglich sein. In Anbetracht der Einsatzgebiete von herkömmlichen PIL-Netzwerken ist offensichtlich, dass solche nanostrukturierten polyionischen Netzwerke vielversprechende Materialien für diverse Anwendungen darstellen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden erste Anstrengungen zur Herstellung solch neuartiger polyionischer Materialien unternommen. Die Untersuchungen beschränkten sich dabei auf Netzwerke aus PEHO-Im und den difunktionellen Alkylierungsmitteln 1,6-Dibromhexan sowie α, ω -Polyethylenglykol-Ditosylat. Die Synthese und Charakterisierung dieser PIL-Netzwerke wird in den folgenden beiden Kapiteln beschrieben.

6.4.1 Synthese polyionischer Netzwerke: "Proof of Principle"

Das Ziel der ersten Versuche der Umsetzung von PEHO-Im mit difunktionellen Alkylierungsmitteln bestand darin, herauszufinden, ob bei derartigen Reaktionen tatsächlich eine kovalente Vernetzung der hyperverzweigten Makromoleküle unter Bildung polyionischer Netzwerke stattfindet. Dazu stellte man konzentrierte ethanolische Lösungen von PEHO-Im her und versetzte diese mit dem difunktionellen Alkylierungsmittel. Dabei kamen zum einen das kurzkettige 1,6-Dibromhexan und zum anderen ein α , ω -ditosyliertes Polyethylenglykol (PEG-Ditosylat; $M_n = 1300$ g/mol, DP = 22) zum Einsatz. Nach dem Mischen der Komponenten wurden die Lösungen bei Raumtemperatur an Luft stehen und das EtOH währenddessen langsam verdampfen gelassen, wobei es zur Ausbildung des Netzwerks kommen sollte. Das Alkylierungsmittel wurde in allen Ansätzen im Unterschuss bezogen auf die Imidazolgruppen des PEHO-Im eingesetzt. Zusätzlich wurde unter identischen Reaktionsbedingungen ein Referenzversuch mit dem monofunktionellen Ethyltosylat durchgeführt.

$$\begin{array}{c} & & \text{Br(CH}_2)_6 \text{Br oder} \\ & \text{TsO(PEG)OTs, EtOH} \\ \hline + \text{O} & & \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} & \text{Polyionisches Netzwerk} \\ \hline \end{array}$$

Abbildung 6.10: Synthese polyionischer Netzwerke durch Vernetzung von PEHO-Imidazol mit 1,6-Dibromhexan oder PEG-Ditosylat bei Raumtemperatur.

Obschon das bei den Umsetzungen verwendete Gesamtvolumen an EtOH maximal 1 ml betrug, dauerte es bis zu 7 Tage, bis das Lösungsmittel verdampft war. Tabelle 6.4 gibt eine Übersicht über die durchgeführten Netzwerksynthesen. Die Probenbezeichnung enthält neben der Information über das eingesetzte Alkylierungsmittel das Stoffmengenverhältnis von Abgangsgruppen des Alkylierungsmittels und Imidazolgruppen des PEHO-Im (tiefgestellter Index) sowie – zur Unterscheidung von den in Kapitel 6.4.2 beschriebenen polyionischen Netzwerken – einen Hinweis auf die Reaktionstemperatur. Der mit dem monofunktionellen Ethyltosylat durchgeführte Referenzversuch ist in der Tabelle ebenfalls mit aufgeführt. Als Edukt für die Umsetzung mit 1,6-Dibromhexan diente das PEHO-Im-2, für die anderen Reaktionen wurde die Charge PEHO-Im-3 eingesetzt.

Tabelle 6.4: Reaktionsbedingungen und Produkte der Umsetzung von PEHO-Im mit difunktionellen Alkylierungsmitteln sowie Ethyltosylat bei Raumtemperatur.

Bezeichnung	X-R-X bzw. R-X ^a	X:Im ^b	Im ⁺ X ^{- c} [mmol/g]		t [d]	Ausbeute ^e [%]	löslich/ Quellung ^f
PIL-Hex _{0.25} ^{RT}	$Br(CH_2)_6Br$	0.25	1.1	5	2	95	-/-
$PIL\text{-}PEG_{0.25}^{RT}$	TsO(PEG)OTs	0.25	0.7	33	7	102	- / +
$PIL\text{-}PEG_{0.50}^{RT}$	TsO(PEG)OTs	0.5	1.0	45	7	100	- / +
PEHO-C ₂ ImOTs _{0.50}	EtOTs	0.5	1.7	5	5	109	+ / -

a) Eingesetztes Alkylierungsmittel; b) Stoffmengenverhältnis von Abgangsgruppen zu Imidazolgruppen; c) theoretische Stoffmenge an IL-Gruppen bezogen auf die Gesamtmasse; d) Gewichtsanteil von Alkyl- bzw. PEG-Ketten an der Gesamtmasse; e) Ausbeuten < 100% sind auf unvollständige Isolierung des Produkts aus dem Reaktionsgefäß, Ausbeuten > 100% auf Lösungsmittelreste zurückzuführen; f) Löslichkeit in EtOH und Quellbarkeit in Wasser oder EtOH.

Sowohl bei der Umsetzung von PEHO-Im mit 1,6-Dibromhexan als auch bei den beiden mit α,ω -Polyethylenglykol-Ditosylat durchgeführten Reaktionen wurden nach Verdampfen des Lösungsmittels unlösliche Feststoffe erhalten. Die Unlöslichkeit der Produkte belegt, dass eine erfolgreiche Vernetzung stattgefunden hat. Die Ausbeuten entsprechen erwartungsgemäß in etwa der Summe der Einwaagen der Komponenten, wobei geringfügige Abweichungen auf unvollständige Isolierung des Produkts aus dem Reaktionsgefäß (Ausbeute < 100%) bzw. auf Lösungsmittelreste (Ausbeute > 100%) zurückzuführen sind.

Im unter den Bedingungen der Netzwerksynthesen durchgeführten Referenzversuch mit PEHO-Im und 0.5 Äquivalenten Ethyltosylat wurde nach nahezu vollständigem Verdampfen des EtOH erwartungsgemäß ein lösliches Produkt erhalten. Dieses konnte mittels 1 H-NMR-Spektroskopie zweifelsfrei als PEHO-Ethylimidazolium-Polyelektrolyt (PEHO- C_2 ImOTs $_{0.50}$) identifiziert werden. Die diffusionsaufgelöste 1 H-NMR-Spektroskopie bestätigte, dass kein nicht umgesetztes Ethyltosylat mehr vorhanden ist, und die Integralverhältnisse im 1 H-NMR-Spektrum zeigen, dass 50% der ursprünglichen Imidazolgruppen unter Bildung der ionischen Ethylimidazolium-Tosylat-Funktionen reagiert haben (siehe Abbildung 6.11). Damit beweist dieser Referenzversuch, dass unter den zur Umsetzung von PEHO-Im mit den difunktionellen Alkylierungsmitteln angewandten Bedingungen eine Alkylierung unter Bildung der IL-Gruppen stattfindet. Folglich handelt es sich bei den aus PEHO-Im und 1,6-Dibromhexan sowie α,ω -Polyethylenglykol-Ditosylat hergestellten Materialien tatsächlich um kovalente polyionische Netzwerke.

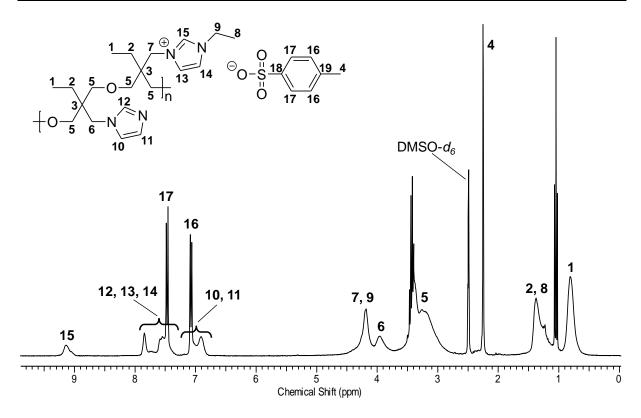


Abbildung 6.11: ¹H-NMR-Spektrum der unter den Bedingungen der Netzwerksynthesen durch Reaktion von PEHO-Im mit Ethyltosylat hergestellten PIL PEHO-C₂ImOTs_{0.50} (enthält Reste von EtOH mit t bei 1.05 ppm und q bei 3.43 ppm sowie Wasser mit br. s bei 3.39 ppm).

In ihrem Erscheinungsbild unterscheiden sich der mit 1,6-Dibromhexan erhaltene Feststoff und die durch Umsetzung mit α , ω -Polyethylenglykol-Ditosylat hergestellten Netzwerke deutlich. Während sich das mit 1,6-Dibromhexan erhaltene Produkt als spröde erwies und keine Quellung zeigte, waren die beiden PIL-PEG-Netzwerke elastisch und quollen in Wasser oder EtOH stark an. Diese Beobachtung erklärt sich zum einen durch die stark unterschiedliche Kettenlänge der difunktionellen Vernetzer, woraus natürlich auch sehr verschiedene Gewichtsanteile der Netzketten am gesamten Netzwerk resultieren, und zum anderen durch die unterschiedlichen chemischen Eigenschaften von Alkyl- und PEG-Kette.

Die bei Raumtemperatur durchgeführten ersten Versuche zur Umsetzung von PEHO-Im mit difunktionellen Alkylierungsmitteln zeigten, dass sich auf diesem Weg tatsächlich kovalente polyionische Netzwerke herstellen lassen. Aufgrund ihrer Quellbarkeit stellen die Netzwerke aus PEHO-Im und PEG-Ditosylat vielversprechende neuartige Materialien dar. Das folgende Kapitel befasst sich mit der Syntheseoptimierung sowie der ausführlicheren Charakterisierung solch nanostrukturierter PIL-PEG-Gele.

6.4.2 Synthese und Charakterisierung von PIL-PEG-Gelen

Die weiteren Versuche zur Darstellung der PIL-PEG-Netzwerke wurden analog wie im vorigen Kapitel beschrieben durchgeführt. Allerdings ließ man das Lösungsmittel EtOH nach dem Mischen von PEHO-Im und α,ω -Polyethylenglykol-Ditosylat bei 70 °C anstatt bei Raumtemperatur verdampfen, wodurch die Reaktionszeit von 7 Tagen auf maximal 12 h verkürzt wurde. Außerdem wurden die erhaltenen Produkte anschließend bei 60 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet, um letzte Lösungsmittelreste zu entfernen.

Abbildung 6.12: Synthese polyionischer Netzwerke aus PEHO-Im und PEG-Ditosylat bei 70 °C.

Tabelle 6.5 gibt eine Übersicht über die Umsetzungen von PEHO-Im (Charge PEHO-Im-3) mit PEG-Ditosylat. In einem ersten, einzelnen Ansatz ließ man das EtOH innerhalb von 6 h bei 70 °C größtenteils verdampfen und entfernte restliches Lösungsmittel anschließend im Vakuumtrockenschrank (PIL-PEG_{0.50}-1). Zusätzlich wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt, bei denen das Verhältnis von PEHO-Im und PEG-Ditosylat variiert wurde. Hierbei wurde die Reaktionszeit auf 12 h verlängert, bevor die Produkte getrocknet wurden.

Tabelle 6.5: Herstellung polyionischer Netzwerke aus PEHO-Im und PEG-Ditosylat bei 70 °C.

Bezeichnung	OTs:Im ^a	Im ⁺ OTs ^{-b} [mmol/g]	w(PEG) ^c [wt%]	t [h]	Ausbeute ^d [%]
$PIL-PEG_{0.25}$	0.25	0.7	33	12	93
PIL-PEG _{0.50} -1	0.5	1.0	46	6	89
$PIL-PEG_{0.50}-2$	0.5	1.0	46	12	95
$PIL-PEG_{0.75}$	0.75	1.1	52	12	96
PIL-PEG _{1.00}	1	1.2	56	12	97

a) Stoffmengenverhältnis von Tosylatgruppen zu Imidazolgruppen; b) theoretische Stoffmenge an IL-Gruppen bezogen auf die Gesamtmasse; c) Gewichtsanteil der PEG-Ketten an der Gesamtmasse; d) Ausbeuten < 100% sind auf unvollständige Isolierung des Produkts aus dem Reaktionsgefäß zurückzuführen.

Bei den Produkten der Umsetzung von PEHO-Im mit PEG-Ditosylat bei 70 °C handelte es sich in allen Fällen um elastische Feststoffe, die nach dem Trocknen im Vakuumtrockenschrank nahezu vollständig als einzelner Körper aus dem Reaktionsgefäß isoliert werden konnten. Mit steigendem PEG-Gehalt verhielten sich die Materialien zunehmend weniger elastisch und dafür spröder, was höchstwahrscheinlich mit der unterschiedlich ausgeprägten Vernetzung der hyperverzweigten Makromoleküle durch die PEG-Ketten zusammenhängt. Die Ausbeuten liegen etwas unter der Summe der Einwaagen der Komponenten, was vermutlich daran liegt, dass Reste der Produkte an der Wand der Reaktionsgefäße haften blieben. Alle Produkte erwiesen sich wie erwartet als komplett unlöslich und quollen in Wasser stark auf.

Zur Charakterisierung der neuen polyionischen Materialien aus PEHO-Im und PEG-Ditosylat wurde zunächst das PIL-PEG_{0.50}-1 mit einem PEG-Anteil von 46 wt.-% genauer untersucht. Zur Quantifizierung des Quellungsverhaltens in Wasser wurde eine Quellungskinetik aufgenommen. Dazu wurde ein Stückchen des Netzwerks in Wasser eingelegt und bei Raumtemperatur stehen gelassen. Zu bestimmten Zeitpunkten wurde das Stückchen entnommen, oberflächlich abgetrocknet, gewogen und anschließend wieder eingelegt. Anhand der Masse von trockenem Netzwerk (m_{trocken}) und gequollenem Netzwerk (m_{gequollen}) lässt sich gemäß Gleichung 6.5 der Quellungsgrad Q berechnen.

$$Q = \frac{m_{\text{gequollen}} - m_{\text{trocken}}}{m_{\text{trocken}}}$$

Gleichung 6.5: Berechung des Quellungsgrades.

Die Quellungskinetik des polyionischen Netzwerks PIL-PEG_{0.50}-1 ist in Abbildung 6.13 dargestellt, ebenso wie fotografische Aufnahmen des Netzwerk-Stückchens in trockenem und wassergequollenem Zustand. Die Quellung erfolgt sehr schnell und ist bereits nach lediglich 4 h nahezu abgeschlossen. Der maximale Quellungsgrad wird nach spätestens 48 h erreicht und beträgt 186%, wobei mit der erheblichen Wasseraufnahme eine deutliche Volumenzunahme einhergeht. Der Quellungsvorgang ist vollständig reversibel. Beim Trocknen an Luft schrumpft das Hydrogel auf seine ursprüngliche Größe zusammen und lässt sich durch wiederholtes Einlegen in Wasser wieder aufquellen.

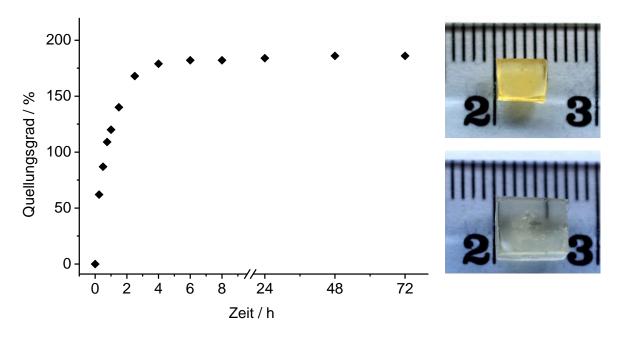


Abbildung 6.13: Quellungskinetik des polyionischen Netzwerks PIL-PEG_{0.50}-1 in Wasser (links) und fotografische Aufnahmen des Netzwerks in trockenem (rechts oben) und wassergequollenem (rechts unten) Zustand.

Zur weiteren Charakterisierung wurde die Quellbarkeit des Netzwerks PIL-PE $G_{0.50}$ -1 in Toluol als unpolarem organischem Lösungsmittel sowie der IL 1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetat untersucht. Außerdem wurden DSC- und TGA-Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.6 zusammengefasst.

Tabelle 6.6: Eigenschaften des polyionischen Netzwerks PIL-PEG_{0.50}-1.

Bezeichnung	OTs:Im ^a	w(PEG) ^b [wt%]	Q(H ₂ O) ^c [%]	Q(Toluol) ^d [%]	Q(IL) ^e [%]	T_g (DSC) [°C]	$T_d(N_2)$ (TGA) [°C]
PIL-PEG _{0.50} -1	0.5	46	186	21	25	-26	382

a) Stoffmengenverhältnis von Tosylatgruppen zu Imidazolgruppen; b) Gewichtsanteil der PEG-Ketten an der Gesamtmasse; c) Quellungsgrad nach 48 h in Wasser; d) Quellungsgrad nach 48 h in Toluol; e) Quellungsgrad nach 120 h in 1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetat.

Während das PIL-PEG-Netzwerk aufgrund der Hydrophilie der PEG-Netzketten mit einem Quellungsgrad von 186% eine ausgeprägte Tendenz zur Quellung in Wasser zeigt, sind die Quellungsgrade in Toluol (21%) und der IL 1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetat (25%)

vergleichsweise gering. Die Glasübergangstemperatur des Netzwerks ist niedrig und liegt bei -25 °C, was auf die hohe Flexibilität der PEG-Ketten zurückzuführen ist. Mit einer Zersetzungstemperatur unter N₂-Atmosphäre von ca. 380 °C erweist sich das polyionische Material als ausgesprochen stabil.

Wie bereits angemerkt, verhielten sich die PIL-PEG-Netzwerke mit zunehmendem PEG-Gehalt weniger elastisch. Um zu überprüfen, wie sich die Zusammensetzung des Netzwerks auf das Quellungsverhalten auswirkt, wurden die PIL-PEG-Netzwerke mit unterschiedlichem PEG-Anteil mittels Quellungsversuchen in Wasser untersucht. Tabelle 6.7 gibt eine Übersicht über die Quellungseigenschaften der Netzwerke.

Tabelle 6.7: Quellungseigenschaften der PIL-PEG-Netzwerke mit unterschiedlichem PEG-Anteil.

Bezeichnung	OTs:Im ^a	w(PEG) ^b [wt%]	Q(H ₂ O) ^c [%]
PIL-PEG _{0.25}	0.25	33	165
PIL-PEG _{0.50} -2	0.5	46	159
PIL-PEG _{0.75}	0.75	52	150
PIL-PEG _{1.00}	1	56	_ d

a) Stoffmengenverhältnis von Tosylatgruppen zu Imidazolgruppen; b) Gewichtsanteil der PEG-Ketten an der Gesamtmasse;

Der Quellungsgrad in Wasser nimmt mit steigendem PEG-Anteil tendenziell ab. Der Effekt ist allerdings nicht sehr stark ausgeprägt. Bei einem PEG-Gehalt von 33 wt.-% beträgt er 165% und sinkt bei Erhöhung des PEG-Anteils auf 46 wt.-%, was immerhin einer Verdoppelung der Äquivalente an eingesetztem Vernetzer in Bezug auf die Imidazolgruppen des PEHO-Im entspricht, lediglich auf 159% ab. Der Quellungsgrad des Netzwerks mit einem PEG-Anteil von 52 wt.-% ist mit 150% wiederum nur geringfügig niedriger. Die leichte Abnahme des Quellungsgrades hängt vermutlich mit einer stärkeren Vernetzung bei zunehmendem PEG-Gehalt zusammen, wodurch die für das Anquellen notwendige Möglichkeit zur Aufweitung des Netzwerks eingeschränkt wird. Der Quellungsgrad des Netzwerks PIL-PEG_{1.00} mit dem höchsten PEG-Anteil von 56 wt.-% konnte nicht zuverlässig bestimmt werden. Zwar wurde auch hier eine starke Quellung beobachtet, allerdings zerbrach

c) Quellungsgrad nach 48 h in Wasser; d) der Quellungsgrad war nicht zuverlässig bestimmbar, da das Netzwerk nach dem Quellen zerbröckelte.

das gequollene Stückchen beim Auswiegen in mehrere Teile, weshalb eine zuverlässige Angabe des Quellungsgrades nicht möglich ist. Die geringere mechanische Stabilität dieses Netzwerks, bei dem aufgrund der Stöchiometrie bei der Netzwerksynthese theoretisch alle Imidazolgruppen des PEHO-Im mit dem difunktionellen Vernetzer reagiert haben sollten, wurde bereits in trockenem Zustand beobachtet und erklärt sich vermutlich durch die ausgeprägte Vernetzung. Die Quellungsgrade der beiden Netzwerke mit gleichem PEG-Gehalt von 46 wt.-% (PIL-PEG_{0.50}-1 und PIL-PEG_{0.50}-2) sind nicht identisch und betragen 186% bzw. 159%. Aufgrund der unterschiedlichen Reaktionszeiten bei der Netzwerksynthese lassen sich diese Netzwerke jedoch nur bedingt vergleichen. Vermutlich haben im Falle von PIL-PEG_{0.50}-1 infolge der geringeren Reaktionszeit nicht alle Tosylatgruppen des Alkylierungsmittels reagiert und zur Vernetzung beigetragen, was den höheren Quellungsgrad erklärt.

Die durch Alkylierung von hyperverzweigtem PEHO-Im mit PEG-Ditosylat zugänglichen polyionischen Netzwerke stellen neue, für verschiedene Anwendungen vielversprechende Materialien dar. Aufgrund der starken, reversiblen Quellbarkeit in Wasser sind beispielsweise Einsatzmöglichkeiten dieser Hydrogele als Gelelektrolyte denkbar. Vorversuche hatten ergeben, dass sich die polyionischen Gele mit hydrophilen Farbstoffen beladen lassen, und auch die Inkorporation von Graphen-Nanoplättchen verlief erfolgreich. Daraus könnten sich Anwendungen als neuartige Sensormaterialien oder Katalysatoren ergeben. Inhalt weiterführender Arbeiten könnte unter anderem die Beladung der neuen PIL-Gele mit Metallsalzen oder Nanopartikeln sein. Aussichtsreich erscheint auch die Vernetzung von hyperverzweigtem PEHO-Im mit anderen Alkylierungsmitteln, wie beispielsweise mit den leicht zugänglichen α, ω -ditosylierten Polyisobutylenen, wodurch polyionische Netzwerke mit unterschiedlicher Polarität und gezielt einstellbaren (Quellungs-)Eigenschaften erhalten werden könnten. Darüber hinaus sollten durch geeignete Modifizierungen der Reaktionsbedingungen, unter denen die Vernetzung erfolgt, auch polyionische Nano- und Mikropartikel auf Basis von hyperverzweigtem PEHO-Im zugänglich sein.

6.5 Kurzzusammenfassung

Das hyperverzweigte PEHO-Im mit einer Schale aus ungeladenen, nukleophilen Imidazolgruppen erwies sich als wertvolles Ausgangsmaterial zur Synthese verschiedener PEHO-basierter PILs und polyionischer Materialien, die nach dem herkömmlichen Syntheseweg der Umsetzung von tosyliertem PEHO mit *N*-substituierten Imidazolderivaten nicht zugänglich sind. Die entsprechenden Modifizierungen des PEHO-Im erfolgten durch einfache Reaktionen mit Elektrophilen, wodurch die ionische Schale aus Imidazolium-Kationen und niedermolekularen Anionen gebildet wird. Eine mit Methyltosylat durchgeführte Modellreaktion zeigte, dass die Alkylierung von PEHO-Im bereits unter vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen abläuft und nach kurzer Reaktionszeit hohe Modifizierungsgrade erreicht werden.

Durch Umsetzung von PEHO-Im mit *p*-Toluolsulfonsäure wurde erstmals eine protische Imidazolium-PIL auf Basis von hyperverzweigtem PEHO dargestellt (PEHO-HImOTs). Diese repräsentiert das protische Analogon zu den PEHO-Alkylimidazolium-Tosylaten, wobei die neue PIL anstelle des Alkylsubstituenten ein Proton trägt. Die Modifizierung verlief quantitativ, und das Produkt konnte in sehr guter Ausbeute isoliert werden. Der Glasübergang des wasserlöslichen PEHO-HImOTs liegt bei 16 °C und ist damit etwas niedriger als beim ebenfalls hydrophilen PEHO-Methylimidazolium-Tosylat. Die thermische Stabilität ist ähnlich hoch wie bei den PEHO-Alkylimidazolium-Tosylaten. Die neue protische PIL, wie auch analoge protische PILs mit anderen Anionen, die durch Umsetzung von PEHO-Im mit diversen Protonensäuren einfach zugänglich sein sollten, könnte ein interessantes Material für den Einsatz als Elektrolytkomponente oder Protonenleiter darstellen.

Mittels Alkylierung von PEHO-Im mit Propargylbromid konnten hyperverzweigte PEHO-Imidazolium-PILs mit funktionellen Propargylsubstituenten (PEHO-PaImBr) erhalten werden. Der Versuch zur Synthese eines derartigen Polyelektrolyten durch Reaktion von tosyliertem PEHO mit N-Propargylimidazol hingegen hatte nicht zum Erfolg geführt, was auf die drastischen Bedingungen bei dieser Umsetzung zurückzuführen ist, denen die empfindlichen Propargylfunktionen nicht standhielten. Die erstmals hergestellte PIL mit ungesättigten Propargylsubstituenten wurde in guter Ausbeute erhalten, wobei unter den milden Reaktionsbedingungen der Alkylierung ein hoher Modifizierungsgrad von 0.77 IL-Gruppen pro Wiederholungseinheit erzielt wurde. Die neue funktionelle PIL repräsentiert einen vielversprechenden polyionischen Baustein, der sich zur weiteren Modifizierung via

Klick-Chemie eignen sollte und damit den Zugang zu neuartigen nanostrukturierten PIL-Materialien eröffnen könnte.

Durch kovalente Vernetzung von hyperverzweigtem PEHO-Im mit den difunktionellen Alkylierungsmitteln 1,6-Dibromhexan sowie α, ω -Polyethylenglykol-Ditosylat wurden neuartige polyionische Netzwerke und Gele hergestellt. Die mit PEG-Ditosylat erhaltenen Materialien erwiesen sich als elastisch und zeigten eine starke, reversible Quellbarkeit in Wasser mit Quellungsgraden von bis zu 186%. In Toluol und einer niedermolekularen IL wurde hingegen eine deutlich geringere Quellung beobachtet. Die Untersuchung von PIL-PEG-Netzwerken mit unterschiedlichem PEG-Anteil ergab, dass die Quellbarkeit in Wasser mit zunehmendem PEG-Gehalt abnimmt, vermutlich infolge ausgeprägterer Vernetzung. Die exemplarisch anhand eines der hergestellten PIL-PEG-Netzwerke durchgeführte Analytik mittels DSC ergab eine Glasübergangstemperatur von -26 °C. Die Zersetzungstemperatur betrug ca. 380 °C, womit die PIL-PEG-Netzwerke thermisch ausgesprochen stabil sind. Die neuartigen polyionischen Hydrogele stellen vielversprechende Kandidaten für diverse Anwendungen dar, beispielsweise als Gelelektrolyte oder in der Katalyse. Außerdem eröffnet die in dieser Arbeit entwickelte Methode zur Vernetzung von PEHO-Im durch Umsetzung mit difunktionellen Alkylierungsmitteln den Zugang zu einer großen Vielfalt nanostrukturierter polyionischer Netzwerke und Gele.

7 Hyperverzweigte PILs als Nanotransporter, Dispergiermittel und Polymeradditive

Die PEHO-Alkylimidazolium-PILs zeichnen sich aufgrund ihres kompartimentierten Aufbaus aus hyperverzweigtem Polyoxetan-Kern, polarer innerer Schale aus den ionischen Gruppen und unpolarer äußerer Alkylschale durch vielfältige Einsatzmöglichkeiten aus. Durch Variation von Gegenion und Alkylkettenlänge lassen sich Polarität und Löslichkeitsverhalten gezielt einstellen, wodurch PILs mit für spezifische Anwendungen maßgeschneidertem Eigenschaftsprofil zugänglich sind. [102,129] Besonders hervorzuheben ist das organophile, auch in sehr unpolaren Lösungsmitteln lösliche PEHO-Octadecylimidazolium-Tosylat (PEHO-C₁₈ImOTs). Die aus den langkettigen *n*-Octadecylresten bestehende äußere Schale bewirkt im Zusammenspiel mit der polaren inneren IL-Schale eine ausgeprägte mizellartige Architektur, woraus ein stark amphiphiler Charakter resultiert.

Bislang wurden mehrere Anwendungsmöglichkeiten der hyperverzweigten PILs untersucht. PEHO-C₈ImOTs und PEHO-C₁₈ImOTs erwiesen sich als geeignete Nanoreaktoren zur Synthese katalytisch aktiver Metallnanopartikel und bewirkten eine effektive Stabilisierung der erhaltenen Kolloide. Versuche zum Phasentransfer von Kongorot belegten die hervorragende Eignung des PEHO-C₁₈ImOTs als Nanotransporter für hydrophile Moleküle aus wässriger Phase in die organische Chloroform-Phase. Das wasserlösliche PEHO-Methylimidazolium-Tosylat (PEHO-C₁ImOTs) ließ sich erfolgreich als Stabilisator in heterogenen Polymerisationen von Styrol und Pyrrol einsetzen. Durch Einarbeitung der PEHO-Alkylimidazolium-Tosylate in Styrol-Acrylnitril Copolymer (SAN) wurden PIL-SAN-Komposite erhalten, in denen das polyionische Additiv in Form von Nanophasen dispergiert war. Eine ausführlichere Beschreibung bislang untersuchter Anwendungen der PEHO-basierten PILs findet sich in der Einleitung in Kapitel 1.2.3.

Die Evaluierung weiterer konkreter Einsatzmöglichkeiten der nanostrukturierten PILs auf Basis von hyperverzweigtem PEHO war eines der zentralen Themen der vorliegenden Arbeit. Der Fokus ruhte dabei auf dem amphiphilen PEHO-C₁₈ImOTs, dessen Anwendungen als Nanotransporter, Dispergiermittel und Polymeradditiv in diesem Kapitel behandelt werden. Abbildung 7.1 gibt eine schematische Übersicht über die untersuchten Einsatzmöglichkeiten des PEHO-C₁₈ImOTs.

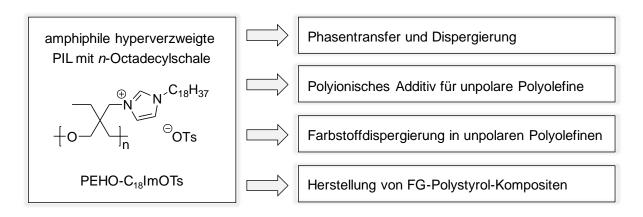


Abbildung 7.1: Übersicht über die untersuchten Anwendungen des amphiphilen PEHO-C₁₈ImOTs.

Zunächst wurde die Verwendbarkeit von PEHO-C₁₈ImOTs zum Phasentransfer des hydrophilen Lebensmittelfarbstoffs E133, von Magnetit-Nanopartikeln (Fe₃O₄-NPs) sowie von funktionalisiertem Graphen (FG) evaluiert. Zusätzlich wurde die Dispergierwirkung der amphiphilen PIL für FG im unpolaren Toluol untersucht. Ein weiteres Thema bestand in dem Einsatz hyperverzweigter PILs als polyionische Additive für die unpolaren Polyolefine Polypropylen (PP) und ein Ethen-1-Octen Copolymer, wobei außer dem PEHO-C₁₈ImOTs auch das PEHO-C₄ImOTs verwendet wurde. Aufbauend auf den Ergebnissen der Charakterisierung der PIL-Polyolefin-Blends wurden umfangreiche Untersuchungen zur PIL-vermittelten Dispergierung hydrophiler Farbstoffe in diesen Polyolefinen durchgeführt. Erste Versuche zum Einsatz von PEHO-C₁₈ImOTs bei der Herstellung von Kompositmaterialien aus FG und Polystyrol werden am Ende dieses Kapitels präsentiert.

Teile der im Rahmen der vorliegenden Arbeit erzielten und in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse sind Bestandteil einer aktuellen Veröffentlichung.^[129] Die betreffenden Textstellen sind durch Verweis auf diese Publikation kenntlich gemacht.

7.1 Phasentransfer und Dispergierung durch PEHO-C₁₈ImOTs

7.1.1 Phasentransfer hydrophiler Farbstoffe

Zahlreiche Untersuchungen befassen sich mit dem Einsatz dendritischer Polymere zum Transport und zur Einkapselung von Gastmolekülen. Hierfür werden amphiphil modifizierte, mizellähnliche Makromoleküle mit unterschiedlicher Polarität von folgeverzweigtem Kern und umgebender Schale verwendet. Während die Transporteigenschaften meist anhand des Phasentransfers von Farbstoffen evaluiert werden, zielt die diesbezügliche Forschung häufig auf die Entwicklung von Systemen ab, die sich in "drug delivery" Anwendungen zum Transport und zur Freisetzung von Wirkstoffen einsetzen lassen (siehe Kapitel 1.1.5).

Von *Schüler* durchgeführte Phasentransferexperimente mit dem wasserlöslichen Farbstoff Kongorot zeigten, dass die hyperverzweigten PEHO-Alkylimidazolium-Tosylate mit polarer innerer und unpolarer äußerer Schale einen Transport hydrophiler Moleküle aus wässriger Phase in die unpolare Chloroform-Phase bewirken.^[102] Der Vergleich der butyl-, dodecyl- und octadecylsubstituierten PILs ergab, dass letztere die besten Transporteigenschaften aufweist. Dies ist höchstwahrscheinlich auf die in dieser Reihe am stärksten ausgeprägte Amphiphilie des mit den langkettigen Octadecylresten ausgestatteten PEHO-C₁₈ImOTs zurückzuführen.

Zur Veranschaulichung des Transportvermögens des amphiphilen PEHO-C₁₈ImOTs wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein Versuch zum Phasentransfer des wasserlöslichen Lebensmittelfarbstoffs Brilliantblau FCF (E133) durchgeführt. Dazu wurde eine Lösung von PEHO-C₁₈ImOTs in Chloroform (1.4 mg/ml) mit demselben Volumen einer wässrigen Lösung des Triphenylmethanfarbstoffs (0.3 mg/ml) überschichtet. Nach kurzem Schütteln und Abwarten der Phasenseparation wurde eine intensiv blau gefärbte organische Phase und eine komplett entfärbte wässrige Phase erhalten (siehe Abbildung 7.2). [129] Der Farbstofftransport durch die hyperverzweigte PIL erfolgt demnach schnell und vollständig. Im Referenzversuch ohne PIL hingegen verblieb der Farbstoff in der wässrigen Phase, die organische Phase zeigte keinerlei Färbung.

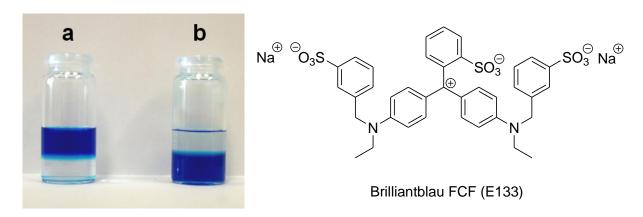


Abbildung 7.2: Links: E133 im System Wasser/Chloroform ohne (a) und mit (b) PEHO-C₁₈ImOTs (E133/PIL_{Transfer});^[129] rechts: Strukturformel des Lebensmittelfarbstoffs E133.

Anhand der Konzentrationen von E133- und Polymerlösung errechnet sich die theoretische Beladung des polyionischen Nanotransporters bei dem Phasentransferexperiment zu ca. 3 Farbstoffmolekülen pro PIL-Molekül. Aufgrund der Größe des Farbstoffmoleküls ist allerdings davon auszugehen, dass der Transport nicht durch einzelne PIL-Moleküle, sondern durch Aggregate aus mehreren PEHO-Amphiphilen bewirkt wird.

7.1.2 Phasentransfer und Dispergierung von Nanomaterialien

Aufgrund des großen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen unterscheiden sich die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Nanomaterialien deutlich von denen des entsprechenden makroskopischen Materials, woraus diverse Anwendungsmöglichkeiten in unterschiedlichsten Bereichen resultieren. Die Herstellbarkeit stabiler Nanopartikel-Dispersionen ist oft die entscheidende Voraussetzung für zahlreiche Anwendungen. Hierfür werden häufig polymere Dispergiermittel verwendet, wobei auch dendritische Polymere eine wichtige Rolle spielen (siehe Kapitel 1.1.5). Auch über den Einsatz linearer PILs zur Dispergierung und zum Phasentransfer von Nanopartikeln, einschließlich nanoskaliger Kohlenstoffmaterialien, wird berichtet (siehe Kapitel 1.2.1).

Die mizellartigen PEHO-Alkylimidazolium-PILs stellen hocheffektive Nanoreaktoren zur Synthese von Metallnanopartikeln dar und gewährleisten eine hervorragende elektrosterische Stabilisierung der erhaltenen Kolloide. [102,223-225] Ob sich diese PILs auch zur Dispergierung und zum Transport vorgefertigter Nanomaterialien eignen, wurde bislang jedoch nicht untersucht. Speziell das *n*-octadecylsubstituierte PEHO-C₁₈ImOTs mit seiner ausgeprägten amphiphilen Architektur sollte sich zum Transport und zur Stabilisierung von Nanomaterialien in unpolaren Lösungsmitteln eignen. Dies wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit anhand von Phasentransfer- und Dispergierversuchen überprüft. Als Nanomaterialien kamen Magnetit-Nanopartikel (Fe₃O₄-NPs) sowie funktionalisiertes Graphen (FG) zum Einsatz. Untersucht wurde dabei im Einzelnen:

- Phasentransfer von Fe₃O₄-NPs aus Wasser nach Toluol (Fe₃O₄/PIL_{Transfer})
- Phasentransfer von FG-Nanoplättchen aus Wasser nach Toluol (FG/PIL_{Transfer})
- Dispergierung und Stabilisierung von FG-Nanoplättchen in Toluol (FG/PIL_{Disp.})

Zur Untersuchung des PIL-vermittelten Phasentransfers von Fe_3O_4 -NPs stellte man in Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[262] eine wässrige kolloidale Lösung von Fe_3O_4 -NPs durch alkalische Fällung von Eisen(II)chlorid und Eisen(III)chlorid her. Anschließend überschichtete man eine Probe des erhaltenen Fe_3O_4 -Kolloids (11.5 mg/ml) mit demselben Volumen einer Lösung von PEHO- C_{18} ImOTs in Toluol (10 mg/ml) und ließ für 30 min kräftig rühren. Nach abgeschlossener Phasenseparation wurden eine schwarze organische

Phase und eine nur noch leicht dunkel gefärbte wässrige Phase erhalten, was den erfolgreichen Transport der Fe₃O₄-NPs durch das organophile PEHO-C₁₈ImOTs anzeigte. Die organische Phase wurde abgetrennt und blieb danach über mehrere Tage stabil, ohne dass eine Tendenz der Partikel zur Sedimentation beobachtet wurde. Dies belegt die exzellente Stabilisierung der Fe₃O₄-NPs durch die amphiphile PIL. In einem analog durchgeführten Referenzversuch, in dem anstatt der PIL-Lösung reines Toluol verwendet wurde, fand kein Phasentransfer der Fe₃O₄-NPs statt. Abbildung 7.3 zeigt die Reaktion des durch den PIL-vermittelten Phasentransfer erhaltenen Ferrofluids auf einen Magneten. Außerdem ist eine TEM-Aufnahme der sphärischen, PIL-stabilisierten Fe₃O₄-NPs abgebildet.



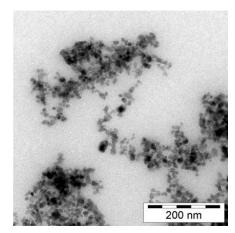
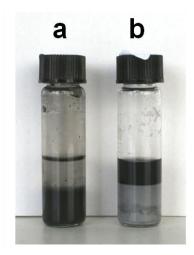


Abbildung 7.3: Durch Phasentransfer mit PEHO- C_{18} ImOTs erhaltene PIL-stabilisierte Fe₃O₄-NPs im unpolaren Toluol (Fe₃O₄/PIL_{Transfer}): Reaktion des Ferrofluids auf einen Magneten (links) und TEM-Aufnahme (rechts).

Durch chemische oder thermische Reduktion von Graphitoxid wird funktionalisiertes Graphen (FG) erhalten, welches über funktionelle Gruppen wie Hydroxy-, Phenol- und Carboxyl-Funktionen an der Oberfläche der Graphen-Nanoplättchen verfügt. [263-265] Mittels Hochdruckhomogenisierung lässt sich FG in Wasser (pH 10) und polaren organischen Lösungsmitteln dispergieren, ohne dass ein Zusatz von Additiven erforderlich ist. [265] Die Herstellung stabiler FG-Dispersionen in unpolaren organischen Lösungsmitteln stellt allerdings nach wie vor eine Herausforderung dar.

Zur Untersuchung, ob sich das amphiphile PEHO-C₁₈ImOTs zum Transport von FG-Nanoplättchen aus wässriger Phase in unpolare organische Lösungsmittel einsetzen lässt, wurde eine wässrige alkalische FG-Dispersion (0.25 mg/ml; pH 10) verwendet. Diese war durch Hochdruckhomogenisierung von bei 400 °C reduziertem FG hergestellt worden und

wurde von *Folke Tölle* zur Verfügung gestellt. Für das Phasentransferexperiment versetzte man die wässrige FG-Dispersion mit demselben Volumen einer Lösung von PEHO-C₁₈ImOTs in Toluol (0.25 mg/ml) und behandelte anschließend im Ultraschallbad. Daraufhin wurden eine stabile schwarze Toluol-Phase und eine nur noch schwach gräuliche wässrige Phase erhalten, was zeigt, dass der größte Teil der FG-Nanoplättchen in die unpolare Toluol-Phase transportiert wurde.^[129] Im Gegensatz dazu bewirkte die Ultraschallbehandlung im Referenzversuch, der mit reinem Toluol ohne PIL durchgeführt wurde, keine Veränderung. In Abbildung 7.4 ist der PIL-vermittelte Transport des FG aus der wässrigen Phase in die unpolare organische Phase gezeigt. Ebenfalls abgebildet ist eine TEM-Aufnahme der in der organischen Phase befindlichen Graphen-Nanoplättchen. Diese scheinen teilweise sogar in Form einzelner Nanoplättchen vorzuliegen, was auf eine gute Dispergierung und Stabilisierung durch die hyperverzweigte PIL hindeutet.



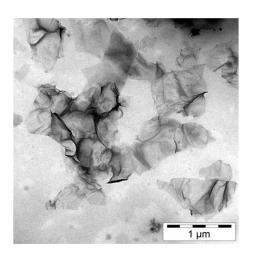


Abbildung 7.4: Links: FG im System Wasser/Toluol nach der Behandlung mit Ultraschall ohne (a) und mit (b) PEHO-C₁₈ImOTs (FG/PIL_{Transfer});^[129] rechts: TEM-Aufnahme der PIL-stabilisierten FG-Plättchen in Toluol.

Das Phasentransferexperiment zeigt, dass der PIL-vermittelte Transport von FG aus der wässrigen Phase eine Möglichkeit zur Herstellung stabiler FG-Dispersionen in unpolaren Lösungsmitteln darstellt. Allerdings hat diese Methode den Nachteil, dass auf diese Weise erhältliche organische FG-Dispersionen Spuren von Wasser enthalten, was für manche Anwendungen problematisch sein kann. Daher wurde untersucht, ob sich das PEHO-C₁₈ImOTs auch zur direkten Dispergierung und Stabilisierung von FG in Toluol ohne vorherigen Phasentransfer aus wässriger Phase einsetzen lässt. Für diese Untersuchungen

wurde eine Dispersion von FG in Toluol verwendet, die von Folke Tölle zur Verfügung gestellt wurde und durch Hochdruckhomogenisierung von bei 1000 °C reduziertem FG erhalten worden war. Da FG in reinem Toluol rasch sedimentiert, handelte es sich dabei allerdings um keine stabile Dispersion, sondern um einen Bodensatz von FG und einen klaren Überstand von Toluol. Durch Schütteln konnte das FG jedoch für wenige Minuten redispergiert werden, was die Entnahme eines definierten Volumens der Dispersion ermöglichte. Für die Dispergierversuche löste man unterschiedliche Mengen an PEHO-C₁₈ImOTs in der FG-Dispersion und behandelte die Mischungen anschließend für 1 min im Ultraschallbad. Die Konzentration der FG-Nanoplättchen betrug in allen Fällen 0.25 mg/ml, das Massenverhältnis von PIL zu FG wurde im Bereich von 1:1 bis 50:1 variiert. Zusätzlich wurde ein Referenzversuch ohne PEHO-C₁₈ImOTs durchgeführt. Abbildung 7.5 zeigt die PIL-haltigen FG-Dispersionen 1 h und 24 h nach der Ultraschallbehandlung.

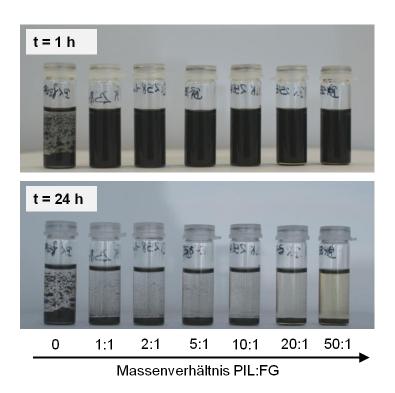


Abbildung 7.5: Durch PEHO-C₁₈ImOTs stabilisierte Dispersionen von FG-Nanoplättchen in Toluol (FG/PIL_{Disp.}) 1 h (oben) und 24 h (unten) nach der Behandlung mit Ultraschall.

In reinem Toluol setzt sich das FG rasch ab und lagert sich in Form großer Agglomerate an der Gefäßwand ab. In Gegenwart von PEHO-C₁₈ImOTs hingegen sind die Dispersionen selbst bei der niedrigsten untersuchten PIL-Konzentration von 0.25 mg/ml auch 1 h nach der

Ultraschallbehandlung noch vollständig stabil. Beim weiteren Stehen erfolgt eine langsame Sedimentation, und nach 24 h hat sich das FG in allen Dispersionen vollständig abgesetzt. Hinsichtlich der Dispersionsstabilität konnte keine Abhängigkeit vom PIL:FG-Verhältnis beobachtet werden. Allerdings scheinen sich mit zunehmender PIL-Konzentration kleinere FG-Agglomerate zu bilden, was sich daran erkennen lässt, dass der sich langsam absetzende Niederschlag mit größer werdendem PIL:FG-Verhältnis weniger voluminös und feiner verteilt ist. Diese Vermutung wird auch durch die Beobachtung gestützt, dass sich bei größerer PIL-Konzentration weniger FG-Partikel an der Gefäßwand ablagern. Die Charakterisierung der Dispersionen mittels TEM ließ aber keine eindeutigen Unterschiede erkennen, die (aus diesem Grund hier nicht abgebildeten) TEM-Aufnahmen zeigten in allen Fällen sowohl einzelne FG-Nanoplättchen als auch Agglomerate.

Die durchgeführten Phasentransfer- und Dispergierungsversuche belegen, dass sich das amphiphile PEHO-C₁₈ImOTs nicht nur zum Phasentransfer hydrophiler Moleküle, sondern auch zum Transport und zur Dispergierung von Nanopartikeln einschließlich Graphen-Nanoplättchen in unpolaren Medien einsetzen lässt. Es ist nicht notwendig, dass die hyperverzweigte PIL bereits bei der Nanopartikelsynthese zugegen ist, wie in bisherigen Arbeiten angewandt, [102,223-225] sondern sie kann auch nachträglich zum Phasentransfer und zur Dispergierung bereits vorgefertigter Nanomaterialien eingesetzt werden. Vermutlich führen Wechselwirkungen zwischen den positiv geladenen Imidazolium-Gruppen der PIL und der Oberfläche der Nanomaterialien zu einer Anlagerung an der Partikeloberfläche, wobei das hyperverzweigte PEHO-C₁₈ImOTs seine Konformation in oktopusartiger Weise ändert. [129] Die langkettigen Alkylreste der PIL gewährleisten dabei eine Solubilisierung in unpolaren Lösungsmitteln, und aus der Kombination mit den ionischen IL-Gruppen resultiert eine hervorragende elektrosterische Stabilisierung der Dispersionen. Die Fähigkeit des amphiphilen PEHO-C₁₈ImOTs zum Transport und zur Stabilisierung von Nanoobjekten macht diese hyperverzweigte PIL zu einem vielversprechenden Dispergiermittel zur Herstellung verschiedenster Nanokomposite und nanostrukturierter Hybridmaterialien. Eine diesbezügliche, im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchte Einsatzmöglichkeit besteht in der Herstellung von FG-Polystyrol-Kompositen, worauf in Kapitel 7.4 eingegangen wird.

7.2 Hyperverzweigte PILs als Additive für unpolare Polyolefine

Der Einsatz unterschiedlichster Additive und Füllstoffe ist eine gebräuchliche Methode zur Modifizierung und Anpassung der Eigenschaften von Standardkunststoffen für bestimmte Endanwendungen. [266] So dienen Additive zur Verbesserung der Beständigkeit von Polymeren gegen UV-Licht, Hitze, Alterung und Oxidation, und auch mechanische und rheologische Eigenschaften, Abrieb, Schlagzähigkeit, Farbe und Glanz lassen sich durch Additive gezielt einstellen, um nur einige Beispiele zu nennen. Durch Einarbeitung von nanoskaligen Füllstoffpartikeln in Polymere werden Nanokomposite erhalten, die aufgrund der großen spezifischen Oberfläche des Nanofüllstoffs auch bei Verwendung eines sehr geringen Additivanteils stark verbesserte oder völlig neue Materialeigenschaften aufweisen können. [267-^{269]} Neben diversen anorganischen Nanopartikeln und kohlenstoffbasierten Nanomaterialien werden auch hyperverzweigte Polymere, die sich als organische Nanopartikel auffassen lassen, als Polymeradditive eingesetzt. [26,63,64,270] Im Gegensatz zu linearen Polymeren weisen sie eine kompakte Morphologie auf, bilden keine Verschlaufungen und lassen sich zudem über geeignete Endgruppenfunktionalisierungen an das Matrixpolymer anpassen, woraus eine gleichmäßige Verteilung im Matrixpolymer resultiert. Außerdem wird die Schmelzviskosität thermoplastischer Kunststoffe durch Zusatz hyperverzweigter Polymere erniedrigt, was zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit ausgenutzt werden kann. [67,68]

Die hyperverzweigten PEHO-Alkylimidazolium-Tosylate stellen aufgrund ihrer hohen thermischen Stabilität geeignete Polymeradditive zur Einarbeitung in thermoplastische Kunststoffe mittels Schmelzextrusion dar. *Schüler* und *Herrlich* verwendeten diese PILs als polyionische Additive für SAN.^[102,127] Sie stellten fest, dass die PILs phasensepariert in der SAN-Matrix vorliegen, die Durchmesser der Tröpfchen bewegten sich im 100 nm-Bereich. Ein Weichmachereffekt wurde nicht beobachtet, und bei Zusatz von SiO₂- oder TiO₂-Nanopartikeln reicherten sich diese in den Polyelektrolytphasen an.

Aufgrund seiner ausgeprägten organophilen äußeren Schale könnte das hyperverzweigte PEHO-C₁₈ImOTs ein hochkompatibles Additiv speziell für unpolare Polyolefine darstellen. Ein Thema der vorliegenden Arbeit bestand in der Einarbeitung des PEHO-C₁₈ImOTs in zwei unpolare Polyolefine mittels Schmelzextrusion sowie der Charakterisierung der erhaltenen Blends. Als Matrixpolymere wurden isotaktisches Polypropylen (PP) und ein Ethen-1-Octen Copolymer (40 wt.-% Octen) verwendet, bei dem es sich um ein thermoplastisches Elastomer (TPE) handelt. Außerdem wurden zu Vergleichszwecken Blends aus PP und der mit den

kurzkettigen *n*-Butylresten ausgestatteten PIL PEHO-C₄ImOTs hergestellt. Tabelle 7.1 gibt eine Übersicht über die verwendeten Matrixpolymere. Wichtige Parameter der eingesetzten polyionischen Additive sind in Tabelle 5.2 in Kapitel 5.1 aufgeführt.

Tabelle 7.1: Zur Herstellung der PIL-Polyolefin-Blends verwendete Matrixpolymere.

Bezeichnung	Polymer	Handelsname (Hersteller)	T_g^a [°C]	T _m ^a [°C]	Matrix für
PP	isotaktisches Polypropylen	Moplen HP522H (LyondellBasell Industries)	k.A.	k.A.	PEHO-C ₄ ImOTs PEHO-C ₁₈ ImOTs
TPE	Ethen-1-Octen Copolymer (40 wt% Octen)	Engage 8400 (Dow)	-54	60	PEHO-C ₁₈ ImOTs

a) Angabe des Herstellers; k.A.: keine Angabe.

Die Einarbeitung der PILs in die Polyolefine erfolgte mittels Schmelzcompoundieren an einem Doppelschnecken-Mikrocompounder. Vor der Verarbeitung wurden die gemörserte PIL und das gemahlene Polyolefin bei Raumtemperatur vorgemischt. Der PIL-Gehalt wurde im Bereich von 0.25 wt.-% bis 2.0 wt.-% variiert, zum Vergleich wurden außerdem die reinen Polyolefine verarbeitet. Die Verarbeitungstemperatur betrug im Falle der PIL-PP-Blends 200 °C, die Herstellung der PIL-TPE-Blends erfolgte bei 100 °C. Nach 3-minütiger Verarbeitungszeit wurden mittels Mikrospritzguss Zug-Dehnungs-Prüfkörper oder DMA-Prüfkörper angefertigt. Tabelle 7.2 gibt eine Übersicht über die hergestellten Blends. In Abbildung 7.6 ist exemplarisch eine fotografische Aufnahme der Prüfkörper gezeigt, die durch Einarbeitung von PEHO-C₁₈ImOTs in PP erhalten wurden.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die im Rahmen dieser Arbeit erzielten und in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse bezüglich der Blends aus PEHO-C₁₈ImOTs und PP sowie PEHO-C₄ImOTs und PP Bestandteil einer aktuellen Veröffentlichung sind. [129]

Tabelle 7.2: Übersicht über die mittels Schmelzextrusion hergestellten PIL-Polyolefin-Blends.

Bezeichnung ^a	Matrixpolymer	PIL	PIL-Anteil [wt%]
PP/PEHO-C ₁₈ ImOTs-0.25	PP	PEHO-C ₁₈ ImOTs	0.25
PP/PEHO-C ₁₈ ImOTs-0.5	PP	PEHO-C ₁₈ ImOTs	0.50
PP/PEHO-C ₁₈ ImOTs-1.0	PP	PEHO-C ₁₈ ImOTs	1.0
PP/PEHO-C ₁₈ ImOTs-2.0	PP	PEHO-C ₁₈ ImOTs	2.0
TPE/PEHO-C ₁₈ ImOTs-0.25	TPE	PEHO-C ₁₈ ImOTs	0.25
TPE/PEHO-C ₁₈ ImOTs-0.5	TPE	PEHO-C ₁₈ ImOTs	0.50
TPE/PEHO-C ₁₈ ImOTs-1.0	TPE	PEHO-C ₁₈ ImOTs	1.0
TPE/PEHO-C ₁₈ ImOTs-2.0	TPE	PEHO-C ₁₈ ImOTs	2.0
PP/PEHO-C ₄ ImOTs-0.25	PP	PEHO-C ₄ ImOTs	0.25
PP/PEHO-C ₄ ImOTs-0.5	PP	PEHO-C ₄ ImOTs	0.50
PP/PEHO-C ₄ ImOTs-1.0	PP	PEHO-C ₄ ImOTs	1.0
PP/PEHO-C ₄ ImOTs-2.0	PP	PEHO-C₄ImOTs	2.0

a) Die Zahl am Ende der Probenbezeichnung gibt den Anteil des PIL-Additivs in Gewichtsprozent an.

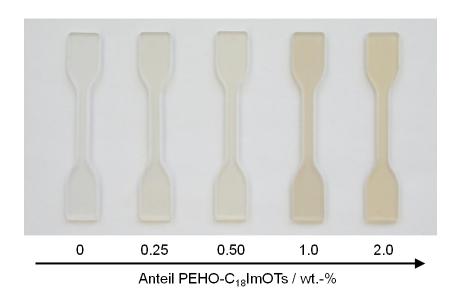


Abbildung 7.6: Blends aus PEHO- C_{18} ImOTs und isotaktischem PP mit variablem PIL-Anteil (PP/PEHO- C_{18} ImOTs-x; x = 0.25, 0.5, 1.0, 2.0). Zum Vergleich ist auch ein Prüfkörper aus reinem PP gezeigt.

Die durch Einarbeitung der PILs in isotaktisches PP und das Ethen-Octen Copolymer erhaltenen Prüfkörper waren transparent, wobei mit zunehmender Additivkonzentration infolge der Eigenfarbe der PILs eine schwache Braunfärbung der Blends zu erkennen war. Makroskopisch erschienen alle Prüfkörper homogen, was auf eine gute und einheitliche Verteilung des Additivs im Matrixpolymer schließen lässt.

Zur Untersuchung der Morphologie wurden die PIL-Polyolefin-Blends mittels TEM, AFM und SEM charakterisiert. Im Falle des PEHO-C₁₈ImOTs ergab die Charakterisierung, dass die amphiphile PIL sowohl im PP^[129] als auch im Ethen-Octen Copolymer in Form von sphärischen Nanophasen homogen dispergiert ist. Die Phasendurchmesser sind sehr klein und liegen im Bereich weniger 100 nm, teilweise sogar unter 100 nm, weshalb man von Nanokompositen sprechen kann. In Abbildung 7.7 und Abbildung 7.8 sind repräsentative TEM-, AFM- und SEM-Aufnahmen von PEHO-C₁₈ImOTs-PP-Blends gezeigt. Abbildung 7.9 zeigt zwei SEM-Aufnahmen von PEHO-C₁₈ImOTs im TPE.

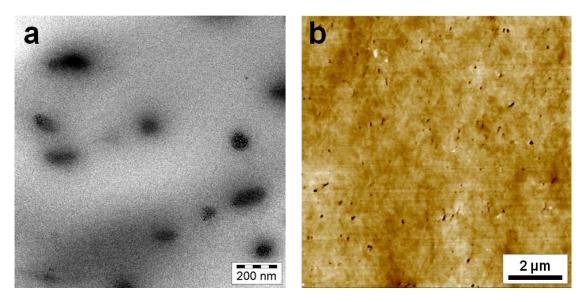


Abbildung 7.7: TEM-Bild (a) und AFM-Aufnahme (b) von PP/PEHO-C₁₈ImOTs-2.0.

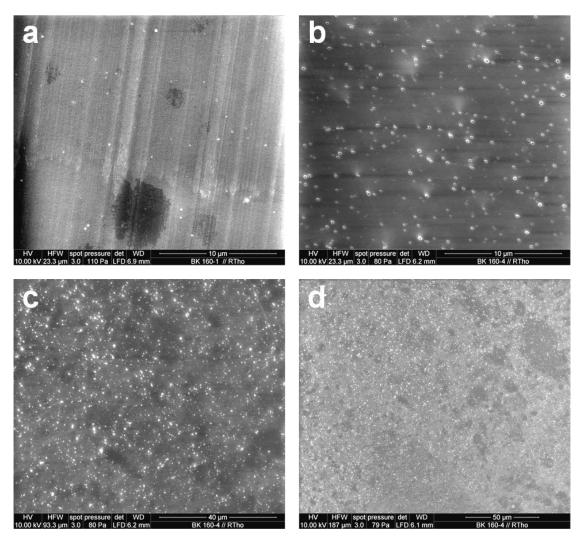


Abbildung 7.8: SEM-Aufnahmen von PP/PEHO- C_{18} ImOTs-0.25 (a) und PP/PEHO- C_{18} ImOTs-2.0 (b, c und d).

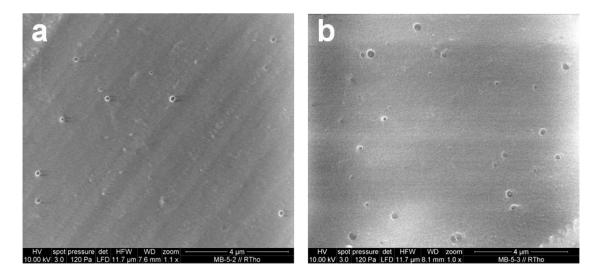


Abbildung 7.9: SEM-Aufnahmen von TPE/PEHO- C_{18} ImOTs-0.5 (a) und TPE/PEHO- C_{18} ImOTs-1.0 (b).

Die SEM-Aufnahmen der PIL-Polyolefin-Blends zeigen, dass die PEHO-C₁₈ImOTs-Nanotröpfchen bei allen untersuchten PIL-Konzentrationen gleichmäßig im Matrixpolymer verteilt sind. Die Größenverteilung der sphärischen PIL-Phasen ist bei allen untersuchten Additivkonzentrationen relativ eng. Mit steigendem Anteil an PEHO-C₁₈ImOTs wird eine deutliche Zunahme der Anzahl der Phasen beobachtet, wohingegen die Phasendurchmesser nur geringfügig größer werden. In Tabelle 7.3 sind die anhand der SEM-Aufnahmen bestimmten mittleren Durchmesser der PEHO-C₁₈ImOTs-Phasen in PP sowie im Ethen-Octen Copolymer aufgeführt. Die Abhängigkeit der Phasengrößen von der PIL-Konzentration ist zusätzlich in Abbildung 7.10 graphisch veranschaulicht. In PP reichen die mittleren Größen der PEHO-C₁₈ImOTs-Tröpfchen von ca. 120 nm bei 0.25 wt.-% PIL bis ca. 160 nm bei 1.0 wt.-% PIL. ^[129] Die weitere Erhöhung der Additivkonzentration auf 2.0 wt.-% bewirkt keine weitere Größenzunahme, sondern lediglich eine Zunahme der Anzahl der PIL-Tröpfchen. Im Ethen-Octen Copolymer sind die Polyelektrolytphasen etwas größer als im PP. Die Durchmesser steigen von ca. 190 nm bei 0.25 wt.-% PEHO-C₁₈ImOTs auf ca. 250 nm bei 2.0 wt.-% Additiv an.

Tabelle 7.3: Durchmesser der PEHO-C₁₈ImOTs-Nanophasen in PP und im Ethen-Octen Copolymer.

Bezeichnung	Matrixpolymer	PIL-Anteil [wt%]	d (SEM) ^a [nm]	δ _{d (SEM)} ^b [%]
PP/PEHO-C ₁₈ ImOTs-0.25	PP	0.25	121 ± 39	32
PP/PEHO-C ₁₈ ImOTs-0.5	PP	0.50	151 ± 47	31
PP/PEHO-C ₁₈ ImOTs-1.0	PP	1.0	164 ± 56	34
PP/PEHO-C ₁₈ ImOTs-2.0	PP	2.0	163 ± 51	31
TPE/PEHO-C ₁₈ ImOTs-0.25	TPE	0.25	187 ± 30	16
TPE/PEHO-C ₁₈ ImOTs-0.5	TPE	0.50	192 ± 87	45
TPE/PEHO-C ₁₈ ImOTs-1.0	TPE	1.0	205 ± 69	34
TPE/PEHO-C ₁₈ ImOTs-2.0	TPE	2.0	248 ± 68	27

a) Anhand der SEM-Aufnahmen bestimmter mittlerer Durchmesser der PEHO-C₁₈ImOTs-Phasen mit Standardabweichung; die Ergebnisse der Charakterisierung der PEHO-C₁₈ImOTs-PP-Blends sind Bestandteil einer aktuellen Veröffentlichung; ^[129] b) Relative Standardabweichung des mittleren Phasendurchmessers.

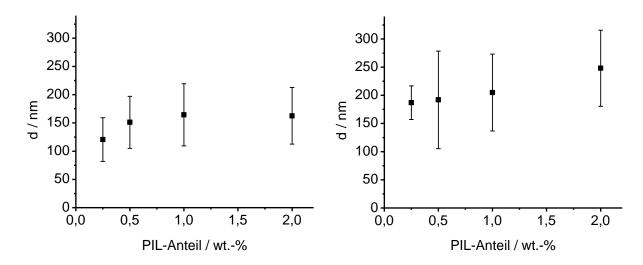
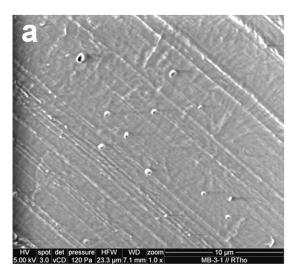


Abbildung 7.10: Mittlere Durchmesser der PEHO-C₁₈ImOTs-Nanophasen in PP (links) und im Ethen-Octen Copolymer (rechts).

Die sehr geringen durchschnittlichen Größen der PEHO- C_{18} ImOTs-Phasen, die im Falle von PP bei allen untersuchten PIL-Konzentrationen deutlich unter 200 nm und im Falle des TPE zumindest bei PIL-Anteilen von ≤ 0.50 wt.-% unter 200 nm liegen, belegen die gute Verträglichkeit der organophil substituierten PIL mit den unpolaren Matrixpolymeren. Die geringen Durchmesser und die gleichmäßige Verteilung der PIL-Phasen offenbaren, dass das PEHO- C_{18} ImOTs ein hochkompatibles Additiv für unpolare Polyolefine darstellt, das sich hervorragend zur einfachen Verarbeitung mittels Schmelzextrusion eignet.

Die Morphologieuntersuchung der zu Vergleichszwecken mit dem kurzkettig substituierten PEHO-C₄ImOTs hergestellten PP-Blends ergab, dass auch der Butylimidazolium-Polyelektrolyt in Form sphärischer Tröpfchen phasensepariert in der PP-Matrix vorliegt. [129] Im Vergleich zum PEHO-C₁₈ImOTs bildet das PEHO-C₄ImOTs jedoch sehr viel größere Phasen. In Abbildung 7.11 sind SEM-Aufnahmen der PIL-PP-Blends mit 0.25 wt.-% PEHO-C₄ImOTs und 0.25 wt.-% PEHO-C₁₈ImOTs gegenübergestellt.



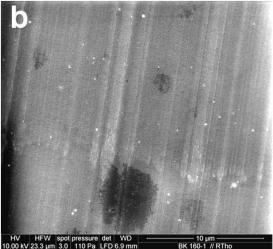


Abbildung 7.11: SEM-Aufnahmen von PP/PEHO- C_4 ImOTs-0.25 (a) und PP/PEHO- C_{18} ImOTs-0.25 (b).

Die SEM-Aufnahmen der PEHO-C₄ImOTs-PP-Blends lassen PIL-Phasen erkennen, die je nach Additivgehalt Größen von mehreren 100 nm bis hin zu wenigen Mikrometern erreichen. Mit zunehmendem PIL-Anteil beobachtet man in erster Linie eine drastische Vergrößerung der Phasendurchmesser und nicht, wie beim PEHO-C₁₈ImOTs, eine Zunahme der Anzahl der Phasen bei nur moderat wachsender Phasengröße. So beträgt der mittlere Phasendurchmesser bei 0.25 wt.-% PEHO-C₄ImOTs knapp 500 nm und steigt auf fast 1500 nm bei 2.0 wt.-% PEHO-C₄ImOTs an (siehe Tabelle 7.4). Zudem verbreitert sich die Größenverteilung mit zunehmendem PIL-Gehalt tendenziell stark. In Abbildung 7.12 ist die Größenzunahme der PEHO-C₄ImOTs-Phasen mit steigendem PIL-Anteil veranschaulicht. Zum Vergleich sind die Durchmesser der PEHO-C₁₈ImOTs-Phasen in PP mit eingetragen.

Tabelle 7.4: Durchmesser der PEHO-C₄ImOTs-Phasen in PP.

Bezeichnung	PIL-Anteil [wt%]	d (SEM) ^a [nm]	δ _{d (SEM)} ^b [%]
PP/PEHO-C ₄ ImOTs-0.25	0.25	489 ± 124	25
PP/PEHO-C ₄ ImOTs-0.5	0.50	593 ± 71	12
PP/PEHO-C ₄ ImOTs-1.0	1.0	1042 ± 420	40
PP/PEHO-C ₄ ImOTs-2.0	2.0	1453 ± 698	48

a) Anhand der SEM-Aufnahmen bestimmter mittlerer Durchmesser der PEHO-C₄ImOTs-Phasen mit Standardabweichung; die Ergebnisse der Charakterisierung der PEHO-C₄ImOTs-PP-Blends sind Bestandteil einer aktuellen Veröffentlichung; ^[129] b) Relative Standardabweichung des mittleren Phasendurchmessers.

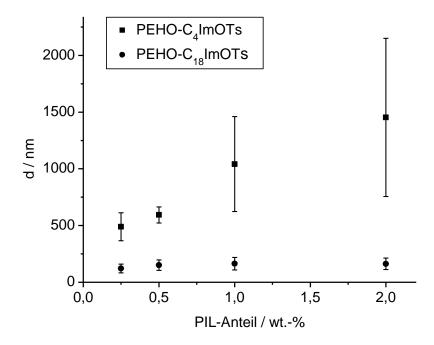


Abbildung 7.12: Mittlere Durchmesser der PEHO-C₄ImOTs-Phasen in PP. Zum Vergleich sind die entsprechenden Werte des PEHO-C₁₈ImOTs mit aufgeführt.

Die sehr großen Phasendurchmesser der PEHO-C₄ImOTs-Tröpfchen und die starke Zunahme der Partikelgrößen sowie der Partikelgrößenverteilung mit steigender PIL-Konzentration zeigen, dass der mit einer schwach ausgeprägten Alkylschale aus kurzkettigen Butylresten ausgestattete Polyelektrolyt nur wenig kompatibel mit der unpolaren PP-Matrix ist. Im Gegensatz dazu bewirken die langkettigen Octadecylsubstituenten des PEHO-C₁₈ImOTs eine sehr gute Verträglichkeit von hyperverzweigter PIL und unpolarer PP-Matrix, woraus eine homogene Dispergierung in unpolaren Polyolefinen unter Ausbildung nanoskaliger polyionischer Kompartimente resultiert. Die sehr unterschiedliche Kompatibilität von Butylund Octadecylimidazolium-Polyelektrolyt mit PP lässt sich auch anhand der Oberflächenenergien der Polymere nachvollziehen. Die Oberflächenenergie des PEHO-C₁₈ImOTs beträgt lediglich 36 mN/m^[127] und liegt damit nahe bei dem Wert von isotaktischem PP von etwa 30 mN/m^[271]. Die Oberflächenenergie von PEHO-C₄ImOTs hingegen ist mit 69 mN/m^[127] viel größer, was die so unterschiedlich stark ausgeprägte Tendenz der beiden hyperverzweigten PILs zur Phasenseparation in der PP-Matrix erklärt.

Aufgrund der Ausbildung nanoskaliger polyionischer Kompartimente stellt das PEHO-C₁₈ImOTs ein äußerst interessantes Additiv für unpolare Polyolefine dar. Eine wichtige Voraussetzung für den Einsatz dieser PIL als Additiv ist jedoch, dass die PIL-Nanophasen keinen negativen Einfluss auf die Eigenschaften des Matrixpolymers ausüben. Um dies zu überprüfen, wurden zum einen die mechanischen und zum anderen die thermischen Eigenschaften der PEHO-C₁₈ImOTs-PP-Nanokomposite näher untersucht. Die Ergebnisse der mechanischen Charakterisierung mittels Zug-Dehnungs-Versuchen sind in Tabelle 7.5 aufgeführt und in Abbildung 7.13 graphisch dargestellt.

Tabelle 7.5: Mechanische Eigenschaften der PEHO-C₁₈ImOTs-PP-Nanokomposite.

Bezeichnung	PIL-Anteil [wt%]	E-Modul [MPa]	Fließspannung [MPa]	Bruchdehnung [%]
PP	0	1770 ± 100	41.7 ± 0.6	520 ± 30
PP/PEHO-C ₁₈ ImOTs-0.25	0.25	1880 ± 50	43.1 ± 0.3	480 ± 30
PP/PEHO-C ₁₈ ImOTs-0.5	0.50	1830 ± 70	42.5 ± 0.6	430 ± 160
PP/PEHO-C ₁₈ ImOTs-1.0	1.0	1770 ± 100	40.9 ± 1.1	430 ± 190
PP/PEHO-C ₁₈ ImOTs-2.0	2.0	1910 ± 80	43.3 ± 1.2	320 ± 280

Zug-Dehnungs-Prüfkörper: Typ A nach ISO 527; Prüfgeschwindigkeit: 1 mm/min für E-Modul, dann 20 mm/min.

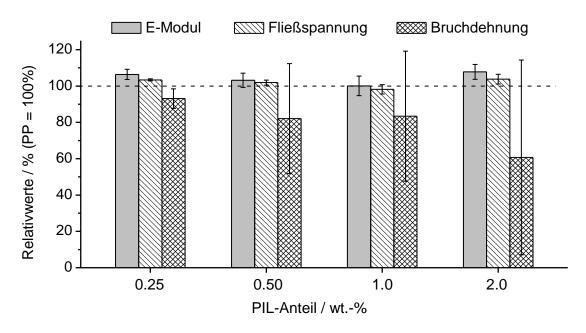


Abbildung 7.13: Relative Werte von E-Modul, Fließspannung und Bruchdehnung der PEHO- C_{18} ImOTs-PP-Blends bezogen auf reines PP.

Die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der PEHO-C₁₈ImOTs-PP-Nanokomposite ergab, dass die hyperverzweigte PIL keinen Einfluss auf E-Modul und Fließspannung hat. Beide Parameter verharren unabhängig von der PIL-Konzentration auf dem Niveau des reinen PP. Lediglich die Bruchdehnung nimmt mit steigendem PIL-Anteil tendenziell ab, wobei bis zu einer PIL-Konzentration von 1.0 wt.-% immer noch ca. 80% des Wertes von reinem PP erreicht werden. Zu beachten ist allerdings, dass die in den Einzelmessungen bestimmten Werte der Bruchdehnung ab 0.50 wt.-% PEHO-C₁₈ImOTs im Gegensatz zu E-Modul und Fließspannung stark schwankten. Daraus ergibt sich bei der Mittelung ein sehr großer Fehler, was die Interpretation erschwert. Eine mögliche Ursache hierfür könnte in beim Spritzguss entstandenen kleineren Inhomogenitäten liegen. Als wesentliches Ergebnis der mechanischen Charakterisierung ist jedoch festzuhalten, dass das Verhalten im elastischen Bereich und der Fließpunkt durch das polyionische Additiv nicht negativ beeinflusst werden.

Zur Überprüfung der thermischen Eigenschaften wurden die PEHO- C_{18} ImOTs-PP-Nanokomposite mittels DSC untersucht. Ein Schmelzen der hyperverzweigten PIL wurde aufgrund der niedrigen Additivkonzentrationen nicht detektiert. Der Glasübergang des PP konnte in den DSC-Kurven nicht beobachtet werden, die Schmelzpunkte des Matrixpolymers hingegen waren eindeutig identifizierbar. Die PIL-Nanophasen üben einen Einfluss auf das Kristallisationsverhalten der PP-Matrix aus. Die DSC-Abkühlkurven zeigten, dass die Kristallisationstemperatur (T_c) des PP durch die nanoskalig verteilte PIL erhöht wird. In Abbildung 7.14 sind exemplarisch die DSC-Abkühlkurven von reinem PP sowie der PIL-PP-Nanokomposite mit 0.50 wt.-% und mit 2.0 wt.-% PEHO- C_{18} ImOTs gezeigt. Tabelle 7.6 fasst die Ergebnisse der Charakterisierung der PEHO- C_{18} ImOTs-PP-Blends mittels DSC zusammen. Mit aufgeführt ist der Kristallinitätsgrad α der PP-Matrix, der anhand der Schmelzenthalpie ($\Delta H_{\rm m}$) unter Berücksichtigung des Gewichtsanteils w(PP) des Polyolefins sowie der theoretischen Schmelzenthalpie von 100% kristallinem isotaktischem PP (207 J/ $g^{[272]}$) berechnet wurde (siehe Gleichung 7.1).

$$\alpha = \frac{\Delta H_{\rm m}}{w(PP) \cdot 207 \text{ J/g}}$$

Gleichung 7.1: Berechnung des Kristallinitätsgrads α der PEHO-C₁₈ImOTs-PP-Blends.

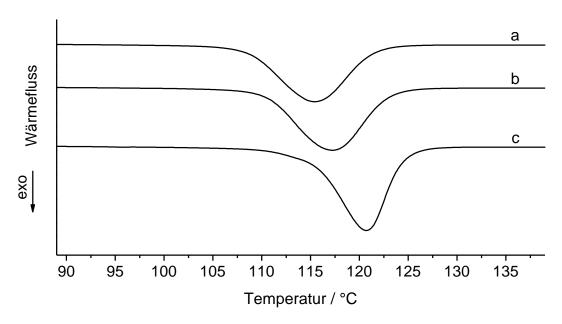


Abbildung 7.14: DSC-Abkühlkurven von reinem PP (a), PP/PEHO- C_{18} ImOTs-0.5 (b) und PP/PEHO- C_{18} ImOTs-2.0 (c).

Tabelle 7.6: Ergebnisse der Charakterisierung der PEHO-C₁₈ImOTs-PP-Nanokomposite mittels DSC.

Bezeichnung	PIL-Anteil [wt%]	T _c (DSC) ^a [°C]	T _m (DSC) ^b [°C]	ΔH_m $(DSC)^b$ $[J/g]$	α [%]
PP	0	115	165	87.3	42
PP/PEHO-C ₁₈ ImOTs-0.25	0.25	117	164	95.7	46
PP/PEHO-C ₁₈ ImOTs-0.5	0.50	117	165	95.5	46
PP/PEHO-C ₁₈ ImOTs-1.0	1.0	120	163	94.9	46
PP/PEHO-C ₁₈ ImOTs-2.0	2.0	121	163	96.0	47

DSC-Aufheiz- und Abkühlrate: 10 K/min; Kristallisations- und Schmelztemperatur beziehen sich auf das Maximum von Kristallisations- bzw. Schmelzpeak; a) bestimmt anhand der Abkühlkurve; b) bestimmt anhand der 2. Aufheizkurve.

Mit zunehmendem PIL-Anteil steigt die anhand der DSC-Abkühlkurven bestimmte Kristallisationstemperatur des PP tendenziell leicht an. Im Falle des reinen PP liegt sie bei 115 °C, erhöht sich auf 117 °C bei einem PIL-Anteil von 0.25 wt.-% und erreicht bei 2.0 wt.-% PEHO-C₁₈ImOTs 121 °C. Dies deutet darauf hin, dass die PIL-Nanophasen einen nukleierenden Effekt auf das Matrixpolymer ausüben. Die Schmelztemperatur wird durch das polyionische Additiv nicht beeinflusst. Sie liegt bei den beiden höchsten PIL-Konzentrationen mit 163 °C zwar etwas unter der des reinen PP von 165 °C, der Unterschied liegt aber im

Rahmen des Messfehlers, und ein Trend ist in der Konzentrationsreihe nicht erkennbar. Dafür wird aber ein eindeutiger Einfluss der hyperverzweigten PIL auf die Kristallinität der PP-Matrix beobachtet. Während sie im Falle des reinen PP bei 42% liegt, steigt sie in Gegenwart von 0.25 wt.-% PEHO-C₁₈ImOTs sprunghaft auf 46% an und erreicht bei 2.0 wt.-% PEHO-C₁₈ImOTs einen Wert von 47%. Diese Beobachtung bestätigt die nukleierende Wirkung der PIL-Nanophasen auf das PP.

Als zentrales Ergebnis der Versuche zur Einarbeitung der hyperverzweigten PILs in PP und das Ethen-Octen Copolymer mittels Schmelzextrusion ist festzuhalten, dass das PEHO-C₁₈ImOTs aufgrund seiner ausgeprägten äußeren Alkylschale ein hochkompatibles Additiv für diese unpolaren Polyolefine darstellt, das sich in Form nanoskaliger Kompartimente homogen im Matrixpolymer verteilt. Das mit den spärlichen Butylresten ausgestattete PEHO-C₄ImOTs hingegen erwies sich als nur wenig kompatibel mit PP, was sich in der Ausbildung deutlich größerer, bis in die Mikrometerskala reichender PIL-Phasen ausdrückt. Die weitere Untersuchung der PEHO-C₁₈ImOTs-PP-Nanokomposite ergab, dass die mechanischen Eigenschaften des Matrixpolymers im elastischen Bereich durch die PIL nicht negativ beeinflusst werden und dass die PIL-Nanophasen einen nukleierenden Effekt auf das PP ausüben. Damit stellt das amphiphile PEHO-C₁₈ImOTs ein vielversprechendes Additiv für unpolare Polyolefine dar. Die einfache Verarbeitbarkeit mittels Schmelzextrusion, die gute Kompatibilität mit unpolaren thermoplastischen Kunststoffen und die Ausbildung nanoskaliger polyionischer Kompartimente versprechen vielfältige Einsatzmöglichkeiten dieser PIL zur Herstellung diverser funktioneller Nanokomposite. Versuche zur Evaluierung diesbezüglicher Anwendungen des PEHO-C₁₈ImOTs werden im folgenden Kapitel vorgestellt.

7.3 PIL-vermittelte Dispergierung hydrophiler Farbstoffe in unpolaren Polyolefinen

Damit Additive die gewünschte Wirkung voll entfalten können, ist eine gute Dispergierung im Anwendungsmedium erforderlich. Dies gilt auch für das Einfärben von Kunststoffen, welches üblicherweise durch den Zusatz von Farbmitteln vorgenommen wird. [266] Allgemein unterscheidet man bei Farbmitteln zwischen Farbstoffen, die im Anwendungsmedium molekular gelöst vorliegen, und Pigmenten, die in Form von Partikeln dispergiert sind. [273] Organische Farbstoffe bieten hierbei im Gegensatz zu Pigmentpartikeln den Vorteil von Transparenz und hoher Farbstärke, wohingegen anorganische Pigmente deutlich kostengünstiger sind. [274,275] Zum Färben thermoplastischer Kunststoffe wird das Farbmittel meist während der Schmelzverarbeitung zugefügt. [266] Allerdings sind viele organische Farbstoffe, speziell im Falle sehr unpolarer Polyolefine wie Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP), im Kunststoff nicht oder nur schlecht löslich. [274] Die Folgen sind neben schlechter Einfärbung des Kunststoffs Migration und "Ausbluten". [276] Um eine Kompatibilisierung von Farbstoff und Polyolefinmatrix zu erreichen, können amphiphile Polymere als Dispergiermittel eingesetzt werden. Ein Beispiel sind mit Polypropylenglykoloder Polyethylenglykol-Ketten ausgestattete quartäre Ammoniumverbindungen, die zur Färbung von PP-Copolymeren mit anionischen Farbstoffen verwendet wurden. [277] Auch dendritische Polymere mit amphiphiler Kern-Schale-Architektur können zur Solubilisierung polarer Farbstoffe in unpolaren Polyolefinen dienen. So wird über den Einsatz amphiphil modifizierter hyperverzweigter Polyester zum Transport und zur homogenen Dispergierung eines polaren Farbstoffs in PE und PP berichtet. [278] Stearoyl- und palmitoylmodifizierte Polypropylenimine wurden zur Einfärbung von PE mit verschiedenen wasserlöslichen Farbstoffen genutzt. [279]

Das hyperverzweigte PEHO-C₁₈ImOTs eignet sich als Nanotransporter zum Phasentransfer hydrophiler Farbstoffe aus der wässrigen Phase in unpolare Lösungsmittel. Außerdem stellt die amphiphile PIL ein hochkompatibles Additiv für unpolare Polyolefine dar, wie die Versuche zur Einarbeitung in PP und das Ethen-Octen Copolymer zeigten. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte untersucht werden, ob sich das PEHO-C₁₈ImOTs auch zum Transport und zur Solubilisierung polarer Farbstoffe in unpolaren Polyolefinschmelzen eignet. Die Vorgehensweise ist in Abbildung 7.15 schematisch dargestellt. Zunächst belud man die amphiphile PIL mit dem hydrophilen Farbstoff, dann wurde der mit dem Farbstoff

beladenen Nanotransporter zusammen mit dem Polyolefin schmelzextrudiert. Dies sollte zu einer homogenen Färbung des Polyolefins führen, wohingegen ohne Nanotransporter eine schlechte Dispergierung des polaren Farbstoffs im unpolaren Kunststoff zu erwarten ist.

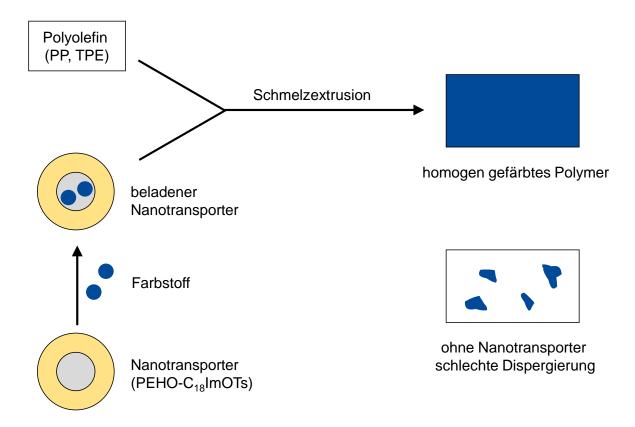


Abbildung 7.15: Verwendung von PEHO-C₁₈ImOTs als Nanotransporter zur Dispergierung hydrophiler Farbstoffe in unpolaren Polyolefinen (schematisch).

Für die Transportversuche wurde der bereits in Kapitel 7.1.1 vorgestellte wasserlösliche Lebensmittelfarbstoff E133 verwendet, als unpolare Polyolefine kamen wieder PP sowie das Ethen-Octen Copolymer zum Einsatz. Die PIL-vermittelte Dispergierung von E133 in PP wird im folgenden Kapitel beschrieben, die Ergebnisse sind auch Bestandteil einer aktuellen Publikation. [129] Der Transport von E133 sowie eines pH-responsiven Farbstoffe in das Ethen-Octen Copolymer ist Inhalt von Kapitel 7.3.2.

7.3.1 Dispergierung von E133 in PP mittels PEHO-C₁₈ImOTs

Zur PIL-vermittelten Dispergierung von E133 in PP wurde das hyperverzweigte PEHO-C₁₈ImOTs zunächst mit dem hydrophilen Farbstoff beladen. Dies erfolgte durch Lösen von PIL und Farbstoff in einer Mischung aus CHCl₃ und MeOH. Nach Schütteln über Nacht wurden die Lösungsmittel entfernt und die erhaltene feste Mischung gründlich bei 80 °C am Hochvakuum getrocknet. Die mit dem Farbstoff beladene PIL wurde – analog wie bei der Herstellung der PIL-PP-Blends ohne Farbstoff – mit PP an einem Doppelschnecken-Mikrocompounder schmelzcompoundiert. Nach 3-minütiger Verarbeitung bei 200 °C wurden mittels Mikrospritzguss Prüfkörper angefertigt. Tabelle 7.7 gibt eine Übersicht über die Zusammensetzungen zweier auf diese Weise hergestellter Blends, die unter Verwendung von PIL-Farbstoff-Mischungen mit unterschiedlichem Verhältnis von PIL und E133 erhalten wurden und die sich sowohl im PIL-Anteil als auch im Farbstoffgehalt unterscheiden. Zum Vergleich wurden PP und E133 ohne die hyperverzweigte PIL unter ansonsten identischen Bedingungen verarbeitet.

Tabelle 7.7: PP-Blends mit PEHO-C₁₈ImOTs und dem Farbstoff E133.

Bezeichnung ^a	PIL-Anteil [wt%]	E133-Gehalt [wt%]
PP/PEHO-C ₁₈ ImOTs/E133-0.04	0.25	0.04
PP/PEHO-C ₁₈ ImOTs/E133-0.11	0.50	0.11
PP/E133-0.11	-	0.11

a) Die Zahl am Ende der Probenbezeichnung gibt den Farbstoffgehalt des Blends in Gewichtsprozent an.

In Abbildung 7.16 sind fotografische Aufnahmen der unter Verwendung von PEHO-C₁₈ImOTs hergestellten PIL-PP-E133-Blends gezeigt. Zum Vergleich sind ein Prüfkörper aus reinem PP sowie der aus PP und E133 ohne die amphiphile PIL erhaltene Prüfkörper abgebildet.

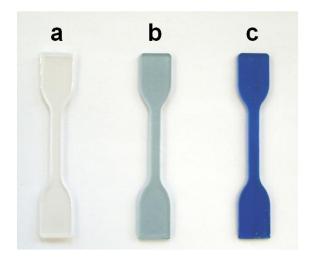




Abbildung 7.16: Reines PP (a), PP/E133-0.11 (b), PP/PEHO- C_{18} ImOTs/E133-0.11 (c), PP/PEHO- C_{18} ImOTs/E133-0.04 (d).

Wie aus Abbildung 7.16 (links) ersichtlich, verteilt sich der hydrophile Farbstoff E133 ausgesprochen schlecht in der unpolaren PP-Matrix. Der durch Schmelzverarbeitung von PP mit 0.11 wt.-% E133 erhaltene Prüfkörper ist kaum gefärbt, und mit bloßem Auge sind große, schlecht dispergierte Farbstoffpartikel erkennbar. In Gegenwart von PEHO-C₁₈ImOTs hingegen ergibt sich ein völlig anderes Bild. Bei demselben Farbstoffgehalt bewirken bereits 0.50 wt.-% der amphiphilen PIL eine homogene Dispergierung des E133 in der unpolaren PP-Matrix und eine intensive, brilliante Blaufärbung des PP. [129] Ursächlich für die intensive Färbung ist aller Wahrscheinlichkeit nach eine Anreicherung und Solubilisierung des Farbstoffs in den nanoskaligen PIL-Kompartimenten (vgl. Kapitel 7.2). Auch der PP-Farbstoff-Blend, der unter Verwendung geringerer Mengen an E133 (0.04 wt.-%) und PEHO-C₁₈ImOTs (0.25 wt.-%) hergestellt wurde, lässt eine homogene Farbstoffdispergierung und eine gleichmäßige, leuchtende Blaufärbung erkennen (Abbildung 7.16, rechts). Infolge des geringeren Farbstoffgehalts ist die Färbung jedoch weniger intensiv und heller, was darauf hindeutet, dass sich durch gezielte Variation von PIL- und Farbstoffgehalt unterschiedlich intensive Farbtöne erzielen lassen. Als zentrales Ergebnis der eindrucksvollen Versuche zur PIL-vermittelten Dispergierung des Farbstoffs E133 in PP ist festzuhalten, dass sich das PEHO-C₁₈ImOTs nicht nur als hocheffektiver Nanotransporter für polare Moleküle in unpolaren Lösungsmitteln, sondern auch in unpolaren Polymerschmelzen einsetzen lässt.

Um zu überprüfen, ob die amphiphile Architektur des hyperverzweigten PEHO-C₁₈ImOTs mit polymerem folgeverzweigtem Kern, polarer innerer IL-Schale und ausgeprägter äußerer Octadecylschale für eine effektive Dispergierung des E133 im unpolaren PP überhaupt erforderlich ist, wurden zwei Vergleichsexperimente durchgeführt. Zum einen wurde untersucht, ob auch das mit den deutlich kürzeren *n*-Butylsubstituenten ausgestattete PEHO-C₄ImOTs als Transporter für den polaren Farbstoff fungiert. Zum anderen wurde evaluiert, ob sich auch das niedermolekulare 1-Methyl-3-octadecylimidazolium Tosylat (C₁C₁₈ImOTs) zur Dispergierung von E133 in PP einsetzen lässt. Bei dieser Verbindung, die aufgrund ihres Schmelzpunkts von ca. 100 °C gerade noch als IL bezeichnete werden kann, handelt es sich gewissermaßen um das niedermolekulare Analogon des PEHO-C₁₈ImOTs. Die Struktur dieser amphiphilen IL ist in Abbildung 7.17 gezeigt. Die linearen Wiederholungseinheiten der hyperverzweigten PILs PEHO-C₄ImOTs und PEHO-C₁₈ImOTs sind zum Vergleich mit abgebildet.

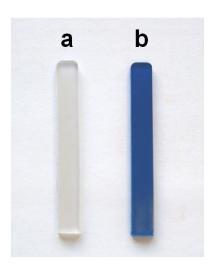
Abbildung 7.17: Lineare Wiederholungseinheiten der hyperverzweigten PILs PEHO-C₄ImOTs und PEHO-C₁₈ImOTs sowie Strukturformel der IL 1-Methyl-3-octadecylimidazolium Tosylat.

Die Versuche zur Verwendung von PEHO-C₄ImOTs und C₁C₁₈ImOTs als Dispergiermittel für E133 in PP wurden in analoger Weise wie für PEHO-C₁₈ImOTs beschrieben durchgeführt. Zunächst belud man die potentiellen Transporter mit dem hydrophilen Farbstoff, anschließend wurden die erhaltenen homogenen Mischungen aus Farbstoff und PIL bzw. IL mittels Schmelzextrusion in PP eingearbeitet. Der Gewichtsanteil des Farbstoffs betrug jeweils 0.11 wt.-%, der des Dispergiermittels 0.50 wt.-%. Tabelle 7.8 gibt eine Übersicht über die durchgeführten Versuche. Der Vollständigkeit halber ist auch der entsprechende Blend aufgeführt, der unter Verwendung von PEHO-C₁₈ImOTs hergestellt wurde. Abbildung 7.18 zeigt fotografische Aufnahmen der erhaltenen Prüfkörper.

Tabelle 7.8: Versuche zur Dispergierung von E133 in PP durch unterschiedliche Dispergiermittel.

Bezeichnung ^a	PIL bzw. IL	Anteil PIL bzw. IL [wt%]	E133-Gehalt [wt%]
PP/C ₁ C ₁₈ ImOTs/E133-0.11	$C_1C_{18}ImOTs$	0.50	0.11
PP/PEHO-C ₄ ImOTs/E133-0.11	PEHO-C ₄ ImOTs	0.50	0.11
PP/PEHO-C ₁₈ ImOTs/E133-0.11	PEHO-C ₁₈ ImOTs	0.50	0.11

a) Die Zahl am Ende der Probenbezeichnung gibt den Farbstoffgehalt des Blends in Gewichtsprozent an.



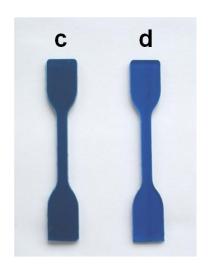


Abbildung 7.18: Reines PP (a), PP/PEHO-C₄ImOTs/E133-0.11 (b), PP/C₁C₁₈ImOTs/E133-0.11 (c), PP/PEHO-C₁₈ImOTs/E133-0.11 (d).

Sowohl unter Verwendung der PEHO-Butylimidazolium-PIL als auch der IL C₁C₁₈ImOTs wurden homogen blau gefärbte Prüfkörper erhalten. Farbstoffpartikel sind mit bloßem Auge nicht zu erkennen. Dies zeigt, dass auch das PEHO-C₄ImOTs und die amphiphile IL eine Dispergierung des E133 im PP bewirken. Bei genauerer Betrachtung fällt allerdings auf, dass die PP-E133-Blends, die unter Einsatz von PEHO-C₄ImOTs und C₁C₁₈ImOTs hergestellt wurden, dunkler, trüber und weniger transparent sind als der entsprechende Blend, der unter Verwendung von PEHO-C₁₈ImOTs erhalten wurde. Dies ist bei der IL in stärkerem Ausmaß der Fall als beim PEHO-C₄ImOTs. Daher wurden die Blends zur genaueren Überprüfung der Farbstoffdispergierung mittels Lichtmikroskopie und UV/VIS-Spektroskopie analysiert. Die lichtmikroskopische Untersuchung ergab, dass bei Verwendung der IL C₁C₁₈ImOTs zahlreiche Farbstoffpartikel in der PP-Matrix vorliegen, was bei Verwendung der hyperverzweigten PILs praktisch gar nicht der Fall ist (siehe Abbildung 7.19). Die

Transmissionsspektren zeigen, dass die Lichtdurchlässigkeit der mit C_1C_{18} ImOTs und mit PEHO- C_4 ImOTs erhaltenen Blends im Vergleich zu dem unter Einsatz von PEHO- C_{18} ImOTs hergestellten drastisch vermindert ist, und bestätigen somit den bereits mit bloßem Auge gewonnenen Eindruck (siehe Abbildung 7.20). [129]

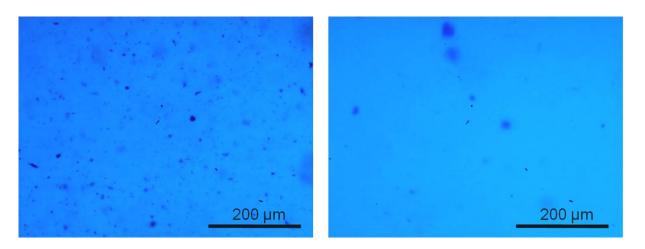


Abbildung 7.19: Lichtmikroskopische Aufnahmen von $PP/C_1C_{18}ImOTs/E133-0.11$ (links) und von $PP/PEHO-C_{18}ImOTs/E133-0.11$ (rechts). [129]

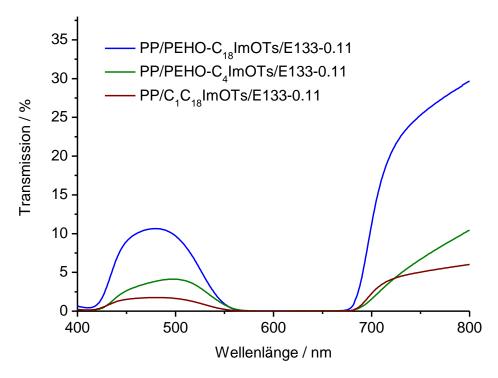


Abbildung 7.20: Transmissionsspektren von PP/PEHO- C_{18} ImOTs/E133-0.11 (blaue Linie), PP/PEHO- C_{4} ImOTs/E133-0.11 (grüne Linie) und PP/ $C_{1}C_{18}$ ImOTs/E133-0.11 (braune Linie). [129]

Die lichtmikroskopische Charakterisierung der PP-E133-Blends zeigt, dass die zum hyperverzweigten PEHO-C₁₈ImOTs analoge niedermolekulare IL keine homogene Verteilung des hydrophilen Farbstoffs im Sinne einer molekularen Solubilisierung im PP bewirkt. Die Blaufärbung des mit C₁C₁₈ImOTs erhaltenen Materials beruht vermutlich lediglich auf einer Dispergierung des Farbstoffs in Form von Pigmentpartikeln. Die Lichtdurchlässigkeit der PP-E133-Blends, die mit C₁C₁₈ImOTs und PEHO-C₄ImOTs hergestellt wurden, ist im Vergleich zum analogen Blend mit PEHO-C₁₈ImOTs deutlich reduziert. Bei der IL C₁C₁₈ImOTs ist dies in stärkerem Ausmaß der Fall als bei der PIL PEHO-C₄ImOTs. Höchstwahrscheinlich verursacht im Falle der IL Lichtstreuung an den Pigmentpartikeln die drastische Verringerung der Transmission. Die Ursache dafür, dass auch die Transparenz des unter Verwendung von PEHO-C₄ImOTs gefärbten PP deutlich niedriger ist als die des mit PEHO-C₁₈ImOTs erhaltenen Materials, liegt in den sehr unterschiedlichen Größen der Polyelektrolyt-Phasen, die die hyperverzweigten PILs in der PP-Matrix ausbilden und in denen der hydrophile Farbstoff solubilisiert ist. Das mit dem unpolaren PP hochkompatible PEHO-C₁₈ImOTs bildet bei einem PIL-Anteil von 0.50 wt.-% Phasen mit einer durchschnittlichen Größe von lediglich 150 nm, wohingegen das mit der Polymermatrix schlecht verträgliche PEHO-C₄ImOTs bei derselben PIL-Konzentration in Form viel größerer Phasen mit einem mittleren Durchmesser von rund 600 nm vorliegt (vgl. Kapitel 7.2). Während der Farbeindruck im Falle der kleinen PEHO-C₁₈ImOTs-Phasen ausschließlich auf Absorption von Licht beruht, kommt es beim PEHO-C₄ImOTs zu Lichtstreuung an den sehr viel größeren PIL-Phasen, woraus die starke Verringerung der Lichtdurchlässigkeit resultiert. [129]

Der Vergleich von C₁C₁₈ImOTs, PEHO-C₄ImOTs und PEHO-C₁₈ImOTs hinsichtlich ihres Dispergiervermögens für den hydrophilen Farbstoffs E133 im unpolaren PP zeigt, dass das organophile PEHO-C₁₈ImOTs in dieser Hinsicht am besten geeignet ist. Zwar bewirkten auch die niedermolekulare amphiphile IL und der Butylimidazolium-Polyelektrolyt eine gewisse Dispergierung des E133 im PP, die erzielten Ergebnisse sind allerdings deutlich schlechter als bei Verwendung von PEHO-C₁₈ImOTs. Damit belegen die durchgeführten Versuche die Notwendigkeit von Octadecylsubstitution und ausgeprägter mizellartiger Architektur des PEHO-C₁₈ImOTs für einen effizienten Farbstofftransport und zeichnen die amphiphile PIL als hochkompatiblen, effektiven Nanotransporter zur homogenen Dispergierung polarer Moleküle in unpolaren Polymeren aus.

7.3.2 Dispergierung hydrophiler Farbstoffe im Ethen-Octen Copolymer mittels PEHO-C₁₈ImOTs

Das bereits in Kapitel 7.2 vorgestellte Ethen-1-Octen Copolymer zeichnet sich durch eine hohe Gasdurchlässigkeit aus. Das PEHO-C₁₈ImOTs stellt auch für dieses thermoplastische Elastomer (TPE) ein hochkompatibles Additiv dar und bildet, ähnlich wie in PP, Nanophasen in der unpolaren TPE-Matrix. Durch die PIL-vermittelte Solubilisierung von speziellen Farbstoffen, die auf bestimmte Gase mit Farbänderung reagieren, könnten folglich responsive Materialien mit potentieller Einsatzmöglichkeit als Gassensoren erhalten werden. Im Rahmen dieser Arbeit sollte untersucht werden, ob es möglich ist, unter Verwendung der amphiphilen PIL einen pH-Indikatorfarbstoff in das TPE zu transportieren. Ein derartiges Material sollte saure oder basische Gase durch einen Farbumschlag anzeigen.

Zur Untersuchung, ob sich das PEHO-C₁₈ImOTs prinzipiell zur Dispergierung polarer Moleküle in dem TPE eignet, wurde zunächst wieder der hydrophile Lebensmittelfarbstoff E133 herangezogen. Wie bei der Herstellung der PP-E133-Blends wurde das PEHO-C₁₈ImOTs durch Lösen von PIL und E133 und anschließendes Entfernen des Lösungsmittels mit dem Farbstoff beladen. Dann wurden der beladene Nanotransporter und das TPE für 3 min bei 100 °C schmelzcompoundiert und anschließend Prüfkörper spritzgegossen. Zur Herstellung eines auf saure und basische Gase mit Farbumschlag reagierenden Materials wurde der wasserlösliche Säure-Base-Indikatorfarbstoff Methylrot Natriumsalz ("MeRot") verwendet. Wie im Falle des E133 belud man das PEHO-C₁₈ImOTs zunächst in analoger Weise mit dem Farbstoff und verarbeitete anschließend mittels Schmelzextrusion. Aufgrund des geringeren Molekulargewichts des pH-Indikators im Vergleich zum E133 wurden ein geringerer Farbstoff- und PIL-Gehalt gewählt als im Falle des E133. Tabelle 7.9 fasst die Ansätze zum PIL-vermittelten Transport der hydrophilen Farbstoffe in das Ethen-Octen Copolymer zusammen. Mit aufgeführt sind die ohne hyperverzweigte PIL durchgeführten Referenzversuche. Fotografische Aufnahmen der mit E133 erhaltenen Materialien sind in Abbildung 7.21 gezeigt. Die Ergebnisse der Einarbeitung von Methylrot Natriumsalz in das TPE zeigt Abbildung 7.22, die Strukturformel des pH-sensitiven wasserlöslichen Azofarbstoffs ist dort ebenfalls mit abgebildet.

Tabelle 7.9: TPE-Blends mit PEHO-C₁₈ImOTs und E133 oder Methylrot Natriumsalz.

Bezeichnung ^a	Farbstoff	PIL-Anteil [wt%]	Farbstoffgehalt [wt%]
TPE/PEHO-C ₁₈ ImOTs/E133-0.11	E133	0.50	0.11
TPE/E133-0.11	E133	-	0.11
TPE/PEHO-C ₁₈ ImOTs/MeRot-0.04	MeRot	0.25	0.04
TPE/MeRot-0.04	MeRot	-	0.04

a) Die Zahl am Ende der Probenbezeichnung gibt den Farbstoffgehalt des Blends in Gewichtsprozent an.

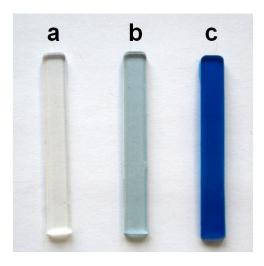
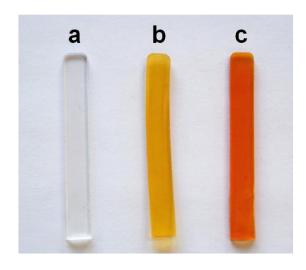


Abbildung 7.21: Reines TPE (a), TPE/E133-0.11 (b), TPE/PEHO-C₁₈ImOTs/E133-0.11 (c).

Wie bereits beim PP beobachtet, bewirken die PEHO-C₁₈ImOTs-Phasen auch im Ethen-Octen Copolymer eine effektive Solubilisierung des E133. Der erhaltene Blend ist homogen und intensiv blau gefärbt. Ganz im Gegensatz dazu mischt sich der hydrophile Farbstoff ohne Einsatz des Nanotransporters wie erwartet nur sehr schlecht mit dem unpolaren Polyolefin, was eine nur schwache Färbung und das Vorliegen großer, schlecht dispergierter Farbstoffpartikel zur Folge hat. Dies zeigt, dass die amphiphile PIL auch im TPE als Nanotransporter für polare Moleküle fungiert.



$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & &$$

Methylrot Natriumsalz

Abbildung 7.22: Links: Reines TPE (a), TPE/MeRot-0.04 (b), TPE/PEHO-C₁₈ImOTs/MeRot-0.04 (c); rechts: Strukturformel des wasserlösslichen pH-Indikatorfarbstoffs.

Wie aus Abbildung 7.22 ersichtlich, bewirkt das PEHO-C₁₈ImOTs auch im Falle des Methylrot Natriumsalzes eine Solubilisierung des Farbstoffs in der TPE-Matrix. Der erhaltene Blend zeichnet sich durch eine intensive und leuchtende Orangefärbung aus. Ohne amphiphilen Nanotransporter hingegen mischt sich der hydrophile Farbstoff schlecht mit dem Ethen-Octen Copolymer. Das durch Schmelzcompoundieren von Methylrot Natriumsalz und dem TPE erhaltene Material ist deutlich weniger intensiv und nicht brilliant leuchtend gefärbt, und es sind einzelne Farbstoffpartikel erkennbar. Dies deutet darauf hin, dass der Farbstoff hier lediglich in Form von Pigmentpartikeln dispergiert ist.

Der Farbumschlag wässriger Lösungen von Methylrot erfolgt im pH-Bereich von 4.2 bis 6.2. [280] Zur Untersuchung der Reaktion auf saure und basische Gase wurde das Material, das durch die PIL-vermittelte Dispergierung des Indikatorfarbstoffs im TPE erhalten worden war, im Gasraum über konz. HCl, wässriger NH₃-Lösung sowie – zum Vergleich – über neutralem Wasser platziert. Daraufhin beobachtete man sowohl im sauren als auch im alkalischen Gasmilieu eine bereits nach wenigen Sekunden erkennbare und nach mehreren Minuten sehr deutliche Farbänderung des Materials. Während durch Einwirkung der HCl-Dämpfe ein Farbumschlag von orange nach rot erfolgte, färbte sich das Material im ammoniakalischen Gasmilieu gelb (siehe Abbildung 7.23). Diese Farbänderung lässt sich nicht nur mit bloßem Auge, sondern auch mittels UV/VIS-Spektroskopie verfolgen (siehe Abbildung 7.24).

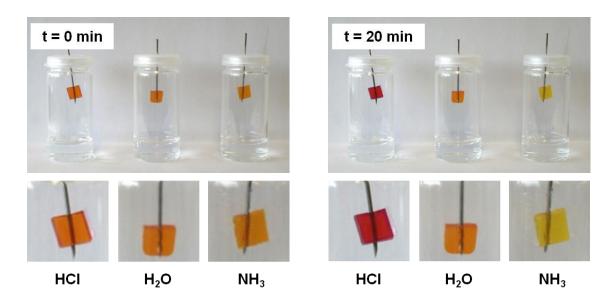


Abbildung 7.23: TPE/PEHO-C₁₈ImOTs/MeRot-0.04 im Gasraum über konz. HCl, Wasser und NH₃-Lösung direkt nach Platzieren im Gasmilieu (links) und 20 min später (rechts). Unten: Vergrößerte Abbildung der Blends.

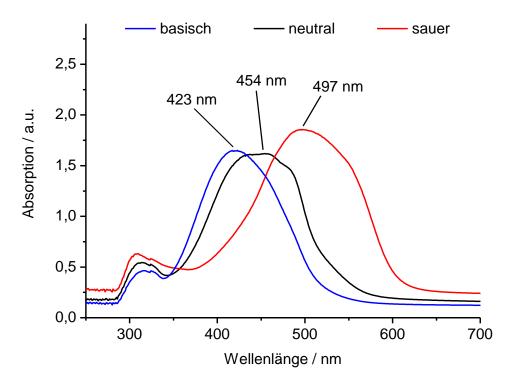


Abbildung 7.24: UV/VIS-Absorptionsspektren von TPE/PEHO-C₁₈ImOTs/MeRot-0.04 nach 20 min im Gasraum über konz. HCl (rote Linie), Wasser (schwarze Linie) und NH₃-Lösung (blaue Linie).

Die UV/VIS-spektroskopische Untersuchung des mit dem Indikatorfarbstoff ausgestatteten PIL-TPE-Blends zeigt, dass sich das Absorptionsmaximum durch die Einwirkung der sauren bzw. basischen Gase stark verschiebt und bestätigt somit den bereits mit bloßem Auge gewonnenen Eindruck. Im Neutralen liegt das Absorptionsmaximum bei 454 nm. Bei Behandlung mit gasförmiger HCl verschiebt es sich um rund 50 nm zu 497 nm, während die NH₃-Dämpfe eine Verschiebung zu 423 nm bewirken. Die weitere Untersuchung ergab, dass die Farbänderung nicht nur schnell, sondern auch reversibel erfolgt. So ändert das mit HCl behandelte rote Material seine Farbe über orange nach gelb, wenn man es einem ammoniakalischen Gasmilieu aussetzt, und umgekehrt. Folglich handelt es sich bei dem unter Verwendung des hyperverzweigten PEHO-C₁₈ImOTs hergestellten pH-Indikatorhaltigen TPE-Blend um ein pH-responsives, schaltbares thermoplastisches Elastomer mit potentieller Anwendungsmöglichkeit zur Detektion saurer und basischer Gase. Darüber hinaus repräsentiert dieses neuartige Material das erste Beispiel für die erfolgreiche Nutzung der PIL-Nanokompartimente zur Ausstattung eines PEHO-C₁₈ImOTs-Polyolefin-Blends mit schaltbaren Eigenschaften. Dies könnte die Grundlage für weiterführende Versuche darstellen, die die Verwendung der amphiphilen PIL zur Herstellung diverser schaltbarer thermoplastischer Materialien zum Ziel haben, beispielsweise durch die PIL-vermittelte Solublilisierung geeigneter photochromer, thermochromer oder aber auf spezifische Gase reagierender Farbstoffe in Polyolefinen. Basierend auf den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit wurde ein weiteres Beispiel für ein derartiges Material in Zusammenarbeit mit Daniel Wiedmeier bereits realisiert. [228] Unter Verwendung des hyperverzweigten PEHO-C₁₈ImOTs zur Solubilisierung des Fluoreszenzfarbstoffs Uranin in dem Ethen-Octen Copolymer wurden Elastomere erhalten, die bei Beleuchtung mit UV-Licht eine intensive Fluoreszenz zeigten. Ohne den amphiphilen Nanotransporter hingegen erfolgte eine unzureichende Dispergierung des Uranins im TPE, und es wurde kein fluoreszierendes Material erhalten.

7.4 PIL-vermittelte Dispergierung von FG in Polystyrol

Aufgrund seiner herausragenden elektrischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften und der sehr großen spezifischen Oberfläche stellt Graphen ein aussichtsreiches Material für unterschiedlichste Anwendungen dar. [195,281,282] Dazu zählt auch der Einsatz als Additiv für Kunststoffe zur Herstellung von Polymer-Graphen-Nanokompositen. [269,283-285] Bereits geringe Mengen des Graphen-Füllstoffs können drastische Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften des Matrixpolymers bewirken und darüber hinaus neue Eigenschaften wie beispielsweise elektrische Leitfähigkeit erzeugen. Um eine verbesserte Verarbeitbarkeit und Kompatibilisierung von Nanofüllstoff und Polymer zu erreichen, werden häufig entweder Oberflächenmodifizierungen am Graphen durch kovalente Anbindung von organischen Molekülen oder Polymeren vorgenommen, oder es werden Dispergiermittel zugefügt.

Die hyperverzweigte organophil substituierte PIL PEHO-C₁₈ImOTs kann als Transporter für funktionalisiertes Graphen (FG) aus wässriger Phase in unpolare Lösungsmittel fungieren und bewirkt eine Stabilisierung des FG in unpolaren Fluiden. Zudem zeichnet sie sich durch eine gute Verträglichkeit mit unpolaren Polyolefinen aus (vgl. Kapitel 7.1.2 und Kapitel 7.2). Folglich könnte sich die amphiphile PIL auch zur Dispergierung von FG in unpolaren Kunststoffen einsetzen lassen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob diese PIL als Dispergiermittel bei der Herstellung von FG-Polystyrol-Nanokompositen verwendet werden kann. Die nachfolgend beschriebenen Versuche wurden in Zusammenarbeit mit *Fabian Beckert* durchgeführt, die erzielten Ergebnisse sind in einer aktuellen Veröffentlichung publiziert.^[129]

Die Einarbeitung des FG in Polystyrol (PS) erfolgte via Lösungsblendverfahren (siehe Abbildung 7.25). Dazu stellte man zunächst durch PEHO-C₁₈ImOTs stabilisierte Dispersionen von FG in Toluol her. Dann gab man diese Dispersionen zu Lösungen von PS in Toluol, behandelte die resultierenden Mischungen mit Ultraschall und ließ für 15 h unter Rückfluss rühren. Die FG-PS-Komposite wurden in Methanol gefällt, bei 60 °C im Vakuum getrocknet und durch Schmelzpressen zu Prüfkörpern verarbeitet.

Abbildung 7.25: Herstellung von FG-PS-Nanokompositen via Lösungsblendverfahren.

Bei dem zur Herstellung der FG-PS-Nanokomposite verwendeten PS handelte es sich um das PS 158 K (BASF; $M_w = 2.6 \cdot 10^5$ g/mol, $M_w/M_n = 2.5$). Das FG wurde von *Fabian Beckert* zur Verfügung gestellt und war durch thermische Reduktion von Graphitoxid bei 750 °C erhalten worden. Der Anteil des FG bezüglich PS wurde variiert, das Massenverhältnis von FG und PIL betrug in allen Ansätzen 1:1. Zusätzlich wurden Referenzversuche unter Verwendung von FG-Dispersionen ohne PEHO- C_{18} ImOTs durchgeführt. Tabelle 7.10 gibt eine Übersicht über die hergestellten FG-PS-Komposite.

Tabelle 7.10: Mittels Lösungsblendverfahren hergestellte FG-Polystyrol-Komposite.

Bezeichnung ^a	FG-Anteil ^b [wt%]	PIL-Anteil ^b [wt%]	elektrische Leitfähigkeit ^c [10 ⁻³ Scm ⁻¹]
PS/FG-1.0	1.0	-	-
PS/FG/PIL-1.0	1.0	1.0	-
PS/FG-2.5	2.5	-	0.036
PS/FG/PIL-2.5	2.5	2.5	0.772
PS/FG-5.0	5.0	-	6.53
PS/FG/PIL-5.0	5.0	5.0	28.4

a) Die Zahl am Ende der Probenbezeichnung gibt die Masse an FG bezüglich PS an; b) Masse an FG bzw. PEHO- C_{18} ImOTs bezüglich PS; c) elektrische Bulkleitfähigkeit, gemessen an den schmelzgepressten Prüfkörpern; der relative Fehler lag in allen Fällen bei unter 1.5%. Die Ergebnisse sind Bestandteil einer aktuellen Veröffentlichung. [129]

Zur Charakterisierung der via Lösungsblendverfahren und Schmelzpressen erhaltenen FG-PS-Nanokomposite wurde zunächst die elektrische Leitfähigkeit überprüft. Im Falle der Komposite mit nur 1.0 wt.-% FG konnte keine elektrische Leitfähigkeit festgestellt werden. Ab einem FG-Gehalt von 2.5 wt.-% erwiesen sich die Prüfkörper als elektrisch leitfähig, wobei die elektrische Leitfähigkeit bei den Kompositen mit 5.0 wt.-% FG erwartungsgemäß höher war als bei denen mit nur 2.5 wt.-% FG (siehe Tabelle 7.10). Beim Vergleich der FG-PS-Komposite gleichen FG-Gehalts mit und ohne PEHO-C₁₈ImOTs fällt auf, dass die Verwendung der hyperverzweigten PIL bei der Komposit-Herstellung eine deutliche Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit bewirkt. Besonders ausgeprägt wird dieser Effekt bei dem FG-Gehalt von 2.5 wt.-% beobachtet, wo die PIL eine Leitfähigkeitssteigerung um den Faktor 21 von 3.6·10⁻⁵ Scm⁻¹ auf 7.7·10⁻⁴ Scm⁻¹ hervorruft. [129] Eine graphische Darstellung

der elektrischen Leitfähigkeiten der FG-PS-Nanokomposite in Abhängigkeit vom FG-Gehalt befindet sich in Abbildung 7.26.

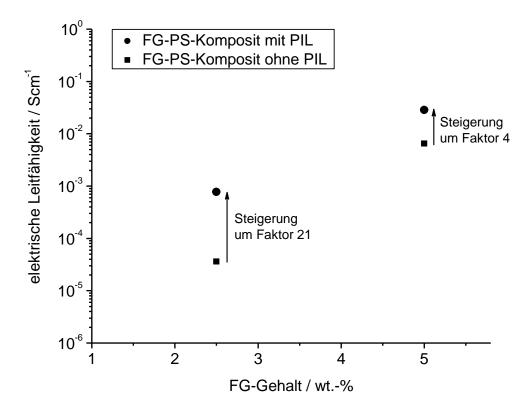


Abbildung 7.26: Elektrische Leitfähigkeit der FG-PS-Nanokomposite mit und ohne PEHO-C₁₈ImOTs in Abhängigkeit vom FG-Gehalt (der Fehler lag in allen Fällen bei unter 1.5% und kann daher im Schaubild nicht dargestellt werden).

Eine Erklärung für die drastische Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit durch den organophilen hyperverzweigten Polyelektrolyten lieferte die Morphologieuntersuchung der FG-PS-Komposite. In Abbildung 7.27 sind TEM-Aufnahmen der Nanokomposite mit 2.5 wt.-% FG mit und ohne PEHO-C₁₈ImOTs gegenübergestellt. Man erkennt, dass die FG-Nanoplättchen beim in Gegenwart der PIL hergestellten Komposit sehr homogen in der PS-Matrix dispergiert sind. Dabei stehen sie jedoch in Kontakt miteinander und bilden ein elektrisch leitfähiges Netzwerk. [129] Im Falle des Komposits mit gleichem FG-Gehalt ohne PIL ergibt sich ein völlig anderes Bild. Die TEM-Aufnahme zeigt eine ungleichmäßige Verteilung der FG-Plättchen im PS und lässt große Bereiche ohne FG-Flocken erkennen.

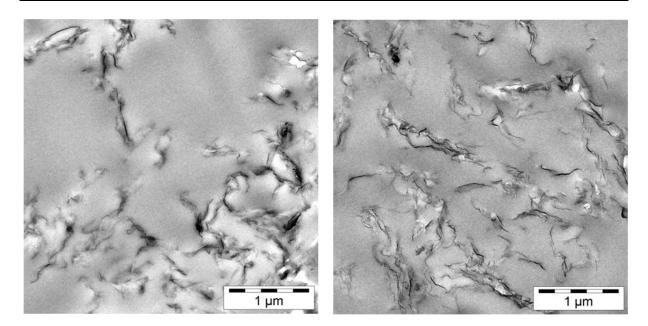


Abbildung 7.27: TEM-Aufnahmen von PS/FG-2.5 (links) und von PS/FG/PIL-2.5 (rechts). [129]

Die Ursache für die homogene Dispergierung der FG-Nanoplättchen im PS durch die amphiphile hyperverzweigte PIL liegt aller Wahrscheinlichkeit nach darin, dass das PEHO-C₁₈ImOTs über die IL-Gruppen seiner inneren Schale mit der Oberfläche der FG-Plättchen in Wechselwirkung tritt und seine Konformation dabei in oktopusartiger Weise verändert. Die ultradünne PIL-Schicht auf den FG-Nanoplättchen bewirkt eine hocheffektive elektrosterische Stabilisierung der zur Herstellung der Komposite verwendeten FG-Dispersionen sowie eine Kompatibilisierung von FG und PS-Matrix, ohne jedoch die Ausbildung eines elektrisch leitfähigen Netzwerks zu verhindern.^[129] Die Ergebnisse qualifizieren diese spezielle PIL als effektiven, hochverträglichen und robusten Kompatibilisator zur Herstellung von Graphen-Polymer-Nanokompositen. Weiterhin sollten sie die Grundlage für aussichtsreiche weiterführende Untersuchungen darstellen, die sich mit der durch diese PIL unterstützten Einarbeitung diverser Nanopartikel in unterschiedliche Kunststoffe zur Produktion neuartiger Nanokomposite und Hybridmaterialien befassen.

7.5 Kurzzusammenfassung

Das mit einer ausgeprägten äußeren Alkylschale aus *n*-Octadecylketten ausgestattete hyperverzweigte PEHO-C₁₈ImOTs fungiert nicht nur als Nanotransporter für hydrophile Moleküle, wie anhand des Phasentransfers des wasserlöslichen Lebensmittelfarbstoffs E133 gezeigt, sondern lässt sich auch zum Transport von Nanomaterialien einsetzen. Dies belegen mit Fe₃O₄-NPs sowie FG-Nanoplättchen durchgeführte Phasentransferexperimente. Die Nanomaterialien konnten durch die amphiphile PIL aus wässrigem Medium in die unpolare Toluol-Phase transportiert und im organischen Lösungsmittel stabilisiert werden. Zur Herstellung PIL-stabilisierter FG-Dispersionen in Toluol ist ein Phasentransfer aus wässriger Phase jedoch nicht zwangsläufig erforderlich. Es konnte gezeigt werden, dass auch durch Zugabe von PEHO-C₁₈ImOTs zu toluolischen FG-Dispersionen eine erhebliche Verbesserung der Dispersionsstabilität erreicht wird. Damit qualifizieren die durchgeführten Versuche die amphiphile PIL als hocheffektives Dispergiermittel für Nanopartikel einschließlich FG-Nanoplättchen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob sich das PEHO-C₁₈ImOTs als Poymeradditiv für unpolare Poyolefine eignet. Dazu wurde die amphiphile PIL mittels Schmelzextrusion mit Polypropylen (PP) und einem Ethen-1-Octen Copolymer (TPE) verarbeitet, der PIL-Gehalt wurde dabei im Bereich von 0.25 wt.-% bis 2.0 wt.-% variiert. Die Morphologieuntersuchung der erhaltenen PIL-Polyolefin-Blends ergab, dass das PEHO-C₁₈ImOTs sowohl in PP als auch im TPE in Form von sphärischen Nanophasen gleichmäßig verteilt ist und folglich ein hochkompatibles Additiv für unpolare Polyolefine darstellt. Mit steigendem PIL-Anteil geht eine starke Zunahme der Anzahl der PIL-Tröpfchen bei gleichzeitiger leichter Vergrößerung der Phasendurchmesser einher, eine Verbreiterung der Partikelgrößenverteilung oder Verschlechterung der Dispergierung wurden nicht beobachtet. Die mittleren Phasengrößen der polyionischen Nanokompartimente reichen je nach PIL-Konzentration im PP von 120 nm bis 160 nm und im Ethen-Octen Copolymer von 190 nm bis 250 nm. Die weitere Charakterisierung der Nanokomposite aus PEHO-C₁₈ImOTs und PP ergab, dass die hyperverzweigte PIL keine negativen Auswirkungen auf E-Modul und Fließspannung des Matrixpolymers hat und einen nukleierenden Effekt auf das PP ausübt. Die zu Vergleichszwecken hergestellten Blends aus dem n-butylsubstituierten PEHO-C₄ImOTs und PP zeigen eindrucksvoll, wie wichtig die ausgeprägte organophile äußere Schale des PEHO-C₁₈ImOTs für eine gute Verträglichkeit von hyperverzweigter PIL und unpolaren Kunststoffen ist. Das nur wenig kompatible PEHO-C₄ImOTs bildet in der PP-Matrix Polyelektrolyt-Phasen, die deutlich größer sind als im Falle des PEHO- C_{18} ImOTs. Der mittlere Durchmesser der Phasen des PEHO- C_{4} ImOTs beträgt bei nur 0.25 wt.-% Additiv bereits ca. 500 nm, wächst mit steigendem PIL-Anteil unter tendenzieller Verbreiterung der Partikelgrößenverteilung bis in den Mikrometerbereich an und erreicht bei 2.0 wt.-% PIL einen Wert von knapp 1.5 μ m.

Zur Untersuchung, ob sich das PEHO-C₁₈ImOTs auch zum Transport polarer Moleküle in unpolaren Polyolefinschmelzen einsetzen lässt, wurden Versuche zur PIL-vermittelten Dispergierung des hydrophilen Farbstoffs E133 in PP sowie im Ethen-Octen Copolymer durchgeführt. Dazu wurde die amphiphile PIL zunächst mit dem Farbstoff beladen und anschließend mittels Schmelzextrusion zusammen mit dem Polyolefin verarbeitet. Die erhaltenen Blends zeichneten sich bei einem Farbstoffgehalt von lediglich 0.11 wt.-% und einem PIL-Anteil von nur 0.50 wt.-% durch eine brilliante und leuchtende Blaufärbung aus, was auf eine homogene Verteilung des Farbstoffs im unpolaren Kunststoff hindeutet, aller Wahrscheinlichkeit nach durch Solubilisierung des E133 in den PIL-Nanokompartimenten. Im Gegensatz dazu verteilt sich der Farbstoff ohne den amphiphilen Nanotransporter nur sehr schlecht in den Polyolefinen. Die zum Vergleich hergestellten entsprechenden Prüfkörper zeigten eine nur sehr schwache Färbung, und mit bloßem Auge waren große Farbstoffpartikel zu erkennen. Die Bedeutung von Octadecylsubstitution und ausgeprägter mizellartiger Architektur des PEHO-C₁₈ImOTs für einen effektiven Farbstofftransport offenbaren zwei Referenzversuche, bei denen die hyperverzweigte PIL PEHO-C₄ImOTs sowie die niedermolekulare amphiphile IL 1-Methyl-3-octadecylimidazolium Toslyat (C₁C₁₈ImOTs) zur Dispergierung von E133 im PP verwendet wurden. Zwar wurden auch mit diesen Dispergiermitteln makroskopisch homogen gefärbte Prüfkörper erhalten, im Vergleich zur Verwendung von PEHO-C₁₈ImOTs war die Färbung allerdings viel weniger brilliant und die Transparenz drastisch reduziert. Ursächlich hierfür ist im Falle des PEHO-C₄ImOTs Lichtstreuung an den sehr großen PIL-Phasen. Bei der niedermolekularen IL ergab die lichtmikroskopische Untersuchung der erhaltenen Blends, dass das E133 lediglich in Form von Pigmentpartikeln im PP verteilt ist, woraus die starke Verminderung der Lichtdurchlässigkeit und der schlechte Farbeindruck resultieren. Zur Herstellung eines responsiven Materials wurde das PEHO-C₁₈ImOTs zur Dispergierung des pH-Indikatorfarbstoffs Methylrot Natriumsalz im Ethen-Octen Copolymer eingesetzt. Wie im Falle von E133 bewirkte die amphiphile PIL eine homogene Verteilung des Farbstoffs und eine intensive, leuchtende Färbung des Materials, wohingegen ohne Nanotransporter eine schlechte Dispergierung des pH-Indikators im TPE beobachtet wurde. Das unter Verwendung des PEHO-C₁₈ImOTs mit Methylrot Natriumsalz gefärbte TPE reagierte infolge der hohen Gasdurchlässigkeit des Polyolefins mit schnellem und reversiblem Farbumschlag auf saure und basische Gase. Damit zeichnen die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche das organophile PEHO-C₁₈ImOTs als hocheffektiven Nanotransporter zur Solubilisierung polarer Moleküle in unpolaren Kunststoffen aus und geben darüber hinaus ein erstes Beispiel für den vorteilhaften Einsatz der amphiphilen hyperverzweigten PIL zur Herstellung eines schaltbaren responsiven Materials.

In Zusammenarbeit mit Fabian Beckert wurden via Lösungsblendverfahren Nanokomposite aus PEHO-C₁₈ImOTs, funktionalisiertem Graphen (FG) und Polystyrol (PS) hergestellt. Die unter Verwendung der amphiphilen PIL als Dispergiermittel erhaltenen FG-PS-Komposite zeigten deutlich höhere elektrische Leitfähigkeiten als die entsprechenden Materialien ohne PEHO-C₁₈ImOTs. Im Falle von 2.5 wt.-% FG und 2.5 wt.-% PIL bewirkte das PEHO-C₁₈ImOTs im Vergleich zum Komposit mit gleichem FG-Gehalt ohne PIL eine Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit um den Faktor 21. Morphologieuntersuchungen zeigten, dass die FG-Nanoplättchen bei den unter Verwendung der PIL erhaltenen Nanokompositen homogen in der PS-Matrix verteilt sind und ein elektrisch leitfähiges Netzwerk ausbilden. Im Gegensatz dazu ist die Verteilung der FG-Flocken bei den entsprechenden Kompositen ohne PIL wesentlich inhomogener, und TEM-Aufnahmen lassen große Bereiche ohne FG erkennen. Aller Wahrscheinlichkeit nach lagert sich die amphiphile PIL an der Oberfläche des FG an und bewirkt eine effektive elektrosterische Stabilisierung der FG-Plättchen sowie eine Kompatibilisierung mit dem PS, woraus die homogene Dispergierung resultiert. Damit offenbaren die unter Verwendung der amphiphilen hyperverzweigten PIL hergestellten FG-PS-Komposite das Potential des PEHO-C₁₈ImOTs bei der Herstellung von Graphen-Polymer-Hybridmaterialien.

8 Kovalente Funktionalisierung von FG mit hyperverzweigten PILs

Die Kombination von nanoskaligen Kohlenstoffmaterialien mit PILs verspricht vielfältige Anwendungsmöglichkeiten. Es existieren zahlreiche Veröffentlichungen, die sich mit der nicht-kovalenten Funktionalisierung kohlenstoffbasierter Nanomaterialien wie Graphen oder CNTs mit PILs befassen (siehe Kapitel 1.2.1). Über die kovalente Anbindung von PILs an Graphen-Nanoplättchen, Graphitoxid oder CNTs hingegen ist bislang nur sehr wenig bekannt. Die meisten der in der Literatur beschriebenen kovalenten Funktionalisierungen solcher Kohlenstoffnanomaterialien mit Polymeren beschränken sich auf die Aufpfropfung ungeladener Makromoleküle. [195,286,287] Wenngleich die neutralen Polymerketten aufgrund von sterischen Effekten und Solvatisierung eine verbesserte Dispergierbarkeit in verschiedenen Medien bewirken können, liefert eine kovalente Modifizierung mit PILs aufgrund der ionischen Gruppen einen zusätzlichen elektrostatischen Beitrag zur Dispersionsstabilität entsprechender Nanomaterialien. Verglichen mit der nicht-kovalenten Funktionalisierung von Graphen oder CNTs mit PILs, die lediglich auf spezifischen Anziehungskräften wie beispielsweise π_{Kation} - π Wechselwirkungen^[194,195] zwischen Imidazolium-haltigen PILs und den aromatischen Systemen von Graphen oder CNTs beruht, verspricht die kovalente Aufpfropfung signifikante Vorteile. So ist bei einer Anknüpfung der PIL über chemisch stabile kovalente Bindungen eine Abtrennung der Komponenten, beispielsweise durch Abwaschen der PIL, nicht möglich. Zudem sollte die kovalente Modifizierung eine gezieltere Dekoration der Graphen- bzw. CNT-Oberfläche mit PILs definierter Struktur und Architektur ermöglichen als der nicht-kovalente Ansatz.

Es existieren Berichte über die kovalente Funktionalisierung von Graphitoxid mit niedermolekularen ILs^[288,289] sowie über die Dekoration von Graphen mit kovalent angebundenen Ammonium-Kationen^[290,291]. Ein Beispiel für die Oberflächenfunktionalisierung von Kohlenstoffnanomaterialien durch Aufpfropfung von linearen PILs stellen CNTs dar, die durch anionische "*grafting-to*" Polymerisation von 4-Vinylpyridin und anschließende partielle Alkylierung der Pyridinsubstituenten mit PIL-Ketten ausgestattet wurden.^[292] Die kovalente PIL-Funktionalisierung bewirkte eine im Vergleich zu den unmodifizierten CNTs sowie zu mit neutralen Poly(4-vinylpyridin)-Ketten dekorierten CNTs deutlich verbesserte Dispersionsstabilität in Wasser. Ein anderer Ansatz zur Anbindung von

linearen PILs an CNTs nutzt die "atom transfer radical polymerization" (ATRP) einer Imidazolium-basierten IL mit Methacrylat-Gruppen nach der "grafting-from" Methode.^[293] Das erhaltene Material zeigte eine Anion-abhängige Dispergierbarkeit und erwies sich als vielversprechendes Additiv für Schmiermittel. Yang et al. beschreiben eine ähnliche PIL-Funktionalisierung von Graphitoxid.^[294] Als IL-Monomer wurde ein Methacrylat mit Trimethylammoniumgruppen verwendet, welches ebenfalls via ATRP auf das Graphitoxid aufpolymerisiert wurde. Nach der chemischen Reduktion zum Graphen bewirkten die aufgepfropften PIL-Ketten verglichen mit dem unmodifizierten Material eine signifikante Erhöhung der Hydrophilie.

Über die kovalente Anbindung dendritischer PILs an Graphen oder CNTs ist noch weniger bekannt als über die Aufpfropfung linearer PIL-Ketten. Dabei sollte die Anbindung von PILs mit hochverzweigter Architektur wesentliche Vorteile gegenüber der Funktionalisierung von Kohlenstoffnanomaterialien mit linearen PILs aufweisen. Die mit dendritischen PILs dekorierten Materialien profitieren von den charakteristischen Vorteilen folgeverzweigter Polymere, woraus im Vergleich zur Aufpfropfung linearer PILs bessere Verarbeitbarkeit und Eignung für verschiedene Anwendungen resultieren sollten. Die folgeverzweigte Architektur bewirkt eine kompakte, von pH-Wert und Scherung unabhängige stabile Konformation der PIL, und die Viskosität ist aufgrund vernachlässigbarer Verschlaufungen deutlich verringert. Zudem bewirken folgeverzweigte Natur und Multifunktionalität eine hohe Dichte an IL-Gruppen nahe an der Graphen- bzw. CNT-Oberfläche. Ein erstes Beispiel, das in die Richtung der Funktionalisierung von Kohlenstoffnanomaterialien mit dendritischen PILs weist, ist die von Quintana et al. beschriebene kovalente Funktionalisierung von Graphen-Nanoplättchen mit protonierten PAMAM-Dendrons. [291,295] Die eingesetzten Dendrons waren allerdings niedermolekular und nur einmal verzweigt, weshalb man nicht von einer Funktionalisierung mit einer folgeverzweigten PIL sprechen kann.

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit bestand in der Oberflächenmodifizierung von funktionalisiertem Graphen (FG) mit kovalent angebundenen hyperverzweigten Alkylimidazolium-PILs auf Basis von PEHO. *Anna-Katharina Appel* war es gelungen, durch kationisch ringöffnende Polymerisation von EHO in Gegenwart von FG hyperverzweigtes PEHO auf FG-Nanoplättchen aufzupolymerisieren. ^[296,297] Dieses neue Material (FG-PEHO) sollte im Rahmen der vorliegenden Arbeit mittels polymeranaloger Reaktionen modifiziert werden, um FG mit kovalent angebundenen hyperverzweigten PILs zu erhalten. Das Syntheseschema zur Darstellung dieser Materialien ist in Abbildung 8.1 gezeigt.

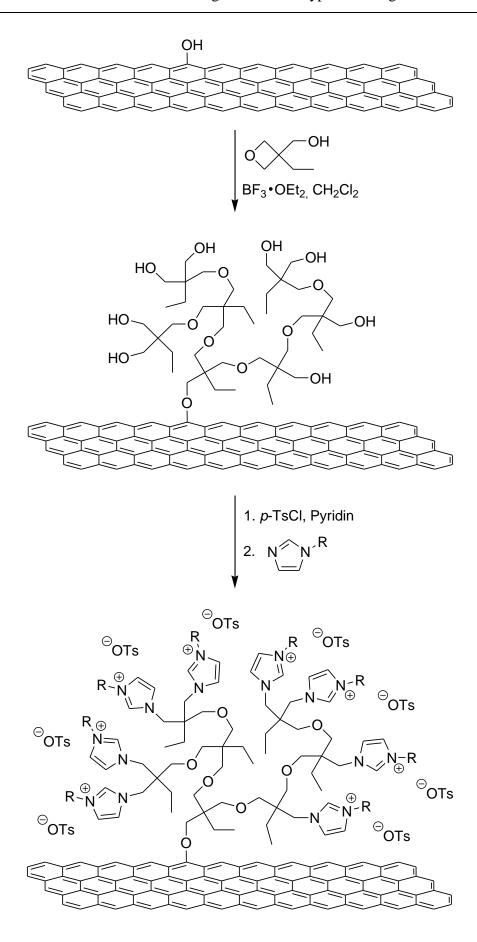


Abbildung 8.1: Syntheseschema zur kovalenten Funktionalisierung von FG-Nanoplättchen mit hyperverzweigten PILs auf Basis von PEHO (R = Methyl, *n*-Octadecyl).

Die Ausstattung der auf dem FG aufpolymerisierten PEHO-Bäumchen mit IL-Gruppen erfolgte unter Anwendung des bekannten Synthesewegs zur Darstellung der hyperverzweigten PEHO-Alkylimidazolium-Tosylate via Tosylierung von PEHO und anschließende Umsetzung mit *N*-Alkylimidazolen. Zunächst wurden die OH-Gruppen des FG-PEHO tosyliert. Anschließend folgte die Umsetzung des so erhaltenen FG-PEHO-OTs mit 1-Methylimidazol sowie mit 1-*n*-Octadecylimidazol, wodurch FG-PIL-Materialien mit aufgepfropfter hydrophiler PIL (FG-PEHO-C₁ImOTs) bzw. organophiler PIL (FG-PEHO-C₁₈ImOTs) erhalten werden sollten.

Das verwendete FG-PEHO wurde nicht selbst hergestellt, sondern wurde von *Anna-Katharina Appel* geliefert. Die Tosylierung des FG-PEHO und die Herstellung der FG-PIL-Materialien hingegen waren Bestandteil der vorliegenden Arbeit. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die in diesem Kapitel beschriebene Synthese und Charakterisierung des FG-PEHO-OTs sowie des mit Methylimidazolium-Tosylat-Gruppen ausgestatteten FG-PIL-Materials in Teilen Inhalt einer aktuellen Veröffentlichung sind.^[298]

8.1 Eigenschaften von FG-PEHO

Das in der vorliegenden Arbeit zur Herstellung der FG-PIL-Hybridmaterialien verwendete FG-PEHO wurde von *Anna-Katharina Appel* zur Verfügung gestellt. In diesem Kapitel sollen die Synthese und die wichtigsten Eigenschaften des FG-PEHO kurz vorgestellt werden.

Die von *Anna-Katharina Appel* durchgeführte Aufpfropfung von hyperverzweigtem PEHO auf FG erfolgte durch kationisch ringöffnende *in-situ* Polymerisation von EHO in Gegenwart von FG.^[296-298] Dieses Konzept war bereits erfolgreich zur kovalenten Funktionalisierung von CNTs mit hyperverzweigtem PEHO eingesetzt worden. ^[299] Die Anbindung des PEHO an die FG-Nanoplättchen erfolgte durch Reaktion von an der Oberfläche des FG befindlichen OH-Gruppen mit im Verlauf der Polymerisation gebildeten Oxonium-terminierten Oligo- und Polymeren. Als Initiator diente BF₃·OEt₂, die Bedingungen der *"grafting-to"* Polymerisation waren vergleichbar mit den in Kapitel 3.1 beschriebenen Bedingungen der PEHO-Synthese. Das zur Herstellung des FG-PEHO eingesetzte FG war durch thermische Reduktion von Graphitoxid bei 400 °C erhalten worden. Bei der *in-situ* Polymerisation ebenfalls gebildetes, nicht an das FG angebundenes "freies" PEHO konnte durch Filtrieren und Waschen abgetrennt werden. ^[296-298] Die *"grafting-to"* Polymerisation ist in Abbildung 8.2 gezeigt. Das aufgepfropfte hyperverzweigte PEHO ist – wie auch bei der Veranschaulichung der weiteren Modifizierungsreaktionen – vereinfachend in Form einer linearen Polymereinheit dargestellt.

Abbildung 8.2: Von Anna-Katharina Appel durchgeführte Synthese von FG-PEHO. [296-298]

Für die weiteren Umsetzungen zu den FG-PIL-Materialien wurden zwei unterschiedliche Chargen an FG-PEHO eingesetzt (siehe Tabelle 8.1). Da eine Charakterisierung mittels GPC und NMR-Spektroskopie nicht möglich ist, liegen keine Informationen über Molmasse und Verzweigungsgrad (DB) des aufgepfropften PEHO vor. Allerdings lässt die Charakterisierung des "freien" PEHO, das als Nebenprodukt bei der *in-situ* Polymerisation gebildet wird, in eingeschränkter Weise Rückschlüsse auf das aufpolymerisierte PEHO zu. Für das "freie" PEHO, das unter den Herstellungsbedingungen der eingesetzten FG-PEHO Chargen erhalten wird (EHO/FG-Massenverhältnis 100:1, EHO/Initiator-Massenverhältnis 10:1), wurden eine

zahlenmittlere Molmasse von 2100 g/mol, eine Polydispersität von 2.0 und ein DB von 51% ermittelt. [298] Es ist zu vermuten, dass die Parameter des aufgepfropften PEHO ähnlich sind.

Tabelle 8.1: Eigenschaften des von *Anna-Katharina Appel* zur Verfügung gestellten FG-PEHO.

Bezeichnung	PEHO-Anteil ^a (TGA) [wt%]	OHZ (FG-PEHO) ^b (Titration/theoret.) [mmol g ⁻¹]	OHZ (FG) ^c (Titration/theoret.) [mmol g ⁻¹]	T _d (N ₂) (TGA) [°C]	m _{rest} ^d (TGA) [%]
FG-PEHO-1	50	3.9/4.3	7.8/8.6	349	47
FG-PEHO-2	61	n.b./ 5.3	n.b./13.5	362	37

a) Bestimmt anhand des Massenverlustes bis 450 °C; b) OHZ bezogen auf FG-PEHO; c) OHZ bezogen auf FG. Angegeben sind jeweils die mittels Phenylisocyanat-Titration bestimmte OHZ^[300] sowie die theoretische OHZ, die anhand des PEHO-Anteils unter Annahme einer OH-Gruppe pro PEHO-Wiederholungseinheit berechnet wurde; d) TGA-Restmasse bei 600 °C.

Das FG-PEHO zersetzt sich bei 350-360 °C. Dieser Wert ist charakteristisch für den Abbau von hyperverzweigtem PEHO (vgl. Tabelle 3.1, Kapitel 3.1). Die Anteile an aufgepfropftem PEHO beider FG-PEHO Chargen sind unterschiedlich und betragen 50 bzw. 61 wt.-%. Die für FG-PEHO-1 mittels Phenylisocyanat-Titration^[300] bestimmte Hydroxygruppenzahl (OHZ) von 3.9 mmol/g ähnelt dem theoretischen Wert von 4.3 mmol/g, der anhand des PEHO-Anteils unter Annahme einer OH-Gruppe pro PEHO-Wiederholungseinheit berechnet wurde. Die OHZ des von Anna-Katharina-Appel zur Synthese der FG-PEHO Chargen verwendeten unmodifizierten FG lag bei lediglich 1.3 mmol/g, [296] was zeigt, dass die Aufpfropfung des PEHO aufgrund der hohen Funktionalität des hyperverzweigten Polyether-Polyols eine starke Erhöhung der Anzahl an funktionellen Gruppen bewirkt. Dies wird noch deutlicher, wenn man die OHZ nicht auf die Masse des FG-PEHO-Hybridmaterials bezieht, sondern nur auf die Masse des enthaltenen FG. Im Falle des FG-PEHO-1 bewirkte die Aufpfropfung des PEHO eine Erhöhung der OHZ pro Gramm FG von 1.3 mmol/g auf 7.8 bzw. 8.6 mmol/g, was einer Steigerung um den Faktor 6-7 im Vergleich zum unmodifizierten FG entspricht. Für das FG-PEHO-2 ergibt sich infolge der größeren Menge an aufgepfropftem PEHO sogar eine Steigerung der OHZ pro Gramm FG um das 10fache auf 13.5 mmol/g.

Die aufgepfropften PEHO-Bäumchen bewirken eine deutlich verbesserte Dispergierbarkeit der FG-Nanoplättchen. Das FG-PEHO bildet in Pyridin, welches ein gutes Lösungsmittel für hyperverzweigtes PEHO darstellt, für mehrere Wochen stabile Dispersionen. Im Gegensatz dazu ließ sich das unmodifizierte FG in Pyridin nicht dispergieren, und auch eine Mischung aus FG und PEHO bildete keine stabile Dispersion in Pyridin.^[298]

8.2 Tosylierung von FG-PEHO

Zur Umwandlung der OH-Gruppen der PEHO-Bäumchen des FG-PEHO in Tosylat-Abgangsgruppen wurden diese mit *p*-Toluolsulfonylchlorid verestert. Wie bei der Synthese von PEHO-OTs aus PEHO wurden die Reaktionen bei Raumtemperatur in Pyridin durchgeführt. Zur Dispergierung des FG-PEHO in Pyridin wurde die Mischung vor der Zugabe des *p*-Toluolsulfonylchlorids im Ultraschallbad behandelt. Um eine möglichst vollständige Umsetzung aller OH-Gruppen der aufgepfropften hyperverzweigten Polyether-Polyole zu erreichen, wurde das Reagenz in großem Überschuss eingesetzt. Zudem wurden lange Reaktionszeiten von 8 bzw. 11 Tagen gewählt.

$$\begin{array}{c|c}
 & OH \\
\hline
 & P-TsCl, Pyridin \\
\hline
 & 8-11 d, RT
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 & FG \\
\hline
 & PG \\
 & PG \\
\hline
 & PG \\
\hline$$

Abbildung 8.3: Tosylierung von FG-PEHO.^[298]

Nach gründlicher Aufreinigung durch wiederholtes Redispergieren und Waschen mit Wasser und Aceton und anschließendes Trocknen bei 60 °C im Vakuum wurden schwarze Feststoffe erhalten (FG-PEHO-OTs). Tabelle 8.2 gibt eine Übersicht über die Reaktionsbedingungen sowie die erhaltenen Produkte. Während im ersten Ansatz ein sehr großer Überschuss von 45 Äquivalenten *p*-Toluolsulfonylchlorid eingesetzt wurde, wurde bei der in größerem Maßstab durchgeführten zweiten Tosylierungsreaktion ein geringerer Überschuss an Reagenz verwendet. Dafür wurde die Konzentration erhöht und die Reaktionszeit verlängert.

Tabelle 8.2: Tosylierung von FG-PEHO.

Bezeichnung	eingesetzte FG-PEHO Charge	Einwaage FG-PEHO [mg]	Einwaage p-TsCl ^a [eq]	c(FG-PEHO) [mg/ml]	t [d]	Ausbeute [mg]
FG-PEHO-OTs-1	FG-PEHO-1	54	45	5.4	8	72
FG-PEHO-OTs-2	FG-PEHO-2	500	10	10	11	724

a) Die angegebenen Äquivalente beziehen sich auf die OH-Gruppen des aufpolymerisierten PEHO. Die Berechnung erfolgte anhand des PEHO-Anteils des eingesetzten FG-PEHO unter Annahme einer OH-Gruppe pro PEHO-Wiederholungseinheit.

Im Vergleich zum FG-PEHO zeigten die nach der Tosylierung erhaltenen Materialien eine verbesserte Dispergierbarkeit in Toluol, was auf eine erfolgreiche Umwandlung der polaren OH-Gruppen in unpolarere Toluolsulfonsäureestergruppen hindeutet. Zudem sind die Ausbeuten größer als die Einwaagen an eingesetztem FG-PEHO, was ebenfalls auf eine erfolgreiche Tosylierung schließen lässt, da diese mit einer Massenzunahme einhergeht.

Zur genaueren Charakterisierung wurden die Produkte mittels TGA analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8.3 zusammengefasst. Abbildung 8.4 zeigt exemplarisch die TGA-Kurve von FG-PEHO-OTs-2. Zum Vergleich sind auch die TGA-Kurven des eingesetzten FG-PEHO sowie der freien Homopolymere PEHO und PEHO-OTs mit abgebildet.

Tabelle 8.3: Ergebnisse der Charakterisierung von FG-PEHO-OTs mittels TGA.

Bezeichnung	eingesetzte FG-PEHO Charge	$T_d (N_2)$ (TGA) [°C]	m _{rest} ^a (TGA) [%]
FG-PEHO-OTs-1	FG-PEHO-1	251	55
FG-PEHO-OTs-2	FG-PEHO-2	248	38

a) TGA-Restmasse bei 600 °C.

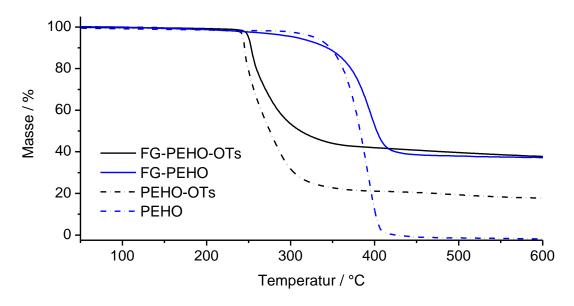


Abbildung 8.4: TGA-Kurven von FG-PEHO-OTs-2, FG-PEHO-2, PEHO-OTs-1 und PEHO-1 (gemessen unter N_2).

Die Charakterisierung mittels TGA ergab, dass sich das FG-PEHO-OTs bereits bei Temperaturen von rund 250 °C zersetzt. Im Gegensatz dazu lag die Zersetzungstemperatur des FG-PEHO vor der Tosylierung bei rund 350 °C. Wie aus Abbildung 8.4 ersichtlich, stimmen sowohl die absoluten Zersetzungstemperaturen als auch die Kurvenverläufe der TGA-Thermogramme von FG-PEHO-OTs und FG-PEHO sehr gut mit denen der Homopolymere PEHO-OTs bzw. PEHO überein. Die Erniedrigung der thermischen Stabilität infolge der Tosylierung der OH-Gruppen ist charakteristisch für hyperverzweigtes PEHO und resultiert aus dem Abbau der Toluolsulfonsäureestergruppen (vgl. Kapitel 4.1) Damit liefert die Untersuchung des FG-PEHO-OTs mittels TGA den experimentellen Nachweis für die erfolgreiche Tosylierung der OH-Gruppen des FG-PEHO. [298] Weder FG-PEHO-OTs-1 noch FG-PEHO-OTs-2 zeigen eine zweite Abbaustufe bei 350 °C, die der Zersetzung von nicht modifizierten, hydroxyfunktionalisierten Wiederholungseinheiten des aufgepfropften PEHO zugeordnet werden könnte. Dies lässt auf eine vollständige oder zumindest nahezu vollständige Umwandlung der OH-Gruppen in Tosylatgruppen schließen. Folglich hatte auch die Reduktion des eingesetzten Überschusses an p-Toluolsulfonylchlorid von 45 Äquivalenten auf 10 Äquivalente offensichtlich keine negativen Auswirkungen auf den Modifizierungsgrad. Es ist anzunehmen, dass die Menge an Tosylierungsreagenz noch weiter verringert werden könnte, ohne eine Verschlechterung des Umsatzes zu verursachen.

Die TGA-Restmassen der beiden Chargen an FG-PEHO-OTs differieren deutlich und liegen bei 55 % bzw. 38 % (siehe Tabelle 8.3). Die Ursache hierfür liegt darin, dass die Anteile an aufgepfropftem PEHO bei den zur Synthese eingesetzten Chargen an FG-PEHO unterschiedlich waren. Dass die TGA-Restmassen des FG-PEHO-OTs trotz der durch die Tosylierung bewirkten Massenzunahme des aufgepfropften Polymers den Restmassen des jeweils eingesetzten FG-PEHO ähneln erklärt sich dadurch, dass sich tosyliertes PEHO im Gegensatz zum unmodifizierten PEHO nicht rückstandslos zersetzt.

Zur Vervollständigung der Charakterisierung des FG-PEHO-OTs wurden die neuen Hybridmaterialien mittels IR-Spektroskopie untersucht. Das IR-Spektrum von FG-PEHO-OTs-2 ist in Abbildung 8.5 dargestellt. Zum Vergleich ist ein Spektrum des unmodifizierten FG-PEHO gezeigt.

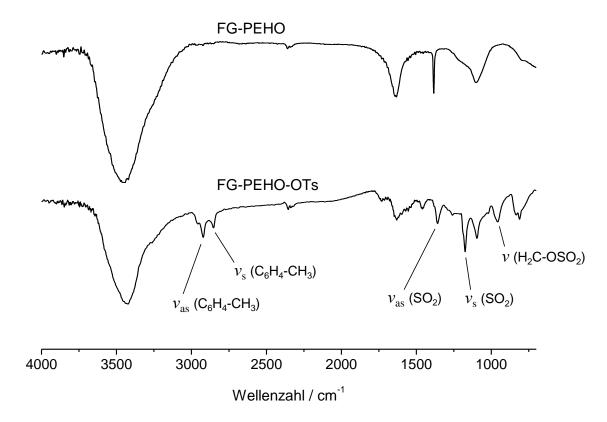


Abbildung 8.5: IR-Spektrum von FG-PEHO-1 (oben) und FG-PEHO-OTs-2 (unten).

Das IR-Spektrum von FG-PEHO-OTs-2 lässt mehrere markante Schwingungsbanden erkennen, die beim FG-PEHO nicht beobachtet werden, dafür aber auch im (hier nicht abgebildeten) IR-Spektrum von tosyliertem PEHO auftreten. Diese Banden können unter Berücksichtigung von Literaturangaben über die Schwingungsbanden von Methyl-*p*-toluolsulfonat^[301] auf Toluolsulfonsäureestergruppen zurückgeführt werden, was die erfolgreiche Tosylierung der OH-Gruppen der auf die FG-Nanoplättchen aufgepfropften PEHO-Bäumchen bestätigt. Besonders auffällig sind die Banden bei 958 cm⁻¹ (H₂C-OSO₂-Streckschwingung), bei 1176 cm⁻¹ und 1359 cm⁻¹ (symmetrische und asymmetrische SO₂-Streckschwingung) sowie bei 2851 cm⁻¹ und 2922 cm⁻¹ (symmetrische und asymmetrische C₆H₄-CH₃-Streckschwingung). Im IR-Spektrum von FG-PEHO-OTs-1 lassen sich diese Banden ebenfalls identifizieren, allerdings infolge des niedrigeren Anteils an aufgepfropftem Polymer als beim FG-PEHO-OTs-2 in geringerer Intensität.

8.3 Synthese von FG-PEHO-C₁ImOTs

Zur Ausstattung der auf die FG-Nanoplättchen aufpolymerisierten PEHO-Bäumchen mit einer Schale aus hydrophilen ionischen Methylimidazolium-Tosylat-Gruppen wurde das FG-PEHO-OTs mit 1-Methylimidazol umgesetzt. ^[298] In Analogie zur von tosyliertem PEHO ausgehenden Darstellung der hyperverzweigten PEHO-Alkylimidazolium-PILs fungierte das Reagenz zugleich als Lösungsmittel. Vor der Umsetzung wurde das FG-PEHO-OTs mittels Ultraschallbad im 1-Methylimidazol dispergiert, anschließend wurde die Mischung für 7 d bei 120 °C gerührt.

Abbildung 8.6: Darstellung von FG-PEHO-C₁ImOTs. [298]

Die Produkte der Umsetzung von FG-PEHO-OTs mit 1-Methylimidazol wurden durch wiederholtes Redispergieren und Waschen mit Wasser und Aceton von überschüssigem Reagenz befreit und anschließend bei 60 °C im Vakuum getrocknet. Erhalten wurden schwarze Feststoffe (FG-PEHO-C₁ImOTs). Tabelle 8.4 gibt eine Übersicht über die FG-PIL-Synthesen. Im ersten Ansatz wurden lediglich 54 mg der Charge FG-PEHO-OTs-1 eingesetzt. In der zweiten, mit FG-PEHO-OTs-2 durchgeführten Reaktion wurde eine deutlich größere Menge des Ausgangsmaterials verwendet und dessen Konzentration von 5 mg/ml auf 10 mg/ml erhöht.

Tabelle 8.4: Umsetzung von FG-PEHO-OTs mit 1-Methylimidazol.

Bezeichnung	eingesetzte FG-PEHO-OTs Charge	Einwaage FG-PEHO-OTs [mg]	c(FG-PEHO-OTs) [mg/ml]	Ausbeute [mg]
FG-PEHO-C ₁ ImOTs-1	FG-PEHO-OTs-1	54	5.4	29
FG-PEHO-C ₁ ImOTs-2	FG-PEHO-OTs-2	250	10	179

Bei erfolgreicher Bildung der Methylimidazolium-Tosylat-Gruppen ist eine Erhöhung der Masse der auf den FG-Nanoplättchen aufgepfropften Polymere zu erwarten. Die absoluten Ausbeuten an FG-PEHO-C₁ImOTs sind allerdings bei beiden durchgeführten Reaktionen niedriger als die Einwaagen an FG-PEHO-OTs. Dies liegt an Verlusten bei der Aufreinigung durch wiederholtes Redispergieren in Wasser und Filtrieren. Die Ausbeuteverluste wurden dadurch verursacht, dass sich die Produkte so gut in Wasser dispergieren ließen, dass beim Filtrieren ein Teil der Produkte nicht von der verwendeten Glasfritte zurückgehalten wurde. Die herausragende Dispergierbarkeit und Dispersionsstabilität des FG-PEHO-C₁ImOTs in Wasser ist als Beleg für die erfolgreiche Generierung der hydrophilen ionischen Methylimidazolium-Tosylat-Funktionen zu bewerten. Das eingesetzte FG-PEHO-OTs lässt sich aufgrund der hydrophoben Toluolsulfonsäureester-Schale der aufgepfropften Polymere nicht in Wasser dispergieren. Ganz im Gegensatz dazu bildet das neue FG-PEHO-C₁ImOTs aufgrund der hydrophilen IL-Gruppen der PIL-Bäumchen, die sowohl eine Hydratisierung als auch eine elektrostatische Stabilisierung der FG-Nanoplättchen bewirken, ausgesprochen stabile Dispersionen in Wasser (siehe Abbildung 8.7).

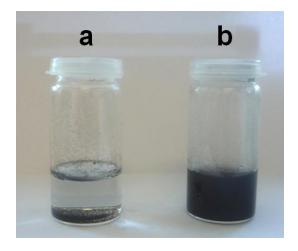


Abbildung 8.7: FG-PEHO-OTs-1 (a) und FG-PEHO-C₁ImOTs-1 (b) in Wasser, 2 Tage nach Behandlung mit Ultraschall (Konzentration je 0.2 mg/ml).

Die weitere Charakterisierung des neuen FG-PEHO-C₁ImOTs erfolgte mittels TGA. In Abbildung 8.8 sind die TGA-Thermogramme der beiden Chargen an FG-PEHO-C₁ImOTs dargestellt. Die TGA-Kurve der entsprechenden hyperverzweigten PIL PEHO-C₁ImOTs ist zum Vergleich mit abgebildet.

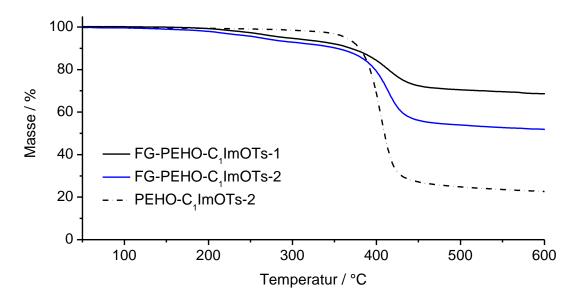


Abbildung 8.8: TGA-Kurven von FG-PEHO- C_1 ImOTs und der PIL PEHO- C_1 ImOTs-2 (gemessen unter N_2).

Die Hauptabbaustufe des FG-PEHO-C₁ImOTs ist im Vergleich zum Abbau des zur Herstellung eingesetzten FG-PEHO-OTs zu deutlich höheren Temperaturen verschoben. Während die Zersetzungstemperatur des FG-PEHO-OTs bei ca. 250 °C liegt, weisen die durch Umsetzung mit 1-Methylimidazol erhaltenen Materialien eine Zersetzungstemperatur von 380-390 °C auf. Dieser Wert passt gut zur Zersetzungstemperatur der thermisch äußerst robusten hyperverzweigten PIL PEHO-C₁ImOTs von 385 °C. Damit stellt die Verschiebung der Zersetzungstemperatur des FG-PEHO-C₁ImOTs im Vergleich zum FG-PEHO-OTs einen eindeutigen Beleg für die erfolgreiche Bildung der ionischen Methylimidazolium-Tosylat-Funktionen dar. ^[298] Zusätzlich zur Hauptabbaustufe lassen die TGA-Thermogramme von FG-PEHO-C₁ImOTs einen geringen Massenverlust im Bereich von ca. 200 °C bis 320 °C erkennen. Dieser Massenverlust lässt auf das zusätzliche Vorhandensein von nicht substituierten Tosylatgruppen schließen, die in diesem Bereich abbauen. Dass dieser Massenverlust von niedermolekularen Verunreinigungen mit 1-Methylimidazol herrührt kann ausgeschlossen werden, da er auch noch nach intensivem Trocknen bei 120 °C am Hochvakuum beobachtet wird.

Die Massenverluste bei der Hauptabbaustufe des FG-PEHO-C₁ImOTs zwischen ca. 320 °C und 480 °C übertreffen die durch die Zersetzung nicht umgesetzter Tosylatgruppen verursachten Verluste deutlich. Anhand der Massenverluste bei den beiden Abbaustufen können sowohl der Polymer-Gewichtsanteil w(Polymer) des FG-PIL-Hybridmaterials als auch der Anteil der ionischen Methylimidazolium-Tosylat-Gruppen der aufgepfropften PIL,

ausgedrückt durch den Modifizierungsgrad DM, quantifiziert werden (siehe Gleichung 8.1). Dazu ordnet man den Masssenverlust beim Aufheizen bis auf 320 °C (Δm₁) den tosylierten Polymereinheiten und den im Bereich von 320 °C bis 480 °C (Δm₂) den IL-funktionalisierten Polymereinheiten zu. Dabei muss berücksichtigt werden, dass sich PEHO-OTs und PEHO-C₁ImOTs nicht rückstandslos zersetzen. Beim Aufheizen auf 600 °C weisen die freien Homopolymere lediglich Massenverluste von 82% bzw. 77% auf, und es wird angenommen, dass sich dies bei dem kovalent an die FG-Nanoplättchen angebundenen Polymer ebenso verhält. Zur Abschätzung des DM wird außerdem die Annahme des Vorliegens von durchschnittlich einer funktionellen Gruppe je Wiederholungseinheit des aufgepfropften Polymers getroffen und die Molmasse von tosylierter sowie mit Methylimidazolium-Tosylat funktionalisierter Wiederholungseinheit (270 g/mol bzw. 352 g/mol) berücksichtigt. Unter Anbetracht der zur Quantifizierung von Polymer-Gewichtsanteil und DM getroffenen Annahmen und Berücksichtigung der Tatsache, dass sich die Abbaustufen von PEHO-OTs und PEHO-C₁ImOTs geringfügig überschneiden, müssen die in Tabelle 8.5 aufgeführten Ergebnisse dieser Berechnungen allerdings eher als Näherungswerte angesehen werden.

$$w(Polymer) = \frac{\Delta m_1}{0.82} + \frac{\Delta m_2}{0.77}$$

$$DM = \frac{\left(\frac{\Delta m_2}{0.77 \cdot 352 \text{ g/mol}}\right)}{\left(\frac{\Delta m_1}{0.82 \cdot 270 \text{ g/mol}} + \frac{\Delta m_2}{0.77 \cdot 352 \text{ g/mol}}\right)}$$

Gleichung 8.1: Berechnung von Polymer-Anteil und Modifizierungsgrad des FG-PEHO-C₁ImOTs.

Tabelle 8.5: Ergebnisse der	Charakterisierung von	ı FG-PEHO-C1ImOTs n	nittels TGA.

Bezeichnung	eingesetzte FG-PEHO- OTs Charge	T _d (N ₂) (TGA) [°C]	Δm ₁ ^a (TGA) [%]	Δm ₂ ^b (TGA) [%]	DM (TGA) [Mod./Wh.]	w(Polymer) (TGA) [wt%]	m _{rest} ^c (TGA) [%]
FG-PEHO- C ₁ ImOTs-1	FG-PEHO- OTs-1	379	6	23	0.76	37	69
FG-PEHO- C ₁ ImOTs-2	FG-PEHO- OTs-2	389	8	38	0.80	59	52

a) Massenverlust beim Aufheizen bis 320 °C; b) Massenverlust zwischen 320 °C und 480 °C; c) TGA-Restmasse bei 600 °C.

Die Auswertung der TGA-Kurven ergibt für die auf den FG-Nanoplättchen befindlichen PIL-Bäumchen hohe Modifizierungsgrade von 0.76-0.80 Methylimidazolium-Tosylat-Gruppen je Polymereinheit. Das Verhältnis von IL-Gruppen zu nicht umgesetzten Tosylatgruppen beträgt damit rund 80 mol-% zu 20 mol-%. Die Modifizierungsgrade sind zwar etwas niedriger als bei dem entsprechenden Homopolymer PEHO-C₁ImOTs (vgl. Tabelle 5.2 in Kapitel 5.1), dennoch konnte auch bei der Herstellung dieser neuartigen FG-PIL-Materialien der überwiegende Teil der Toluolsulfonsäureestergruppen durch die hydrophilen IL-Gruppen ersetzt werden. Die Anteile an aufgepfropftem Polymer differieren bei den beiden FG-PEHO-C₁ImOTs Chargen und betragen 37 wt.-% bzw. 59 wt.-%. Dies hängt damit zusammen, dass die zur Herstellung eingesetzten Materialien unterschiedliche Polymergehalte aufwiesen, und spiegelt sich auch in den unterschiedlich großen TGA-Restmassen wider.

Das neue FG-PEHO-C₁ImOTs wurde zusätzlich zur Charakterisierung durch TGA mittels IR-Spektroskopie analysiert. Die IR-Spektren von FG-PEHO-C₁ImOTs und des zur Synthese eingesetzten FG-PEHO-OTs sind in Abbildung 8.9 gegenübergestellt.

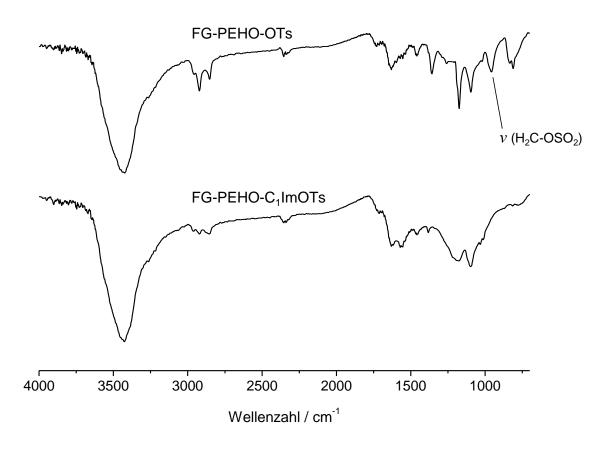
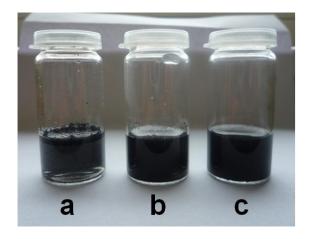


Abbildung 8.9: IR-Spektrum von FG-PEHO-OTs-2 (oben) und FG-PEHO-C₁ImOTs-2 (unten).

Im IR-Spektrum von FG-PEHO-C₁ImOTs lassen sich einige der typischen Tosylat-Schwingungen erahnen (vgl. Diskussion zu Abbildung 8.5 in Kapitel 8.2). Viele Banden sind jedoch wenig scharf und stark verbreitert, was die Indizierung erschwert. Vermutlich findet vielfach eine Überlagerung von Imidazolium-, Tosylat- und Polyether-Schwingungsbanden statt. Dies würde auch erklären, dass keine Banden identifiziert werden können, die ausschließlich auf Imidazolium-Kationen zurückgeführt werden könnten. Dennoch liefert die IR-Spektroskopie einen Nachweis für die Modifizierung der aufgepfropften Polymere mit den IL-Gruppen. Die im IR-Spektrum von FG-PEHO-OTs beobachtete Bande bei 958 cm⁻¹, die der H₂C-OSO₂-Streckschwingung der Toluolsulfonsäureestergruppen zuzuordnen ist, ist nach der Umsetzung mit 1-Methylimidazol verschwunden. Dies belegt, dass die Tosylatgruppen beim FG-PIL-Material größtenteils als Gegenionen zu den Imidazolium-Kationen vorliegen und nicht mehr als kovalent mit dem Polymer verknüpfte Toluolsulfonsäureestergruppen.

Wie bereits erwähnt, zeigt das neue FG-PEHO-C₁ImOTs eine exzellente Dispergierbarkeit in Wasser. Die kovalente Anbindung der hydrophilen PIL an die FG-Nanoplättchen hat dabei einen signifikanten Einfluss auf die Dispersionsstabilität. Unmodifiziertes FG bildet in neutralem Wasser keine stabilen Dispersionen, kann aber durch Zugabe der PIL PEHO-C₁ImOTs – analog zur Dispergierung von FG im unpolaren Toluol durch das organophile PEHO-C₁₈ImOTs – in Wasser dispergiert werden. Allerdings unterliegen solche durch PEHO-C₁ImOTs stabilisierten wässrigen FG-Dispersionen einer vergleichsweise raschen Sedimentation. Im Gegensatz dazu sind wässrige Dispersionen des neuen FG-PEHO-C₁ImOTs über Wochen stabil (siehe Abbildung 8.10).^[298]



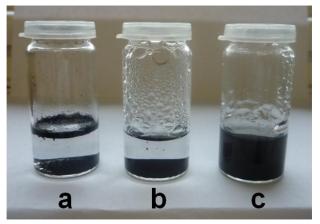


Abbildung 8.10: Wässrige Graphen-Dispersionen direkt nach der Behandlung mit Ultraschall (links) und 14 Tage später (rechts): FG, 0.1 mg/ml (a), 1:1-Mischung aus FG und PEHO-C₁ImOTs-2, je 0.1 mg/ml (b), FG-PEHO-C₁ImOTs-1, 0.2 mg/ml (c). Das verwendete FG war FG₄₀₀.

Zur Herstellung stabiler wässriger FG-Dispersionen wird üblicherweise ein pH-Wert von 10 eingestellt, wodurch die phenolischen OH-Gruppen und die Carbonsäuregruppen der FG-Nanoplättchen deprotoniert werden. [265] Die ionischen Gruppen auf der Oberfläche des FG bewirken eine elektrostatische Abstoßung der Graphen-Flocken und verlangsamen die Agglomeration. Zur Einordnung der Stabilität wässriger Dispersionen des neuen FG-PEHO-C₁ImOTs wurden Stabilitätsmessungen mittels analytischer Ultrazentrifugation an einem LUMiSizer durchgeführt. Bei dieser Methode wird die Transmission von Dispersionen während der beschleunigten Sedimentation durch Zentrifugieren gemessen, woraus Rückschlüsse auf Dispersionsstabilität und Sedimentationsverhalten gezogen werden können. Im Falle stabiler Dispersionen ist die Lichtdurchlässigkeit aufgrund von Streuung an den gut dispergierten Partikeln stark vermindert, wohingegen höhere Transmissionswerte auf Agglomeration und Sedimentation schließen lassen. Außer einer wässrigen Dispersion des neuen FG-PIL-Materials (Charge FG-PEHO-C₁ImOTs-1) wurden eine unter Verwendung von wässriger NaOH (pH 10) erhaltene alkalische Dispersion von FG sowie eine 1:1-Mischung von FG und PEHO-C₁ImOTs in Wasser untersucht. Das verwendete FG wurde von Anna-Katharina Appel geliefert und war durch Reduktion von Graphitoxid bei 400 °C erhalten worden. Vor der Messung wurden die Dispersionen kurz im Ultraschallbad behandelt. Die Messergebnisse sind in Abbildung 8.11 und Abbildung 8.12 graphisch dargestellt.

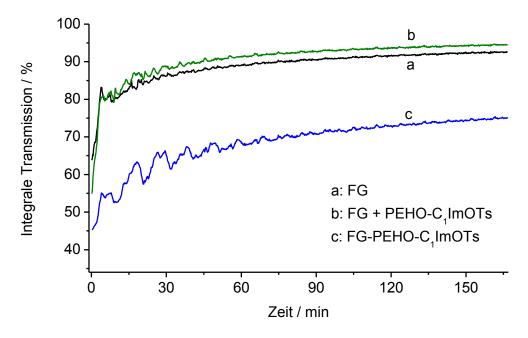


Abbildung 8.11: Integrale Transmission von wässrigen Graphen-Dispersionen, gemessen mittels LUMiSizer bei 500 rpm: FG, 0.1 mg/ml, pH 10 (a), 1:1-Mischung aus FG und PEHO-C₁ImOTs-2, je 0.1 mg/ml (b), FG-PEHO-C₁ImOTs-1, 0.2 mg/ml (c). Das verwendete FG war FG₄₀₀.

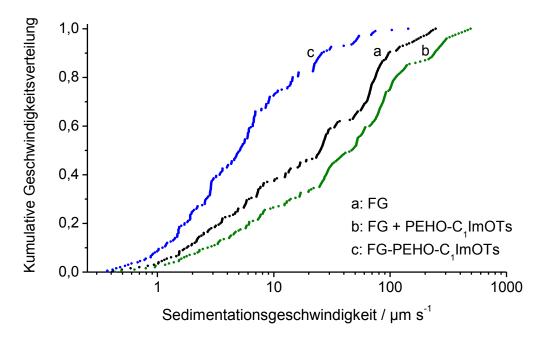


Abbildung 8.12: Kumulative Sedimentationsgeschwindigkeitsverteilung von wässrigen Graphen-Dispersionen, gemessen mittels LUMiSizer bei 500 rpm: FG, 0.1 mg/ml, pH 10 (a), 1:1-Mischung aus FG und PEHO-C₁ImOTs-2, je 0.1 mg/ml (b), FG-PEHO-C₁ImOTs-1, 0.2 mg/ml (c). Das verwendete FG war FG₄₀₀.

Die in Abbildung 8.11 dargestellte integrale Transmission ist im Falle der wässrigen Dispersion von FG-PEHO-C₁ImOTs schon vor Beginn des Zentrifugierens bei 500 rpm deutlich niedriger als bei der alkalischen FG-Dispersion und der Mischung aus FG und PIL. Sowohl die alkalische FG-Dispersion als auch die Mischung aus FG und PIL lassen sofort nach dem Start der Zentrifuge einen sprunghaften Anstieg der integralen Transmission erkennen. Bereits nach kurzer Zeit wird ein starkes Aufklaren beobachtet, und die Transmissionswerte erreichen ein konstant hohes Niveau. Dies lässt auf die Bildung von großen Agglomeraten aus Graphen-Flocken schließen, die rasch sedimentieren. Ganz im Gegensatz dazu zeigt die integrale Transmission der Dispersion des neuen FG-PIL-Hybridmaterials während des Zentrifugierens einen äußerst moderaten Anstieg, und die Transmissionswerte bleiben deutlich unter denen der anderen beiden Dispersionen. Dieser Kurvenverlauf deutet auf das Vorliegen von einzelnen, nicht agglomerierten und gut dispergierten Graphen-Nanoplättchen hin. Die gravierenden Stabilitätsunterschiede der Dispersionen lassen sich auch anhand der Sedimentationsgeschwindigkeiten erkennen (siehe Abbildung 8.12). Die kumulative Geschwindigkeitsverteilung zeigt, dass sich die Graphen-Nanoplättchen im Falle des FG-PEHO-C₁ImOTs deutlich langsamer absetzen als bei der alkalischen und der PIL-stabilisierten FG-Dispersion. Somit bestätigen die mittels analytischer Ultrazentrifugation vorgenommenen Untersuchungen nicht nur, dass die kovalente Anbindung der hyperverzweigten hydrophilen PIL an die FG-Nanoplättchen eine stark verbesserte Dispergierbarkeit im Vergleich zu bloßen FG/PIL-Mischungen bewirkt, sondern offenbaren auch, dass das neue FG-PIL-Hybridmaterial nochmals deutlich höhere Dispersionsstabilitäten aufweist als die relativ stabilen alkalischen FG-Dispersionen.^[298]

Abschließend wurden die wässrige Dispersion von FG-PEHO-C₁ImOTs, die 1:1-Mischung von FG und PEHO-C₁ImOTs in Wasser und die wässrige alkalische FG-Dispersion mittels SEM analysiert (siehe Abbildung 8.13). Dazu wurde je ein Tropfen der Dispersionen auf einen Silizium-Wafer aufgebracht und das Wasser verdampfen gelassen.

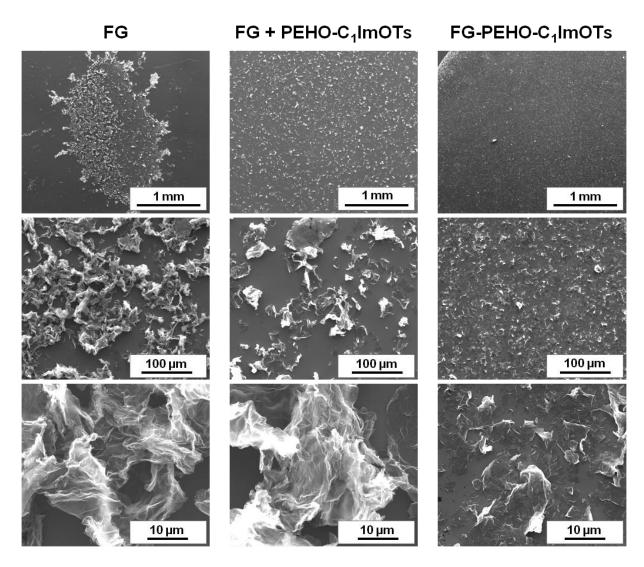


Abbildung 8.13: SEM-Aufnahmen von FG (links), der 1:1-Mischung aus FG und PEHO- C_1 ImOTs-2 (Mitte) und FG-PEHO- C_1 ImOTs-1 (rechts). Zur Probenvorbereitung wurden eine wässrige alkalische FG-Dispersion (0.1 mg/ml, pH 10), eine 1:1-Mischung aus FG und PEHO- C_1 ImOTs-2 in Wasser (je 0.1 mg/ml) und eine wässrige Dispersion von FG-PEHO- C_1 ImOTs-1 (0.2 mg/ml) verwendet. Das verwendete FG war FG₄₀₀.

Die SEM-Aufnahmen zeigen, dass im Falle der wässrigen alkalischen FG-Dispersion große zusammenhängende Strukturen aus agglomerierten Graphen-Flocken vorliegen. Der Tropfen der Dispersion hatte sich beim Eintrocknen stark zusammengezogen, weshalb die FG-Flocken auf einer vergleichsweise kleinen Fläche verteilt sind. Ganz im Gegensatz dazu trockneten die durch PEHO-C₁ImOTs stabilisierte FG-Dispersion sowie die Dispersion des neuen FG-PIL-Materials auf einer viel größeren Fläche ein, was auf die oberflächenspannungssenkende Wirkung der PIL zurückzuführen ist und eine viel gleichmäßigere Verteilung der FG-Nanoplättchen bewirkte. Dennoch sind im Falle der Mischung aus Graphen und PEHO-C₁ImOTs hauptsächlich agglomerierte FG-Plättchen und dazwischen Bereiche ohne Graphen zu erkennen. Beim neuen FG-PEHO-C₁ImOTs hingegen sind die Graphen-Flocken viel homogener und feiner verteilt. Es sind hauptsächlich einzelne FG-Nanoplättchen zu erkennen, die flach auf der Oberfläche liegen und sich dabei teilweise überlappen. Somit zeigt das neuartige FG-PIL-Hybridmaterial eine interessante Form der Selbstorganisation, die zur Ausbildung dünner Filme mit orientierten, flachen Graphen-Schichten führt.^[298]

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten neuartigen Hybridmaterialien aus FG-Nanoplättchen und aufgepfropftem hyperverzweigtem PEHO-C₁ImOTs zeichnen sich durch eine exzellente Dispergierbarkeit in Wasser und eine Selbstorganisation auf Oberflächen aus, wobei sich die Graphen-Nanoplättchen in Form flacher Schichten orientieren. Der Vergleich mit einer bloßen Mischung aus FG und hyperverzweigtem PEHO-C₁ImOTs zeigt, dass die herausragende Dispersionsstabilität und die Tendenz zur Selbstorganisation eindeutig auf die kovalente Anbindung der PIL-Bäumchen zurückzuführen ist. Die daraus resultierende hohe Dichte an hydrophilen IL-Gruppen nahe der Oberfläche der FG-Nanoplättchen bewirkt eine effektive Hydratisierung und elektrostatische Stabilisierung des FG. Weiterführende Arbeiten sollten sich mit der Untersuchung der elektrischen und elektrochemischen Eigenschaften des FG-PEHO-C₁ImOTs befassen. Das neuartige FG-PIL-Material ist ein aussichtsreicher Kandidat für unterschiedlichste Anwendungen. Dazu zählen der Einsatz als Komponente für Polymer-Nanokomposite, als Additiv für Schmiermittel, in Beschichtungen sowie in diversen elektrochemischen Bauteilen, wie beispielsweise in Doppelschichtkondensatoren. Besonders vielversprechend erscheint in dieser Hinsicht die Verwendung in IL-basierten Applikationen und Systemen.

8.4 Synthese von FG-PEHO-C₁₈ImOTs

Die Funktionalisierung der auf die FG-Nanoplättchen aufgepfropften Polyether-Bäumchen des FG-PEHO-OTs mit *n*-octadecylsubstituierten Imidazolium-Kationen erfolgte in Analogie zur Darstellung von FG-PEHO-C₁ImOTs. Das FG-PEHO-OTs wurde mit Octadecylimidazol gemischt und anschließend für 7 d bei 120 °C gerührt. Anders als bei der Umsetzung mit Methylimidazol wurde die Mischung allerdings vor dem Erhitzen nicht mit Ultraschall behandelt, da Octadecylimidazol bei Raumtemperatur fest ist und sich erst beim Erwärmen verflüssigt.

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & & \\ \hline &$$

Abbildung 8.14: Darstellung von FG-PEHO-C₁₈ImOTs.

Zur Abtrennung von überschüssigem Octadecylimidazol wurde das Rohprodukt wiederholt redispergiert und gewaschen, wobei Toluol, Wasser und Aceton verwendet wurden. Nach dem Trocknen bei 60 °C im Vakuum wurde ein schwarzer Feststoff erhalten (FG-PEHO-C₁₈ImOTs). Tabelle 8.6 gibt eine Übersicht über die Umsetzung von FG-PEHO-OTs mit Octadecylimidazol.

Tabelle 8.6: Umsetzung von FG-PEHO-OTs mit 1-*n*-Octadecylimidazol.

Bezeichnung	eingesetzte FG-PEHO-OTs Charge	Einwaage FG-PEHO-OTs [mg]	c(FG-PEHO-OTs) ^a [mg/g]	Ausbeute [mg]
FG-PEHO-C ₁₈ ImOTs	FG-PEHO-OTs-2	100	50	112

a) Masse an FG-PEHO-OTs pro Gramm 1-n-Octadecylimidazol.

Die Ausbeute an FG-PEHO-C₁₈ImOTs ist etwas größer als die Einwaage an eingesetztem FG-PEHO-OTs. Dies deutet auf eine zumindest anteilig erfolgte Funktionalisierung hin, da diese aufgrund der höheren Molmasse der Octadecylimidazolium-Tosylat-Funktion im Vergleich

zur Tosylatgruppe eine Massenzunahme des FG-Polymer-Hybridmaterials bewirken sollte. Das nach der Umsetzung erhaltene Material zeigte im Vergleich zum eingesetzten hydrophoben FG-PEHO-OTs eine nochmals leicht verbesserte Dispergierbarkeit in Toluol, was ebenfalls als Indiz für die erfolgreiche Modifizierung mit den organophilen Octadecylimidazolium-Gruppen zu bewerten ist.

Das neue FG-PEHO-C₁₈ImOTs wurde mittels TGA charakterisiert. In Abbildung 8.15 ist das TGA-Thermogramm des Hybridmaterials dargestellt. Zum Vergleich ist die TGA-Kurve des entsprechenden Homopolymers, der hyperverzweigten PIL PEHO-C₁₈ImOTs, mit abgebildet.

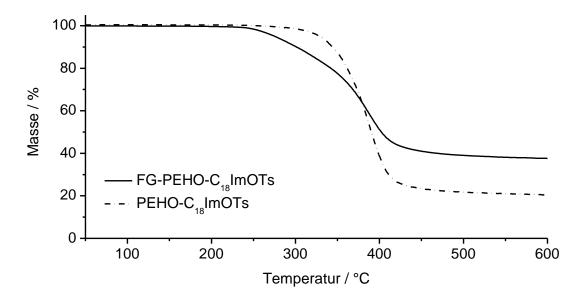


Abbildung 8.15: TGA-Kurven von FG-PEHO- C_{18} ImOTs und der PIL PEHO- C_{18} ImOTs (gemessen unter N_2).

Die TGA-Kurve des Produkts der Umsetzung von FG-PEHO-OTs mit Octadecylimidazol lässt zwei deutliche Abbaustufen erkennen. Der erste Massenverlust reicht von etwa 200 °C bis 320 °C. Die mittels Tangententechnik bestimmte Zersetzungstemperatur beträgt etwa 260 °C und ist charakteristisch für den Abbau von kovalent mit dem hyperverzweigten Polymer verknüpfte Toluolsulfonsäureestergruppen. Die Zersetzungstemperatur der zweiten Abbaustufe, die beim FG-PEHO-OTs nicht beobachtet wird, liegt bei 360 °C und stimmt gut mit dem Wert des entsprechenden Homopolymers PEHO-C₁₈ImOTs von etwa 350 °C überein. Folglich kann dieser zweite Abbau der Zersetzung von mit den ionischen Octadecylimidazolium-Tosylat-Gruppen funktionalisierten Polymereinheiten zugeschrieben

werden, was die erfolgreiche Modifizierung bestätigt. Im Vergleich zu dem mit der hydrophilen PIL ausgestatteten FG-PEHO- C_1 ImOTs ist der durch den Abbau übriger Toluolsulfonsäureestergruppen verursachte Massenverlust beim organophilen FG-PEHO- C_{18} ImOTs deutlich größer, was auf einen geringeren Modifizierungsgrad schließen lässt.

Zur Abschätzung von Modifizierungsgrad (DM) und Gewichtsanteil an aufgepfropfter PIL wurde analog vorgegangen wie bereits ausführlich für FG-PEHO-C₁ImOTs erläutert (vgl. Ausführungen zu Gleichung 8.1 in Kapitel 8.3). Die Berechnungen erfolgten gemäß Gleichung 8.2 unter Verwendung des Massenverlustes bis 320 °C (Δm₁), der der Zersetzung tosylierter Polymereinheiten zugeschrieben wird, und des zwischen 320 °C und 480 °C beobachteten Verlustes (Δm₂), der dem Abbau von mit den organophilen IL-Gruppen funktionalisierten Wiederholungseinheiten zuzuordnen ist. Dabei wird berücksichtigt, dass das PEHO-C₁₈ImOTs beim Aufheizen auf 600 °C lediglich 79 % seiner Masse verliert. In die Berechnung des DM fließt zudem die Molmasse einer mit der Octadecylimidazolium-Tosylat-Gruppe funktionalisierten linearen Wiederholungseinheit von 591 g/mol mit ein. Die Ergebnisse der Charakterisierung des FG-PEHO-C₁₈ImOTs mittels TGA sind in Tabelle 8.7 aufgelistet.

$$w(Polymer) = \frac{\Delta m_1}{0.82} + \frac{\Delta m_2}{0.79}$$

$$\mathrm{DM} = \frac{\left(\frac{\Delta m_2}{0.79 \cdot 591 \, \mathrm{g/mol}}\right)}{\left(\frac{\Delta m_1}{0.82 \cdot 270 \, \mathrm{g/mol}} + \frac{\Delta m_2}{0.79 \cdot 591 \, \mathrm{g/mol}}\right)}$$

Gleichung 8.2: Berechnung von Polymer-Anteil und Modifizierungsgrad des FG-PEHO-C₁₈ImOTs.

Tabelle 8.7: Ergebnisse der Charakterisierung von FG-PEHO-C₁₈ImOTs mittels TGA.

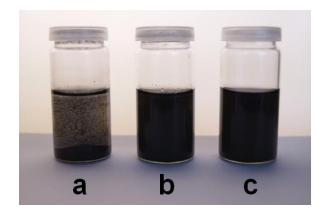
Bezeichnung	eingesetzte FG-PEHO- OTs Charge	$T_{d} (N_{2})$ (TGA) $[^{\circ}C]$	Δm ₁ ^a (TGA) [%]	Δm ₂ ^b (TGA) [%]	DM (TGA) [Mod./Wh.]	w(Polymer) (TGA) [wt%]	m _{rest} ^c (TGA) [%]
FG-PEHO- C ₁₈ ImOTs-1	FG-PEHO- OTs-2	259, 360	14	46	0.61	75	38

a) Massenverlust beim Aufheizen bis 320 °C; b) Massenverlust zwischen 320 °C und 480 °C; c) TGA-Restmasse bei 600 °C.

Der DM des auf die FG-Nanoplättchen aufgepfropften PEHO-C₁₈ImOTs liegt gemäß TGA bei 0.61 Octadecylimidazolium-Tosylat-Gruppen pro Polymereinheit. Damit stellen die organophilen IL-Gruppen mit knapp zwei Dritteln die Mehrheit der funktionellen Gruppen der PIL-Bäumchen dar. Folglich konnte zwar der größere Teil der Tosylatgruppen substituiert werden, der DM liegt aber deutlich unter dem des entsprechenden Homopolymers PEHO-C₁₈ImOTs und ist auch niedriger als im Falle der mit der hydrophilen PIL PEHO-C₁ImOTs dekorierten Graphen-Nanoplättchen (vgl. Tabelle 5.2 in Kapitel 5.1 sowie Tabelle 8.5 in Kapitel 8.3). Die Ursache dafür, dass bei der Reaktion von FG-PEHO-OTs mit Octadecylimidazol ein geringerer Anteil an Tosylatgruppen substituiert wurde als bei der Reaktion mit Methylimidazol, besteht höchstwahrscheinlich in einer unterschiedlich guten Dispergierung des FG-PEHO-OTs während den Modifizierungsreaktionen. So wurden die Umsetzungen mit Methylimidazol in einem deutlich größeren Volumen an Imidazolderivat durchgeführt, und die Reaktionsmischungen wurden vor dem Erhitzen mit Ultraschall behandelt, was vermutlich eine homogenere Dispergierung der FG-Plättchen und damit eine bessere Zugänglichkeit der Tosylatgruppen der aufgepfropften Polymere zur Folge hatte. Zur Umsetzung von FG-PEHO-OTs mit Octadecylimidazol wurde eine geringere Menge des Imidazolderivats eingesetzt, und die Mischung wurde vor der Reaktion nicht mit Ultraschall behandelt, da Octadecylimidazol bei Raumtemperatur fest ist. Es ist anzunehmen, dass die Verwendung einer größeren Menge an Imidazolderivat sowie die Homogenisierung der Reaktionsmischung mittels Ultraschall nach Aufschmelzen des Octadecylimidazols eine Erhöhung des Anteils umgesetzter Tosylatgruppen bewirken können. In Anbetracht der Tatsache, dass die organophilen IL-Funktionen des FG-PEHO-C₁₈ImOTs die Mehrheit der funktionellen Gruppen der aufgepfropften Polymere ausmachen, ist der Modifizierungsgrad dieses erstmals hergestellten FG-PIL-Materials allerdings durchaus zufriedenstellend. Der Polymeranteil des FG-PEHO-C₁₈ImOTs beträgt 75 wt.-% und liegt damit trotz des geringeren DM über dem des unter Verwendung derselben Charge an FG-PEHO-OTs hergestellten FG-PEHO-C₁ImOTs-2 von 59 wt.-%. Dies erklärt sich dadurch, dass die Molmasse von Octadecylimidazol deutlich größer ist als die von Methylimidazol, was den geringeren DM in dieser Hinsicht mehr als kompensiert.

Wie in Kapitel 7.1.2 beschrieben, bewirkt die Zugabe des organophilen PEHO-C₁₈ImOTs eine Dispergierung und Stabilisierung von FG-Nanoplättchen in unpolaren Lösungsmitteln. Die im vorigen Kapitel vorgestellten Untersuchungen wässriger Graphen-Dispersionen hatten gezeigt, dass das hydrophile PEHO-C₁ImOTs einen ähnlichen Einfluss auf die

Dispersionsstabilität von FG in Wasser ausübt. Der Vergleich mit dem neuen FG-PEHO-C₁ImOTs hatte jedoch ergeben, dass die in diesem Hybridmaterial vorliegende kovalente Verknüpfung von PIL und FG-Nanoplättchen eine deutlich verbesserte Dispergierbarkeit und Stabilisierung des FG zur Folge hat. Daher wurde überprüft, ob bei dem entsprechenden Hybridmaterial mit kovalent angebundener organophiler PIL in unpolaren Lösungsmitteln derselbe Effekt beobachtet wird. Dazu stellte man eine Dispersion von FG-PEHO-C₁₈ImOTs sowie eine 1:1-Mischung von FG und PEHO-C₁₈ImOTs in Toluol her. In Abbildung 8.16 sind die Dispersionen zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Homogenisierung mittels Ultraschall gezeigt. Zum Vergleich ist auch reines FG in Toluol mit abgebildet.



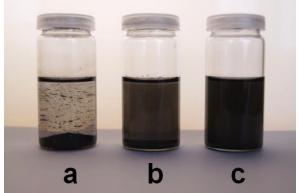


Abbildung 8.16: Graphen-Dispersionen in Toluol, 0.5 h (links) und 4 h (rechts) nach der Behandlung mit Ultraschall: FG, 0.1 mg/ml (a), 1:1-Mischung aus FG und PEHO- C_{18} ImOTs, je 0.1 mg/ml (b), FG-PEHO- C_{18} ImOTs, 0.2 mg/ml (c). Das verwendete FG war FG₄₀₀.

Der Vergleich der Dispersionen des FG-PEHO-C₁₈ImOTs und der 1:1-Mischung aus FG und PEHO-C₁₈ImOTs in Toluol zeigt, dass die kovalente Verknüpfung von Polymer und FG auch im Falle der organophilen hyperverzweigten PIL einen Einfluss auf die Dispersionsstabilität hat. Der stabilisierende Effekt des PEHO-C₁₈ImOTs auf die FG-Dispersion beschränkt sich auf einige Stunden, nach 4 h hat sich bereits der größte Teil der Graphen-Flocken abgesetzt. Im Gegensatz dazu ist die Dispersion des neuen FG-PEHO-C₁₈ImOTs zu diesem Zeitpunkt immer noch nahezu vollständig stabil. Allerdings wird auch beim FG-PEHO-C₁₈ImOTs nach spätestens 24 h eine beinahe komplette Sedimentation beobachtet. Damit ist der positive Effekt der kovalenten Verknüpfung von PIL und FG auf die Dispersionsstabilität beim organophil modifizierten FG-PEHO-C₁₈ImOTs ebenfalls vorhanden. Die Dispersionsstabilität ist aber weniger stark ausgeprägt als im Falle des hydrophil modifizierten FG-PEHO-C₁ImOTs in Wasser.

Abschließend wurden die toluolische Dispersion des FG-PEHO-C₁₈ImOTs und die 1:1-Mischung aus FG und der amphiphilen PIL in Toluol mittels SEM verglichen. Dazu wurde je ein Tropfen der Dispersionen auf einen Silizium-Wafer aufgetropft und das Toluol verdampfen gelassen. Repräsentative SEM-Aufnahmen sind in Abbildung 8.17 gezeigt.

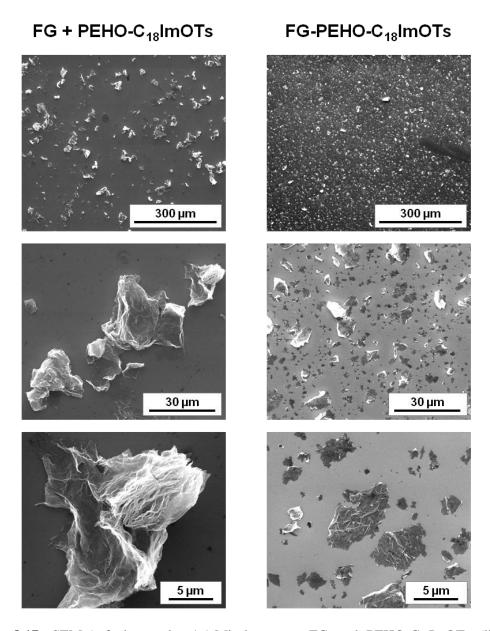


Abbildung 8.17: SEM-Aufnahmen der 1:1-Mischung aus FG und PEHO- C_{18} ImOTs (links) und FG-PEHO- C_{18} ImOTs (rechts). Zur Probenvorbereitung wurden eine 1:1-Mischung aus FG und PEHO- C_{18} ImOTs in Toluol (je 0.1 mg/ml) und eine toluolische Dispersion von FG-PEHO- C_{18} ImOTs (0.2 mg/ml) verwendet. Das verwendete FG war FG₄₀₀.

Die SEM-Aufnahmen der Mischung aus FG und PEHO-C₁₈ImOTs lassen hauptsächlich Agglomerate aus Graphen-Flocken erkennen. Im Gegensatz dazu liegen beim FG-PEHO-C₁₈ImOTs neben einigen Agglomeraten in erster Linie einzelne, gleichmäßig auf der Oberfläche des Silizium-Wafers verteilte FG-Nanoplättchen vor. Damit bestätigen die SEM-Aufnahmen den positiven Einfluss der kovalenten Verknüpfung von Graphen und organophiler hyperverzweigter PIL auf Solvatisierung und elektrosterische Stabilisierung der FG-Nanoplättchen in unpolaren Lösungsmitteln. Eine Überlappung der FG-Nanoplättchen wie im Falle des hydrophil modifizierten FG-PEHO-C₁ImOTs wird nicht beobachtet, was möglicherweise mit dem höheren Polymeranteil des organophilen FG-PIL-Hybridmaterials zusammenhängt.

Die Ergebnisse der Charakterisierung des mit dem organophilen PEHO-C₁₈ImOTs dekorierten neuartigen FG-PIL-Materials lassen diverse potentielle Anwendungen vermuten. Die im Vergleich zu Mischungen aus FG und der entsprechenden PIL nochmals verbesserte Dispersionsstabilität, kombiniert mit dem Vorliegen von hauptsächlich einzelnen FG-Nanoplättchen, macht das FG-PEHO-C₁₈ImOTs zu einem vielversprechenden Kandidaten speziell zum Einsatz in Bereichen, wo eine hohe Kompatibilität von FG mit einem unpolaren Anwendungsmedium erforderlich ist. Dazu zählt besonders die Verwendung als Additiv zur Herstellung von Nanokompositen aus Graphen und unpolaren Polymeren. Dabei sollte vor allem untersucht werden, ob durch Einsatz von FG-PEHO-C₁₈ImOTs anstelle von Mischungen aus FG und PEHO-C₁₈ImOTs Materialien mit nochmals verbesserten Eigenschaften erhalten werden können, wie beispielsweise im Zusammenhang mit der Herstellung von FG-Polystyrol-Nanokompositen (vgl. Kapitel 7.4). Weitere aussichtsreiche Einsatzmöglichkeiten des FG-PEHO-C₁₈ImOTs sollten im Bereich von Schmiermitteln, in diversen elektrochemischen Anwendungen oder in der Katalyse bestehen.

8.5 Kurzzusammenfassung

Gegenstand dieses Kapitels war die kovalente Funktionalisierung von FG-Nanoplättchen mit hyperverzweigten PILs. Diese erfolgte ausgehend von mit hyperverzweigtem PEHO dekoriertem FG (FG-PEHO), welches von *Anna-Katharina Appel* mittels kationisch ringöffnender *in-situ* Polymerisation von EHO in Gegenwart von FG hergestellt worden war. In Analogie zur Synthese der PEHO-Alkylimidazolium-Tosylate mit zwiebelartiger Topologie wurden die auf die FG-Oberfläche aufgepfropften PEHO-Bäumchen zunächst tosyliert. Dann folgte die Umsetzung mit 1-Methylimidazol sowie mit 1-*n*-Octadecylimidazol, um die Polymer-Bäumchen mit hydrophilen Methylimidazolium-Tosylat- bzw. organophilen Octadecylimidazolium-Tosylat-Gruppen auszustatten.

Die Tosylierung des FG-PEHO erfolgte durch Umsetzung mit *p*-Toluolsulfonylchlorid in Pyridin. Das erhaltene FG-PEHO-OTs zeigte eine im Vergleich zum FG-PEHO verbesserte Dispergierbarkeit in Toluol, was auf die Umwandlung der polaren OH-Gruppen des aufgepfropften PEHO in die weniger polaren Toluolsulfonsäureestergruppen hindeutet. Die Zersetzungstemperatur des FG-PEHO-OTs war gegenüber der des FG-PEHO um rund 100 °C auf 250 °C erniedrigt. Der Vergleich mit den TGA-Kurven der Homopolymere PEHO und PEHO-OTs zeigte, dass dies eine charakteristische Folge der Tosylierung der OH-Guppen ist, was die erfolgreiche Modifizierung der Polyether-Bäumchen eindeutig bestätigt. Zudem lassen die TGA-Kurven auf eine vollständige oder zumindest nahezu vollständige Umsetzung schließen. Mittels IR-Spektroskopie konnten die Toluolsulfonsäureestergruppen des FG-PEHO-OTs auch spektroskopisch nachgewiesen werden.

Zur Ausstattung der auf die FG-Oberfläche aufgepfropften hyperverzweigten Polymere mit ionischen Methylimidazolium-Tosylat-Gruppen wurde das FG-PEHO-OTs zur Alkylierung von 1-Methylimidazol eingesetzt. Die erhaltenen Produkte (FG-PEHO-C₁ImOTs) ließen sich im Gegensatz zum hydrophoben FG-PEHO-OTs ausgezeichnet in Wasser dispergieren, was auf die erfolgreiche Generierung der hydrophilen IL-Schale hinweist. Die IL-Funktionen konnten mittels TGA eindeutig nachgewiesen werden. Die Zersetzungstemperatur betrug 380-390 °C und stimmt gut mit der Zersetzungstemperatur der entsprechenden PIL PEHO-C₁ImOTs überein. Im Temperaturbereich von 200 °C bis 320 °C, wo der Abbau der Toluolsulfonsäureestergruppen stattfindet, wurde ein nur noch sehr geringer Massenverlust beobachtet. Anhand der TGA-Thermogramme konnten sowohl Polymergehalt als auch Modifizierungsgrad der beiden hergestellten Chargen des neuen FG-PIL-Materials bestimmt werden. Die Gewichtsanteile des aufgepfropften Polyelektrolyten lagen bei 37% bzw. 59%,

die Modifizierungsgrade waren mit 0.76 bzw. 0.80 IL-Gruppen je Polymereinheit sehr hoch. Die IR-spektroskopische Untersuchung bestätigte die erfolgreiche PIL-Modifizierung. Der Vergleich des neuen FG-PEHO-C₁ImOTs mit bloßen Mischungen aus FG und PEHO-C₁ImOTs offenbarte, dass die kovalente Anbindung der hydrophilen PIL an das FG eine signifikante Verbesserung von Hydratisierung und elektrostatischer Stabilisierung des FG bewirkt, was sich in der Bildung von über mehrere Wochen stabilen wässrigen Dispersionen ausdrückt. Die analytische Ultrazentrifugation ergab, dass das FG-PIL-Material nicht nur stabilere wässrige Dispersionen bildet als Mischungen aus FG und PEHO-C₁ImOTs, sondern auch deutlich langsamer sedimentiert als FG im alkalischen Milieu. Darüber hinaus ergaben Untersuchungen mittels SEM, dass das FG-PEHO-C₁ImOTs Filme aus homogen verteilten, einzelnen FG-Nanoplättchen bildet, die sich flach auf Oberflächen orientieren und dabei teilweise überlappen. Die herausragende Dispersionsstabiltät und diese Selbstorganisation, die auf die kovalente Anbindung der PIL-Bäumchen und die daraus resultierende hohe Dichte an IL-Gruppen nahe der FG-Oberfläche zurückzuführen sind, machen dieses neue hydrophile FG-PIL-Hybridmaterial zu einem aussichtsreichen Kandidaten für unterschiedlichste Applikationen, beispielsweise als Polymeradditiv, in Schmiermitteln, in Beschichtungen sowie in diversen elektrochemischen Anwendungen.

Durch Umsetzung von FG-PEHO-OTs mit 1-n-Octadecylimidazol sollten FG-Nanoplättchen mit kovalent angebundenen organophilen PIL-Bäumchen hergestellt werden (FG-PEHO-C₁₈ImOTs). Die erfolgreiche Modifizierung, auf die auch die im Vergleich zum hydrophoben FG-PEHO-OTs nochmals verbesserte Dispergierbarkeit in Toluol hindeutete, konnte mittels TGA bestätigt werden. Der Modifizierungsgrad war niedriger als bei den mit der hydrophilen PIL dekorierten FG-Nanoplättchen, mit einem Anteil von knapp zwei Dritteln bilden die IL-Gruppen aber auch beim organophilen FG-PIL-Material die Mehrheit der funktionellen Gruppen der aufgepfropften PIL. Der Polymergehalt lag bei 75 wt.-%. Verglichen mit einer Mischung aus FG und PEHO-C₁₈ImOTs zeigte das neue FG-PEHO-C₁₈ImOTs eine verbesserte Dispersionsstabilität in Toluol, wenngleich diese weniger stark ausgeprägt war als im Falle des hydrophilen FG-PEHO-C₁ImOTs in Wasser. Die Charakterisierung mittels SEM zeigte, dass das organophile FG-PIL-Hybridmaterial Filme mit einzelnen, gleichmäßig verteilten FG-Nanoplättchen bildet, die sich kaum überlappen, sondern vornehmlich separiert vorliegen. Das neue FG-PEHO-C₁₈ImOTs stellt ein interessantes Material für Anwendungen in unpolaren Medien dar. Beispiele sind die Verwendung als Additiv zur Herstellung von Nanokompositen mit unpolaren Polymeren, elektrochemische Anwendungen oder der Einsatz in der Katalyse.

9 Zusammenfassung der Ergebnisse

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stehen nanostrukturierte polyionische Flüssigkeiten (PILs) auf Basis von hyperverzweigtem Poly(3-ethyl-3-hydroxymethyloxetan) (PEHO). Diese ursprünglich von *Schüler* entwickelte Familie von PEHO-Alkylimidazolium-PILs mit zwiebelartiger Topologie besteht aus einem hochverzweigten PEHO-Kern, einer polaren inneren Schale aus Imidazolium-Kationen und niedermolekularen Gegenionen sowie einer unpolaren äußeren Schale aus Alkylsubstituenten. [102,129] Die mizellartige Architektur und die Möglichkeit zum Maßschneidern der Eigenschaften durch die Variation von Alkylrest und Gegenion machen diese hyperverzweigten Polyelektrolyte zu vielversprechenden Kandidaten für diverse Anwendungen (siehe Kapitel 1.2.3).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene PEHO-Imidazolium-PILs hergestellt und charakterisiert. Außer dem herkömmlichen PIL-Synthesekonzept, das auf der Alkylierung von N-Alkylimidazolen durch tosyliertes PEHO und nachfolgendem Anionenaustausch beruht, wurde dabei auch eine in dieser Arbeit neu entwickelte alternative Syntheseroute genutzt, welche die Umsetzung von Imidazol-funktionalisiertem PEHO mit Elektrophilen beinhaltet (siehe Abbildung 9.1). Unter Anwendung beider Synthesekonzepte wurden sowohl bereits bekannte PEHO-Alkylimidazolium-Polyelektrolyte als auch neuartige PIL-Materialien mit ähnlichem Substitutionsmuster hergestellt, wie hyperverzweigte PILs mit magnetischen Anionen und polyionische Netzwerke. Neben der Synthese bestand ein zentrales Thema der vorliegenden Arbeit in der Evaluierung potentieller Anwendungen der nanostrukturierten PILs. Im Vordergrund stand dabei das organophile PEHO-Octadecylimidazolium-Tosylat, dessen Einsatzmöglichkeiten als Transporter, Dispergiermittel und Polymeradditiv untersucht wurden. Ein weiterer Schwerpunkt war die kovalente Funktionalisierung von Graphen-Nanoplättchen mit den hyperverzweigten PEHO-Alkylimidazolium-PILs und Charakterisierung der erhaltenen neuartigen Hybridmaterialien. Dieses Kapitel fasst die wichtigsten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zusammen.

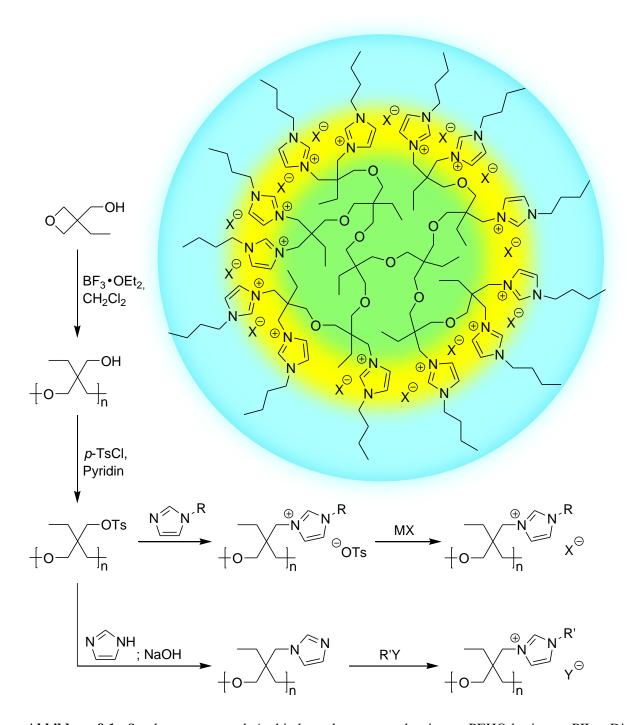


Abbildung 9.1: Syntheserouten und Architektur der nanostrukturierten PEHO-basierten PILs. Die zwiebelartige Topologie ist anhand einer PIL mit äußerer Schale aus *n*-Butylsubstituenten veranschaulicht (Abbildung der kompartimentierten PIL-Struktur nach^[129]).

9.1 Synthese und Charakterisierung von PEHO

Die Synthese von hyperverzweigtem PEHO erfolgte mittels kationischer Polymerisation des cyclischen Monomers in Anlehnung an eine von *Schüler* entwickelte Vorschrift (siehe Abbildung 9.2). Zur umfassenden Charakterisierung wurden die trifluoracetylierten Derivate herangezogen. Tabelle 9.1 gibt eine Übersicht über die hergestellten PEHO-Chargen.

OH
$$O \longrightarrow OH$$

$$A8 h, RT$$

$$OH$$

$$O \longrightarrow OH$$

$$A8 h, RT$$

$$OH$$

Abbildung 9.2: Synthese von PEHO mittels kationisch ringöffnender Polymerisation.

Tabelle 9.1: Eigenschaften der hergestellten PEHO-Chargen.

Bezeichnung	Ausbeute [%]	M _n (PEHO) ^{a,b} (GPC RI/ VPO) [g/mol]	M _w /M _n ^b (GPC RI)	DB ^c [%]	OHZ ^d (¹ H-NMR/ ¹³ C-NMR) [OH/Wh.]	T _g (DSC) [°C]	T _d (N ₂ /O ₂) (TGA) [°C]
PEHO-1	87	2400/2200	1.83	51	1.00/1.05	31	362/315
РЕНО-2	92	2000/ -	1.88	46	1.01/1.02	38	n.b.
PEHO-3 ^e	84	2500/ -	1.56	46	1.01/1.05	n.b.	n.b.

a) Berechnet aus den experimentell bestimmten Werten des PEHO-TFA; b) der UV-Detektor der GPC lieferte kein auswertbares Ergebnis; c) bestimmt anhand des ¹³C-IG-NMR-Spektrums des PEHO-TFA; d) bestimmt anhand des ¹H- bzw. ¹³C-IG-NMR-Spektrums des PEHO-TFA; e) hergestellt gemeinsam mit *Daniel Wiedmeier* im Rahmen seiner Bachelorarbeit. ^[228]

Die Polyether-Polyole wurden in guten Ausbeuten erhalten. Die Molmassen liegen zwischen 2000 g/mol und 2500 g/mol, die Verzweigungsgrade sind mit 46-51% hoch. Im Mittel enthalten die Polymere eine OH-Gruppe je Wiederholungseinheit. Die Polymerparameter sind charakteristisch für nach der Methode von *Schüler* hergestelltes PEHO. Ein neues Ergebnis hinsichtlich dieser Vorschrift besteht darin, dass sie sich auch zur PEHO-Synthese in deutlich größerem Maßstab als bislang beschrieben eignet. So wurde die Charge PEHO-1 mit 175 ml eingesetztem Monomer hergestellt, was gegenüber dem von *Schüler* beschriebenen Standardansatz^[102] einer Steigerung um den Faktor 3.5 entspricht, ohne dass ein negativer Einfluss auf wichtige Polymerparameter oder eine Verschlechterung der Ausbeute auftraten.

9.2 Synthese ungeladener PEHO-Derivate

Durch Tosylierung der Hydroxygruppen des PEHO wurde tosyliertes PEHO (PEHO-OTs) hergestellt. Das PEHO-OTs wurde außer zur Darstellung verschiedener hyperverzweigter Polyelektrolyte auch zur Synthese neutraler PEHO-Abkömmlinge genutzt. Durch Umsetzung zum PEHO-Azid (PEHO-N₃) und anschließende Staudinger-Reduktion sollte mit primären Aminogruppen funktionalisiertes PEHO (PEHO-NH₂) hergestellt werden. Weiterhin wurde das PEHO-OTs zur Synthese von PEHO mit einer Schale aus neutralen Imidazolringen (PEHO-Im) eingesetzt. Abbildung 9.3 zeigt die mittels polymeranaloger Reaktionen hergestellten ungeladenen PEHO-Derivate.

Abbildung 9.3: Synthese ungeladener PEHO-Derivate.

Während tosyliertes PEHO und PEHO-Azid bereits bekannte Verbindungen sind, [102] handelt es sich beim PEHO-NH₂ und PEHO-Im um neue Modifizierungen des hyperverzweigten PEHO. Tabelle 9.2 fasst die wichtigsten Eigenschaften der hergestellten ungeladenen PEHO-Derivate zusammen.

Tabelle 9.2: Eigenschaften der ungeladenen PEHO-Derivate.

Bezeichnung	Modifizierung	Ausbeute [%]	DM (¹H-NMR) [Mod./Wh.]	T _g (DSC) [°C]	$T_d (N_2)$ (TGA) [°C]
PEHO-OTs-1	———OTs	99	0.95	14	242
PEHO-OTs-2 ^a	+o	85	0.93	n.b.	n.b.
PEHO-N ₃	$+o$ $-N_3$ $+$	96	0.86	n.b.	n.b.
PEHO-NH ₂	$+0$ $-NH_2$ $-NH_2$	79	0.86	11	256
PEHO-Im-1	N^N	84	0.88	n.b.	n.b.
PEHO-Im-2	10-11	89	0.90	60	414
PEHO-Im-3	ТО— ¬ _п	89	0.87	n.b.	n.b.

a) Hergestellt gemeinsam mit Daniel Wiedmeier im Rahmen seiner Bachelorarbeit. [228]

Die ungeladenen PEHO-Derivate wurden in guten oder sehr guten Ausbeuten erhalten. Bei allen polymeranalogen Reaktionen wurden sehr hohe Umsätze erzielt, woarus hohe Modifizierungsgrade resultieren.

Bei den Tosylierungsreaktionen des PEHO wurden nahezu alle Hydroxygruppen verestert, was die entscheidende Voraussetzung für die Verwendbarkeit des PEHO-OTs als Zwischenprodukt zur Synthese weiterer PEHO-Derivate darstellt. Der Zusatz von 4-Dimethylaminopyridin (4-DMAP) bei der Reaktion von PEHO mit *p*-Toluolsulfonylchlorid (Synthese von PEHO-OTs-2) bewirkte im Vergleich zu der ohne diesen Katalysator durchgeführten Tosylierung (Synthese von PEHO-OTs-1) keine Umsatzsteigerung. Dies deutet darauf hin, dass ein geringer Anteil von vermutlich im Inneren der PEHO-Moleküle befindlichen OH-Gruppen für die Tosylierung nicht zugänglich ist.

Mittels Umsetzung von PEHO-OTs zum PEHO-Azid und anschließender Staudinger-Reduktion wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals ein mit primären Aminogruppen ausgestattetes PEHO-Derivat hergestellt. Die Glasübergangstemperatur des PEHO-NH₂ liegt rund 20 °C unter der des unmodifizierten PEHO, und es weist deutlich bessere Löslichkeiten auf als das Polyether-Polyol, was auf die Ausbildung schwächerer Wasserstoffbrücken-

bindungen hindeutet. Das neue PEHO-Derivat ist allerdings nicht nur hinsichtlich des Vergleichs mit dem unmodifizierten PEHO von Interesse. Das Polyether-Polyamin verspricht vielfältige Einsatzmöglichkeiten als Härter, als Vernetzer oder als Polymerkomponente zur Herstellung neuartiger Metall-Polymer-Komplexe für katalytische Anwendungen. Das ebenfalls neue PEHO-Im repräsentiert aufgrund seiner Schale aus neutralen Imidazolringen das ungeladenen Analogon zu den strukturell verwandten PEHO-Alkylimidazolium-Polykationen. Die Glasübergangstemperatur ist mit 60 °C höher als bei diesen PILs. Die Zersetzungstemperatur des PEHO-Im liegt bei über 400 °C, womit es nicht nur nochmals stabiler ist als die ebenfalls sehr robusten PEHO-Alkylimidazolium-Tosylate, sondern sogar das thermisch stabilste aller bekannten PEHO-Derivate darstellt (siehe Abbildung 4.13 in Kapitel 4.3). Das PEHO-Im diente als Zwischenprodukt zur Synthese neuartiger hyperverzweigter PILs einschließlich polyionischer Netzwerke und Gele.

9.3 Synthese hyperverzweigter polyionischer Flüssigkeiten

9.3.1 Synthese hyperverzweigter PILs unter Verwendung von PEHO-OTs

Die Umsetzung von tosyliertem PEHO mit *N*-Alkylimidazolen bietet einen Zugang zu hyperverzweigten PEHO-Alkylimidazolium-Tosylaten mit zwiebelartiger Topologie. [102,129] Durch Variation des *N*-Alkylimidazols wurden in dieser Arbeit derartige PILs mit Methyl-(PEHO-C₁ImOTs), *n*-Butyl- (PEHO-C₄ImOTs) und *n*-Octadecylresten (PEHO-C₁₈ImOTs) hergestellt. Zudem sollten durch Verwendung von *N*-Allyl- und *N*-Propargylimidazol erstmals analoge PILs mit ungesättigten Alkylsubstituenten (PEHO-AllImOTs bzw. PEHO-PaImOTs) synthetisiert werden. Mittels Anionenaustausch der Tosylat-Ionen des PEHO-C₁ImOTs gegen Chlorid-Ionen (PEHO-C₁ImCl) und Umsetzung mit FeCl₃ wurden hyperverzweigte PILs mit magnetischen FeCl₄-Anionen (PEHO-C₁ImFeCl₄) erhalten. Die Reaktion von PEHO-OTs mit 4-Hydroxybenzolsulfonsäure-Dinatriumsalz führte zu einem neuartigen PEHO-Polyanion mit einer Schale aus Natriumbenzolsulfonat-Gruppen (PEHO-OPhSO₃Na). Abbildung 9.4 gibt eine Übersicht über die ausgehend von tosyliertem PEHO hergestellten Polyelektrolyte.

Abbildung 9.4: Synthese hyperverzweigter Polyelektrolyte ausgehend von tosyliertem PEHO (R = Methyl, *n*-Butyl, *n*-Octadecyl; R^{unges.} = Allyl, Propargyl).

Tabelle 9.3 fasst die wichtigsten Eigenschaften der erhaltenen Polyelektrolyte zusammen. Die im Probencode der PEHO-Imidazolium-PILs (PEHO-RImX) enthaltenen Abkürzungen geben Aufschluss über Alkylsubstituent (R) und Anion (X). Während es sich beim PEHO-C₁ImOTs, PEHO-C₄ImOTs und PEHO-C₁₈ImOTs um bereits beschriebene PILs handelt, [102,129] stellen alle anderen Polyelektrolyte neue, bislang unbekannte PEHO-Derivate dar. Eine Übersicht über wichtige bereits bekannte PEHO-basierte PILs findet sich in Tabelle 1.1 in Kapitel 1.2.3.

Tabelle 9.3: Eigenschaften der durch Umsetzung von PEHO-OTs mit entsprechenden Nukleophilen sowie mittels polymeranaloger Reaktionen des PEHO-C₁ImOTs hergestellten Polyelektrolyte.

Bezeichnung	Modifizierung	Ausbeute [%]	DM (¹H-NMR) [Mod./Wh.]	T _g (DSC) [°C]	T _d (N ₂) (TGA) [°C]
PEHO-C ₁ ImOTs-1	-__N_\	90	0.92	26	n.b.
PEHO-C ₁ ImOTs-2	+o → OTs	90	0.90	34	385
PEHO-C ₁ ImCl-1	-\(\sigma^{\text{\tin}\text{\tett{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\tin}\text{\texi}\text{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\ti}}\\ \tittt{\text{\text{\text{\text{\text{\texi}\text{\text{\text{\text{\text{\text{\texi}\text{\texi}\tilit{\text{\texi}\tilitt{\text{\text{\text{\text{\text{\texi}\tint{\text{\texi}\ti	87	0.80	19	n.b.
PEHO-C ₁ ImCl-2	+o-√+n CI [©]	94	0.78	16	285
PEHO-C ₁ ImFeCl ₄ -1	⊕_/^\N_	98ª	0.80 ^a	n.b.	n.b.
PEHO-C ₁ ImFeCl ₄ -2	$+0$ $+$ $[FeCl_4]^{\ominus}$	96 ^a	0.80^{a}	45	293
PEHO-C ₁ ImFeCl ₄ -3	[O] _n [i eci4]	88 ^a	0.78^{a}	40	n.b.
PEHO-C ₄ ImOTs	$+O \xrightarrow{\oplus} N \xrightarrow{C_4H_9} OTs$	95	0.91	23	365
PEHO-C ₁₈ ImOTs	$+0 \xrightarrow{\bigoplus_{N}} N^{-C_{18}H_{37}} $ \ominus_{OTs}	72	0.83	42 (T _m) ^b	349
PEHO-AllImOTs	+o	95	0.87	n.b.	n.b.
PEHO-OPhSO ₃ Na	$\begin{array}{c c} & O & \bigcirc \\ & & S & \bigcirc \\ & S & O \\ & & Na \end{array}$	50	0.86	-	258

a) Angabe bezieht sich auf vollständigen Umsatz von Chlorid- zu FeCl₄-Ionen; b) hier wurde ein Schmelzpunkt detektiert.

Die unterschiedlich substituierten hyperverzweigten PEHO-Alkylimidazolium-PILs wurden in guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert. Bei allen polymeranalogen Reaktionen konnte der überwiegende Teil der funktionellen Gruppen umgesetzt werden, weshalb alle hergestellten Polyelektrolyte hohe Modifizierungsgrade aufweisen.

Die PEHO-Alkylimidazolium-Tosylate mit gesättigten Alkylresten unterschiedlicher Länge (PEHO-C₁ImOTs, PEHO-C₄ImOTs und PEHO-C₁₈ImOTs) zeigten sehr hohe thermische Stabilitäten mit Zersetzungstemperaturen von deutlich über 300 °C. Während PEHO-C₁ImOTs und PEHO-C₄ImOTs Glasübergänge im Bereich der Raumtemperatur aufweisen, besitzt das PEHO-C₁₈ImOTs einen Schmelzpunkt bei 42 °C. Die Eigenschaften dieser PILs stimmen gut mit den von *Schüler* beschriebenen Beobachtungen überein. Die Untersuchung potentieller Anwendungen dieser Polyelektrolyte, speziell des organophilen PEHO-C₁₈ImOTs, war eines der zentralen Themen der vorliegenden Arbeit.

Durch Dialyse in gesättigter wässriger NaCl-Lösung wurden die Tosylat-Gegenionen des PEHO-C₁ImOTs durch Chlorid-Anionen ersetzt. Während die Glasübergangstemperatur des erstmals hergestellten PEHO-C₁ImCl der des PEHO-C₁ImOTs ähnelt, ist die thermische Stabilität deutlich niedriger (siehe Abbildung 5.9 in Kapitel 5.3.1). Als Ursache hierfür wurde eine intramolekulare Zersetzungsreaktion durch nukleophilen Angriff der Chlorid-Ionen an den polymergebundenen Methylimidazolium-Kationen identifiziert. Damit offenbart das neue PEHO-C₁ImCl, dass wenig nukleophile Gegenionen eine entscheidende Voraussetzung für die thermische Stabilität der hyperverzweigten PEHO-Alkylimidazolium-PILs darstellen.

Durch Umsetzung von PEHO-C₁ImCl mit FeCl₃ wurden hyperverzweigte PILs mit magnetischen Tetrachloroferrat(III)-Anionen hergestellt. Die Produkte erwiesen sich als magnetisch (siehe Abbildung 5.12 in Kapitel 5.3.2), und mittels Raman-Spektroskopie konnte die Bildung der FeCl₄-Anionen bestätigt werden. Die Glasübergangstemperatur des PEHO-C₁ImFeCl₄ ist mit 40-45 °C etwas höher als bei den meisten PEHO-Methylimidazolium-PILs (vgl. Tabelle 1.1 in Kapitel 1.2.3). Die thermische Stabilität ähnelt der des PEHO-C₁ImCl. Das neue PEHO-C₁ImFeCl₄ repräsentiert den ersten Vertreter einer hyperverzweigten PIL mit magnetischen Anionen. Diese neuartige PIL verspricht ein vielseitiges Anwendungspotential, beispielsweise in der Katalyse oder als Additiv. Von *Simon Bodendorfer* durchgeführte Untersuchungen zeigten, dass das PEHO-C₁ImFeCl₄ ein hochkompatibles Additiv für eine magnetische niedermolekulare IL darstellt.^[250] Solche Mischungen zeigten interessante reversible Phasenumwandlungen, begleitet vom Übergang von viskoelastischem Verhalten zum Verhalten eines idealen Festkörpers.

Das Konzept der Umsetzung von PEHO-OTs mit *N*-Alkylimidazolen wurde erstmals zur Synthese einer PEHO-Alkylimidazolium-PIL mit ungesättigten Allylresten (PEHO-AllImOTs) genutzt. Die erhaltene neue PIL kombiniert nanostrukturierte Architektur und Existenz der IL-Gruppen mit zusätzlichen funktionellen Allylgruppen. Diese bieten diverse Möglichkeiten zur weiteren Modifizierung, was das PEHO-AllImOTs zu einem vielversprechenden polyionischen Baustein zum Aufbau komplexer makromolekularer Strukturen und nanokompartimentierter Systeme macht. Die entsprechende PIL mit einer äußeren Schale aus Propargylresten (PEHO-PaImOTs) hingegen konnte durch Umsetzung von PEHO-OTs mit *N*-Propargylimidazol nicht erhalten werden. Bei der Reaktion bildete sich ein unlöslicher Feststoff, was aller Wahrscheinlichkeit nach auf eine bei der hohen Reaktionstemperatur von 120 °C erfolgende Vernetzung zurückzuführen ist.

Mit der Synthese des PEHO-Natriumbenzolsulfonats (PEHO-OPhSO₃Na) wurde ein neues PEHO-Polyanion hergestellt. Es konnten weder ein Glasübergang noch ein Schmelzpunkt detektiert werden. Die thermische Stabilität ist mit einer Zersetzungstemperatur von ca. 260 °C eher gering (siehe Abbildung 5.15 in Kapitel 5.4). Das neue Polyanion stellt eine interessante Verbindung für diverse Anwendungen dar, wie beispielsweise als Komponente von Elektrolytmischungen. Der Kationenaustausch gegen organische Kationen mit langkettigen Alkylresten könnte den Zugang zu einer neuen Familie hyperverzweigter PILs mit mizellartiger Architektur eröffnen. Vorversuche hatten ergeben, dass bei Kombination mit den polykationischen PEHO-Methylimidazolium-Tosylaten unlösliche Komplexe gebildet werden, weshalb ein anderes Ziel weiterführender Arbeiten in der Verwendung des PEHO-OPhSO₃Na zur Herstellung neuartiger nanostrukturierter Polyelektrolytkomplexe bestehen könnte.

9.3.2 Synthese neuer polyionischer Materialien unter Verwendung von PEHO-Imidazol

Obgleich die Alkylierung von *N*-Alkylimidazolen durch PEHO-OTs und nachfolgender Austausch der Tosylat-Ionen einen Zugang zu nanostrukturierten PILs mit variablem Design bieten, beinhaltet dieses Synthesekonzept diverse Einschränkungen, und einige denkbare hyperverzweigte PILs sind auf diesem Weg nur schwer oder sogar überhaupt nicht herstellbar. Die Reaktion von PEHO-Imidazol mit Elektrophilen sollte die Herstellung polyionischer Materialien ermöglichen, die ebenfalls auf PEHO-Imidazolium-Polykationen basieren, aber nach der herkömmlichen Route nicht zugänglich sind. Anhand der Umsetzung von PEHO-Im mit diversen Elektrophilen wurden Anwendbarkeit und Vielseitigkeit dieses Konzepts überprüft (siehe Abbildung 9.5). Die Reaktion mit Methyltosylat belegte, dass die Alkylierung von PEHO-Im zu PEHO-Alkylimidazolium-PILs führt. Mittels Protonierung wurde erstmals eine protische PEHO-Imidazolium-PIL (PEHO-HImOTs) hergestellt. Die Umsetzung mit Propargylbromid führte zu einer propargylsubstituierten PIL (PEHO-PaImBr). Die Reaktion mit difunktionellen Alkylierungsmitteln bewirkte eine Vernetzung, was den Zugang zu einer neuen Klasse kovalenter polyionischer Netzwerke und Gele eröffnet.

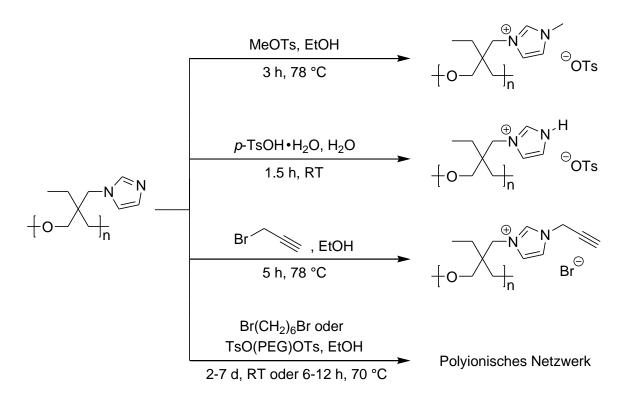


Abbildung 9.5: Synthese polyionischer Materialien durch Reaktion von PEHO-Im mit Elektrophilen.

Tabelle 9.4 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Eigenschaften der Produkte der Umsetzungen von PEHO-Im mit Methyltosylat (PEHO-C₁ImOTs-3), *p*-Toluolsulfonsäure (PEHO-HImOTs) und Propargylbromid (PEHO-PaImBr). Bei der protischen PIL und bei dem Propargylimidazolium-funktionalisierten Polyelektrolyten handelt es sich um neue, bislang unbekannte PEHO-basierte PILs.

Tabelle 9.4: Eigenschaften der durch Umsetzung von PEHO-Im mit Elektrophilen erhaltenen PILs.

Bezeichnung	Modifizierung	Ausbeute [%]	DM (¹H-NMR) [Mod./Wh.]	$T_g \\ (DSC) \\ [^{\circ}C]$	$T_{d} (N_{2})$ (TGA) $[^{\circ}C]$
PEHO-C ₁ ImOTs-3	+o $+o$ $+o$ $+o$ $+o$ $+o$ $+o$ $+o$	73	0.80	44	n.b.
PEHO-HImOTs	+O	98	0.88	16	347
PEHO-PaImBr-1		48	0.61	n.b.	n.b.
PEHO-PaImBr-2	+o → Br Br	97	0.77	n.b.	n.b.

Das Produkt der Umsetzung von PEHO-Im mit Methyltosylat konnte eindeutig als PEHO-Methylimidazolium-Tosylat (PEHO-C₁ImOTs-3) identifiziert werden. Unter vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen konnte der größte Teil der Imidazolringe methyliert werden. Damit qualifiziert diese Modellreaktion die Alkylierung von PEHO-Im als geeignete Route zur Synthese hyperverzweigter PEHO-Alkylimidazolium-PILs und lässt darauf schließen, dass durch Reaktion von PEHO-Im mit entsprechenden Elektrophilen auch solche PEHO-basierte PILs zugänglich sein sollten, die durch Umsetzung von tosyliertem PEHO mit Imidazolderivaten und Anionenaustausch nicht erhalten werden können. Dies wurde anhand der Reaktion von PEHO-Im mit Toluolsulfonsäure und Propargylbromid bestätigt.

Durch quantitative Protonierung der Imidazolringe des PEHO-Im durch *p*-Toluolsulfonsäure wurde erstmals eine hyperverzweigte protische PEHO-Imidazolium-PIL (PEHO-HImOTs) hergestellt. Die neue PIL lässt sich als das protische Analogon der PEHO-Alkylimidazolium-Tosylate auffassen, das anstelle der *N*-alkylsubstituierten Imidazolium-Kationen protonierte

Imidazoliumringe enthält. Die Glasübergangstemperatur des wasserlöslichen PEHO-HImOTs ist etwas niedriger als beim ebenfalls hydrophilen methylsubstituierten PEHO-C₁ImOTs. Die thermische Stabilität ist ähnlich hoch wie bei den PEHO-Alkylimidazolium-Tosylaten. Das einfache Synthesekonzept der Umsetzung von PEHO-Im mit *p*-Toluolsulfonsäure sollte auch auf andere Brønstedt-Säuren übertragbar sein, wodurch eine große Vielfalt an hyperverzweigten protischen PILs mit unterschiedlichen Gegenionen erhältlich sein sollte. Damit eröffnet das PEHO-Im einen einfachen Zugang zu einer neuen Familie protischer PILs mit kompartimentierter Kern-Schale-Architektur, die potentielle Anwendungsmöglichkeiten als Elektrolytkomponenten oder Protonenleiter versprechen.

Durch Reaktion von PEHO-Im mit Propargylbromid wurde erstmals eine PEHO-Imidazolium-PIL mit äußerer Schale aus Propargylresten hergestellt. Die Synthese einer entsprechenden PIL durch Reaktion von PEHO-OTs mit *N*-Propargylimidazol hingegen hatte nicht zum gewünschten Produkt geführt, da die Propargylgruppen den harschen Bedingungen bei dieser Umsetzung nicht standhielten. Die neue Propargylimidazolium-funktionalisierte PIL repräsentiert ein vielversprechendes Ausgangsmaterial zur Herstellung neuartiger Pfropfcopolymere und nanostrukturierter PIL-Materialien durch Modifizierung via Klick-Chemie. Darüber hinaus unterstreicht die erfolgreiche Darstellung des PEHO-PaImBr den Wert des PEHO-Im zur einfachen Synthese spezieller PEHO-Alkylimidazolium-PILs mit empfindlichen funktionellen Resten.

Während durch Umsetzung von PEHO-Im mit monofunktionellen Elektrophilen PEHO-Imidazolium-PILs erhalten werden, bewirkt die Reaktion mit multifunktionellen Alkylierungsmitteln eine Vernetzung der hyperverzweigten Makromoleküle unter Ausbildung kovalenter polyionischer Netzwerke. Durch Umsetzung von PEHO-Im mit den difunktionellen Alkylierungsmitteln 1,6-Dibromhexan und α , ω -Polyethylenglykol-Ditosylat (PEG-Ditosylat; $M_n = 1300$ g/mol) wurden erstmals derartige polyionische Netzwerke hergestellt. Die zur Bildung unlöslicher Produkte führende Vernetzung erfolgte bereits bei Raumtemperatur, konnte durch Erhöhung der Temperatur auf 70 °C jedoch stark beschleunigt werden. Während das mit 1,6-Dibromhexan erhaltene Netzwerk unquellbar und spröde war, erwiesen sich die mit PEG-Ditosylat hergestellten Materialien als elastisch und quellbar. Abbildung 9.6 veranschaulicht schematisch das Konzept der Vernetzung von PEHO-Im mit difuntionellen Alkylierungsmitteln. Tabelle 9.5 gibt eine Übersicht über die Eigenschaften der bei 70 °C hergestellten polyionischen Netztwerke aus PEHO-Im und PEG-Ditosylat ("PIL-PEG-Netzwerke").

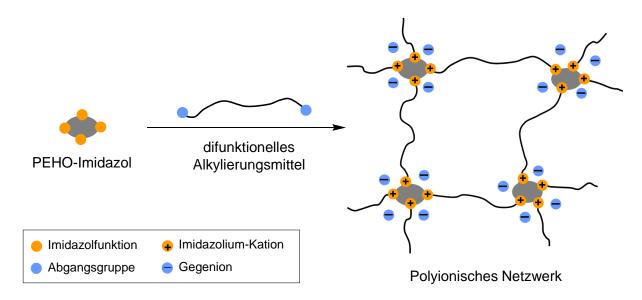


Abbildung 9.6: Schematische Darstellung der Bildung kovalenter polyionischer Netzwerke durch Reaktion von PEHO-Im mit difunktionellen Alkylierungsmitteln.

Tabelle 9.5: Eigenschaften der bei 70 °C hergestellten PIL-PEG-Netzwerke.

Bezeichnung	OTs:Im ^a	w(PEG) ^b [wt%]	t ^c [h]	Ausbeute ^d [%]	Q(H ₂ O) ^e [%]	T_{g} (DSC) [°C]	T _d (N ₂) (TGA) [°C]
PIL-PEG _{0.25}	0.25	33	12	93	165	n.b.	n.b.
PIL-PEG _{0.50} -1	0.5	46	6	89	186	-26	382
PIL-PEG _{0.50} -2	0.5	46	12	95	159	n.b.	n.b.
PIL-PEG _{0.75}	0.75	52	12	96	150	n.b.	n.b.
PIL-PEG _{1.00}	1	56	12	97	_ f	n.b.	n.b.

a) Stoffmengenverhältnis von Tosylatgruppen des PEG-Ditosylats zu Imidazolgruppen des PEHO-Im; b) Gewichtsanteil der PEG-Ketten an der Gesamtmasse; c) Reaktionszeit bei 70 °C; d) Ausbeuten < 100% sind auf unvollständige Isolierung des Produkts aus dem Reaktionsgefäß zurückzuführen; e) Quellungsgrad nach 48 h in Wasser; f) der Quellungsgrad war nicht zuverlässig bestimmbar, da das Netzwerk nach dem Quellen zerbröckelte.

Die PIL-PEG-Netzwerke konnten als kompakte, einzelne Körper isoliert werden und zeigten eine starke Quellbarkeit in Wasser. Den größten Quellungsgrad von 186% offenbarte das Netzwerk PIL-PEG_{0.50}-1. Mit zunehmendem PEG-Gehalt nahm die Quellbarkeit tendenziell leicht ab und die Materialien wurden spröder, was offensichtlich mit einer ausgeprägteren Vernetzung zusammenhängt. Quellbarkeit und Vernetzung hängen auch von den Herstellungsbedingungen ab. So unterscheiden sich die Quellungsgrade der beiden Netzwerke mit einem PEG-Gehalt von 46 wt.-%, die mit unterschiedlichen Reaktionszeiten von 6 h bzw.

12 h hergestellt wurden, und deuten auf eine weniger vollständige Vernetzung im Falle der geringeren Reaktionszeit hin.

Die neuen Materialien wurden exemplarisch anhand des Netzwerks PIL-PEG_{0.50}-1 genauer charakterisiert. Die Quellung in Wasser erfolgte sehr schnell und erwies sich als vollständig reversibel (siehe Abbildung 9.7). Ganz im Gegensatz zu Wasser zeigte das Netzwerk nur geringe Quellungsgrade in Toluol (21%) und in der IL 1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetat (25%). Der Glasübergang lag bei -26 °C. Mit einer Zersetzungstemperatur von 380 °C sind die neuartigen polyionischen Netzwerke thermisch ausgesprochen stabil.

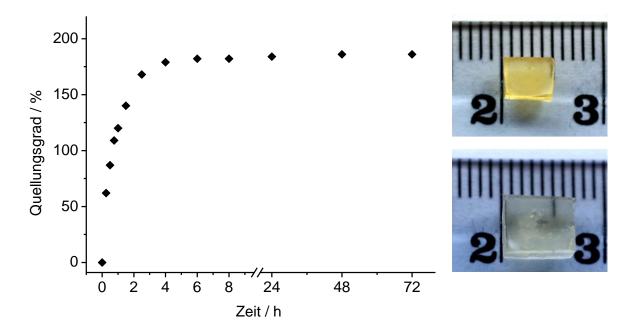


Abbildung 9.7: Quellungskinetik des Netzwerks PIL-PEG $_{0.50}$ -1 in Wasser (links) und fotografische Aufnahmen des Netzwerks in trockenem (rechts oben) und wassergequollenem (rechts unten) Zustand.

Die neuartigen polyionischen Netzwerke aus PEHO-Im und PEG-Ditosylat vereinen hochverzweigte Strukturelemente, ionische IL-Gruppen und kovalente Vernetzung mit starker reversibler Quellbarkeit. Daraus resultieren diverse potentielle Anwendungen, beispielsweise als Gelelektrolyte oder in der Katalyse. Das Konzept der Vernetzung von PEHO-Im sollte zudem auf verschiedenste multifunktionelle Alkylierungsmittel übertragbar sein und so einen Zugang zu PIL-Gelen mit unterschiedlichen (Quellungs-)Eigenschaften eröffnen. Damit stellen die erstmals synthetisierten polyionischen Netzwerke auf Basis von hyperverzweigtem PEHO-Im einen aussichtsreichen Ausgangspunkt für weitere Forschungsaktivitäten hinsichtlich Synthese und Anwendungen nanostrukturierter PIL-Materialien dar.

9.4 Hyperverzweigte PILs als Nanotransporter, Dispergiermittel und Polymeradditive

Die PEHO-Alkylimidazolium-PILs eignen sich aufgrund ihres kompartimentierten Aufbaus und der Möglichkeit zur Maßschneiderung ihrer Eigenschaften durch variables Design von innerer und äußerer Schale für diverse Anwendungen. Dazu zählen die Verwendung als Nanotransporter für hydrophile Farbstoffe, als Nanoreaktoren zur Darstellung von Metallkolloiden, als Stabilisatoren in heterogenen Polymerisationsreaktionen oder als nanoskalige Additive für SAN (ein Überblick über die bislang bekannten Anwendungen der PILs findet sich in der Einleitung in Kapitel 1.2.3). Im Rahmen dieser Arbeit wurden weitere Anwendungsmöglichkeiten der hyperverzweigten PILs untersucht. Im Fokus stand das auch in sehr unpolaren Lösungsmitteln lösliche PEHO-Octadecylimidazolium-Tosylat (PEHO-C₁₈ImOTs), das aufgrund seiner äußeren Schale aus langkettigen Octadecylresten eine ausgeprägte mizellartige Architektur und einen stark amphiphilen Charakter aufweist. Zunächst wurden Untersuchungen bezüglich der Eignung des PEHO-C₁₈ImOTs als Transporter zum Phasentransfer und zur Dispergierung von Nanomaterialien durchgeführt. Ein weiteres Ziel bestand in der Verwendung des PEHO-C₁₈ImOTs als Additiv für unpolare Polyolefine und der Charakterisierung der erhaltenen Blends. An diese Ergebnisse anknüpfend wurden umfangreiche Untersuchungen zur PIL-vermittelten Dispergierung hydrophiler Farbstoffe in diesen Polyolefinen vorgenommen. Weiterhin wurden erste Versuche zur Verwendung der organophilen PIL bei der Herstellung von Kompositen aus funktionalisiertem Graphen (FG) und Polystyrol durchgeführt. Abbildung 9.8 fasst die untersuchten Anwendungen des PEHO-C₁₈ImOTs zusammen.

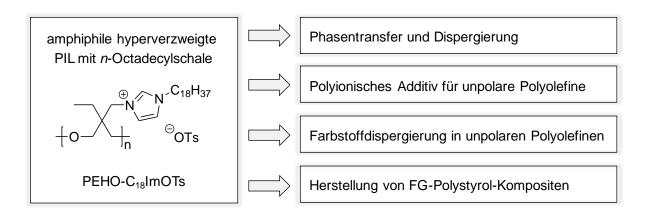


Abbildung 9.8: Untersuchte Anwendungen der amphiphilen hyperverzweigten PIL PEHO-C₁₈ImOTs.

9.4.1 Phasentransfer und Dispergierung von hydrophilen Farbstoffen und Nanomaterialien

Das bereits bekannte Transportvermögen des amphiphilen PEHO-C₁₈ImOTs für hydrophile Moleküle^[102] wurde anhand des Phasentransfers des wasserlöslichen Lebensmittelfarbstoffs Brilliantblau FCF (E133) nochmals veranschaulicht. Die PIL bewirkte einen schnellen und vollständigen Transport des Farbstoffs aus der wässrigen Phase in die organische Chloroform-Phase (siehe Abbildung 9.9).

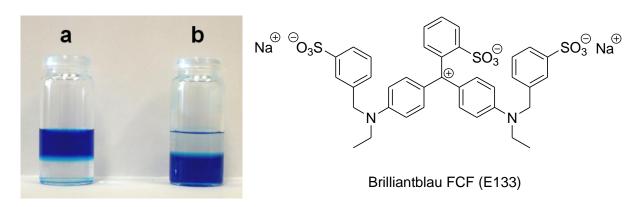


Abbildung 9.9: Links: E133 in Wasser/Chloroform ohne (a) und mit (b) PEHO-C₁₈ImOTs;^[129] rechts: Strukturformel des Lebensmittelfarbstoffs E133.

Ob das PEHO-C₁₈ImOTs nicht nur als Nanoreaktor in der Synthese von Metallkolloiden eingesetzt werden kann, sondern sich auch als Transporter und Dispergiermittel für bereits vorgefertigte Nanopartikel in unpolaren Medien eignet, wurde bislang nicht untersucht. Zur Überprüfung des Transportvermögens der amphiphilen PIL für Nanomaterialien wurden Experimente zum Phasentransfer von Magnetit-Nanopartikeln (Fe₃O₄-NPs) sowie von funktionalisiertem Graphen (FG) aus wässriger Phase in die Toluol-Phase durchgeführt. Im Falle der Fe₃O₄-NPs zeigte die Schwarzfärbung der Toluol-Phase den erfolgreichen Phasentransfer der Nanopartikel durch das PEHO-C₁₈ImOTs an. Die organische Phase blieb über mehrere Tage stabil, was die effektive Stabilisierung der Partikel durch die PIL belegt. Die Toluol-Phase wurde von einem Magneten angezogen (Abbildung 9.10, links), und TEM-Aufnahmen ließen die spärischen Fe₃O₄-NPs erkennen. Auch im Falle der FG-Nanoplättchen bewirkte die PIL einen Phasentransfer. In Gegenwart von PEHO-C₁₈ImOTs wurden eine intensiv schwarz gefärbte organische und eine nur noch schwach gefärbte wässrige Phase erhalten, was den Transport des größten Teils des FG belegt (Abbildung 9.10, rechts). TEM-

Aufnahmen der Toluol-Phase bestätigten das Vorliegen PIL-stabilisierter FG-Nanoplättchen. In den ohne die hyperverzweigte PIL durchgeführten Referenzversuchen fand kein Phasentransfer der Nanomaterialien statt.





Abbildung 9.10: Links: Reaktion des mittels Phasentransfer von Fe_3O_4 -NPs durch PEHO- C_{18} ImOTs erhaltenen toluolischen Ferrofluids auf einen Magneten; rechts: FG in Wasser/Toluol nach der Behandlung mit Ultraschall ohne (a) und mit (b) PEHO- C_{18} ImOTs. [129]

Weiterhin wurde untersucht, ob sich das PEHO-C₁₈ImOTs auch zur Dispergierung von Nanomaterialien in unpolaren Lösungsmitteln ohne vorherigen Transfer aus wässriger Phase einsetzen lässt. Dazu wurde die PIL mit einer toluolischen FG-Dispersion versetzt, dann wurde mit Ultraschall behandelt. Während sich das FG im Referenzversuch ohne PIL sehr rasch absetzte, bewirkte die PIL eine Stabilisierung des FG im unpolaren Toluol und eine deutliche Verlangsamung der Sedimentation. Die PIL übte bereits in sehr niedrigen Konzentrationen einen stabilisierenden Effekt auf die Dispersion aus. Ein Zusammenhang zwischen Dispersionsstabilität und PIL:FG-Verhältnis wurde aber nicht beobachtet.

Als Ergebnis der Phasentransfer- und Dispergierversuche von FG-Nanoplättchen und Fe₃O₄-NPs ist festzuhalten, dass sich die amphiphile PIL PEHO-C₁₈ImOTs zum Phasentransfer sowie zur Stabilisierung von Nanomaterialien in unpolaren Lösungsmitteln einsetzen lässt. Vermutlich bewirken Wechselwirkungen zwischen den Imidazolium-Kationen der PIL und den Nanomaterialien eine Adhäsion an der Oberfläche, wobei die PIL ihre Konformation in oktopusartiger Weise ändert^[129] und eine effektive elektrosterische Stabilisierung der Dispersionen bewirkt. Die Transportexperimente qualifizieren das PEHO-C₁₈ImOTs als hocheffizientes Dispergiermittel für Nanopartikel mit potentiellen Anwendungsmöglichkeiten zur Herstellung unterschiedlichster nanostrukturierter Hybridmaterialien.

9.4.2 Hyperverzweigte PILs als Additive für unpolare Polyolefine

Ein Thema der vorliegenden Arbeit bestand in der Evaluierung der Verwendbarkeit des organophilen PEHO-C₁₈ImOTs als Additiv für unpolare Polyolefine. Dazu wurde die PIL mittels Schmelzcompoundieren und Mikrospritzguss in isotaktisches Polypropylen (PP) sowie in ein Ethen-1-Octen Copolymer (TPE) eingearbeitet. Der Additivgehalt wurde im Bereich von 0.25 wt.-% bis 2.0 wt.-% variiert. Zum Vergleich wurden außerdem Blends aus der *n*-butylsubstituierten PIL PEHO-C₄ImOTs und PP hergestellt. Die erhaltenen transparenten, makroskopisch homogenen Blends wurden mittels TEM, AFM und SEM charakterisiert. Die Morphologientersuchung ergab, dass die hyperverzweigten Polyelektrolyte phasensepariert vorliegen und in Form von sphärischen Tröpfchen in der Polyolefin-Matrix verteilt sind. Abbildung 9.11 zeigt repräsentative SEM-Aufnahmen ausgewählter PIL-Polyolefin-Blends.

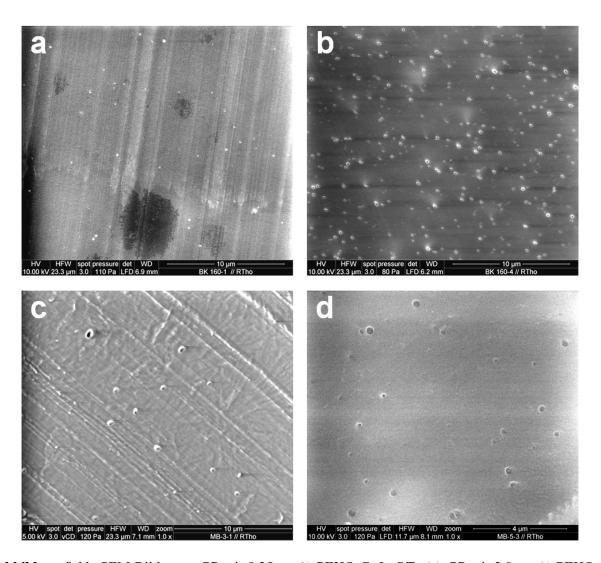


Abbildung 9.11: SEM-Bilder von PP mit 0.25 wt.-% PEHO- C_{18} ImOTs (a), PP mit 2.0 wt.-% PEHO- C_{18} ImOTs (b), PP mit 0.25 wt.-% PEHO- C_{4} ImOTs (c) und TPE mit 1.0 wt.-% PEHO- C_{18} ImOTs (d).

Das organophile PEHO-C₁₈ImOTs ist sowohl in PP als auch im TPE in Form sehr kleiner Nanophasen homogen dispergiert, die Größenverteilung der PIL-Tröpfchen ist eng. Die Phasendurchmesser liegen im Bereich weniger 100 nm, teilweise sogar darunter, weshalb man bei diesen PIL-Polyolefin-Blends von Nanokompositen sprechen kann. Mit steigendem PIL-Anteil geht eine deutliche Zunahme der Anzahl der PIL-Tröpfchen einher, während ihre Größe nur wenig zunimmt. In PP reichen die mittleren Durchmesser der PIL-Phasen je nach Additivgehalt von 120 nm bis 160 nm, in der TPE-Matrix von 190 nm bis 250 nm (siehe Abbildung 9.12). Die sehr geringen Phasengrößen und die homogene Dispergierung belegen die gute Verträglichkeit der *n*-octadecylsubstituierten PIL mit den unpolaren Polyolefinen.

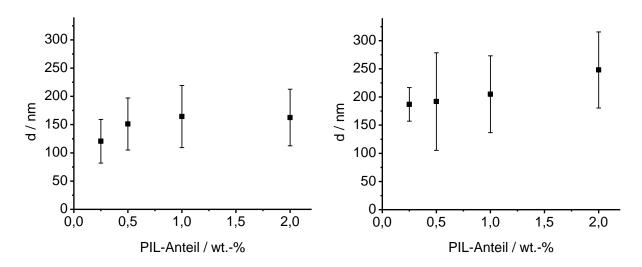


Abbildung 9.12: Mittlere Durchmesser der PEHO- C_{18} ImOTs-Nanophasen in PP (links) und im Ethen-Octen-Copolymer (rechts).

Im Vergleich zum PEHO-C₁₈ImOTs bildet das *n*-butylsubstituierte PEHO-C₄ImOTs in PP deutlich größere Phasen. Bei der niedrigsten PIL-Konzentration von 0.25 wt.-% liegt der mittlere Phasendurchmesser bereits bei rund 500 nm und steigt mit zunehmendem PIL-Gehalt bis auf knapp 1.5 μm bei 2.0 wt.-% PIL-Anteil an (siehe Abbildung 9.13). Die ausgeprägte Tendenz zur Phasenseparation offenbart die schlechte Verträglichkeit des relativ polaren PEHO-C₄ImOTs mit der unpolaren PP-Matrix. Der Vergleich der mit PEHO-C₄ImOTs und PEHO-C₁₈ImOTs erhaltenen PIL-PP-Blends unterstreicht die Bedeutung der langkettigen Octadecylreste zur Kompatibilisierung von hyperverzweigter PIL mit unpolaren Polyolefinen und zeigt, dass die ausgeprägte äußere Alkylschale der PIL die entscheidende Voraussetzung für die Bildung von polyionischen Nanophasen in unpolaren Polymeren darstellt.

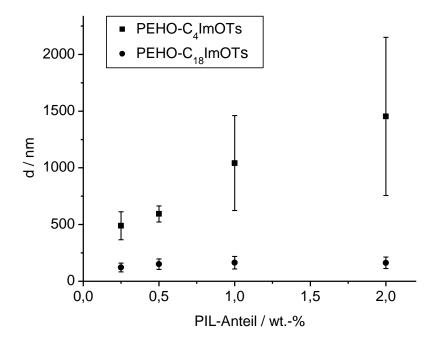


Abbildung 9.13: Mittlere Durchmesser der PEHO-C₄ImOTs-Phasen in PP. Zum Vergleich sind die entsprechenden Werte des PEHO-C₁₈ImOTs mit aufgeführt.

Die Nanokomposite aus PEHO-C₁₈ImOTs und PP wurden weiterhin mittels Zug-Dehnungs-Versuchen und DSC untersucht. Es zeigte sich, dass die PIL-Phasen keinen Einfluss auf E-Modul und Fließspannung ausüben. Die Bruchdehnung hingegen fiel mit steigendem PIL-Anteil stark ab, eine eindeutige Interpretation war aufgrund der großen Standardabweichung jedoch nicht möglich. Die Analytik mittels DSC zeigte, dass die nanoskalig dispergierte PIL einen nukleierenden Effekt auf die PP-Matrix ausübt (siehe Abbildung 7.14 in Kapitel 7.2). Mit zunehmendem PIL-Anteil steigt die Kristallisationstemperatur des PP von 115 °C im Falle von reinem PP bis auf 121 °C beim Blend mit 2.0 wt.-% PEHO-C₁₈ImOTs tendenziell leicht an, einhergehend mit einer Erhöhung des Kristallinitätsgrads von 42% auf 47%.

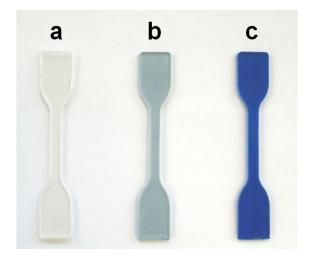
Die hergestellten PIL-Polyolefin-Blends qualifizieren das organophile PEHO-C₁₈ImOTs als hochkompatibles Additiv für unpolare Polyolefine, das sich hervorragend zur einfachen Verarbeitung mittels Schmelzextrusion eignet. Die Nanotröpfchen-Bildung lässt auf diverse Einsatzmöglichkeiten dieser hyperverzweigten PIL als Polymeradditiv schließen. So sollten sich die PIL-Phasen als nanoskalige polyionische Kompartimente zur Aufnahme und Beherbergung verschiedenster Moleküle oder Nanopartikel eignen, woraus ein großes Potential des PEHO-C₁₈ImOTs bei der Herstellung neuartiger funktioneller Materialien resultiert.

9.4.3 Dispergierung hydrophiler Farbstoffe in unpolaren Polyolefinen

Anhand von Versuchen zur Dispergierung des Farbstoffs E133 in PP wurde untersucht, ob sich das amphiphile PEHO-C₁₈ImOTs als Transporter für hydrophile Moleküle in unpolaren Polymerschmelzen einsetzen lässt. Die PIL-Tröpfchen, die das PEHO-C₁₈ImOTs in PP bildet, könnten als nanoskalige Kompartimente zur Solubilisierung des E133 fungieren und so eine homogene Farbstoffdispergierung bewirken. Die hyperverzweigte PIL wurde zunächst mit E133 beladen und anschließend mittels Schmelzextrusion in PP eingearbeitet. Zusätzlich wurden in analoger Weise PP-E133-Blends unter Verwendung von PEHO-C₄ImOTs und der IL 1-Methyl-3-octadecylimidazolium Tosylat (C₁C₁₈ImOTs) hergestellt. Außerdem wurden PP und E133 ohne PIL verarbeitet (siehe Tabelle 9.6). Abbildung 9.14 zeigt die mit PEHO-C₁₈ImOTs erhaltenen Blends und – zum Vergleich – reines PP sowie PP mit E133 ohne PIL.

Tabelle 9.6: Hergestellte PP-E133-Blends.

Bezeichnung	PIL bzw. IL	Anteil PIL bzw. IL [wt%]	E133-Gehalt [wt%]
PP/PEHO-C ₁₈ ImOTs/E133-0.04	PEHO-C ₁₈ ImOTs	0.25	0.04
PP/PEHO-C ₁₈ ImOTs/E133-0.11	PEHO-C ₁₈ ImOTs	0.50	0.11
PP/E133-0.11	-	-	0.11
PP/C ₁ C ₁₈ ImOTs/E133-0.11	$C_1C_{18}ImOTs$	0.50	0.11
PP/PEHO-C ₄ ImOTs/E133-0.11	PEHO-C ₄ ImOTs	0.50	0.11



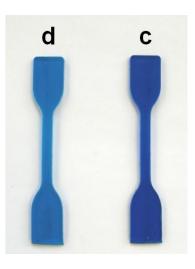


Abbildung 9.14: Reines PP (a), PP/E133-0.11 (b), PP/PEHO- C_{18} ImOTs/E133-0.11 (c), PP/PEHO- C_{18} ImOTs/E133-0.04 (d).

Der hydrophile Farbstoff E133 verteilt sich ausgesprochen schlecht im unpolaren PP. Der entsprechende Prüfkörper ist nur schwach gefärbt, und mit bloßem Auge sind schlecht dispergierte Farbstoffpartikel erkennbar. Im Gegensatz dazu bewirkt das PEHO-C₁₈ImOTs eine homogene Verteilung des E133 im PP und eine intensive, leuchtende Blaufärbung. Diese wird aller Wahrscheinlichkeit nach durch eine Anreicherung und Solubilisierung des E133 in den PIL-Nanophasen hervorgerufen. Die Materialien mit unterschiedlichem PIL- und E133-Gehalt unterscheiden sich in ihrer Farbintensität, was darauf hindeutet, dass sich durch Variation dieser Parameter unterschiedlich intensive Farbtöne erzielen lassen.

Die Verwendung der *n*-butylsubstituierten PIL PEHO-C₄ImOTs sowie der amphiphilen niedermolekularen IL C₁C₁₈ImOTs zur Dispergierung von E133 bewirkte ebenfalls eine homogene Blaufärbung des PP. Die Materialien erschienen allerdings dunkler, trüber und weniger brilliant gefärbt als die mit PEHO-C₁₈ImOTs hergestellten (siehe Abbildung 9.15).

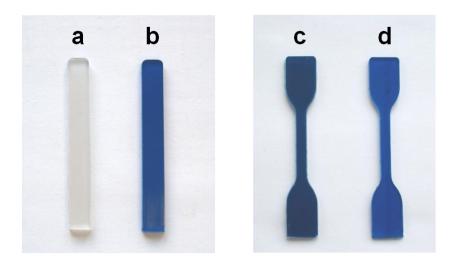


Abbildung 9.15: Reines PP (a), PP/PEHO- C_4 ImOTs/E133-0.11 (b), PP/ C_1C_{18} ImOTs/E133-0.11 (c), PP/PEHO- C_{18} ImOTs/E133-0.11 (d).

Die lichtmikroskopische Untersuchung zeigte, dass das E133 in dem mit der IL erhaltenen Material im Gegensatz zu den mit den PILs hergestellten Blends lediglich in Form von Partikeln dispergiert ist. Die UV/VIS-Spektroskopie ergab, dass die Lichtdurchlässigkeit der unter Verwendung von C₁C₁₈ImOTs und PEHO-C₄ImOTs erhaltenen Materialien im Vergleich zum mit PEHO-C₁₈ImOTs erhaltenen Blend drastisch vermindert ist (siehe Abbildung 9.16). Im Falle der IL ist dies höchstwahrscheinlich auf Lichtstreuung an den Farbstoffpartikeln zurückzuführen. Beim PEHO-C₄ImOTs führt Streuung an den großen PIL-Phasen, in denen der Farbstoff solubilisiert ist, zu der signifikanten Verminderung der

Transparenz. Ganz im Gegensatz dazu beruht der Farbeindruck im Falle der mit PEHO-C₁₈ImOTs erhaltenen Materialien aufgrund der geringen Größe der PIL-Phasen ausschließlich auf Lichtabsorption, woraus die intensive, leuchtende Färbung des PP resultiert.

Die Versuche zur Dispergierung von E133 in PP zeigen, dass sich das PEHO- C_{18} ImOTs nicht nur als Nanotransporter für hydrophile Moleküle in organischen Lösungsmitteln, sondern auch in unpolaren Polymerschmelzen einsetzen lässt. Der Vergleich mit C_1C_{18} ImOTs und PEHO- C_4 ImOTs belegt die Bedeutung der ausgeprägten mizellartigen Architektur des PEHO- C_{18} ImOTs für einen effizienten Farbstofftransport.

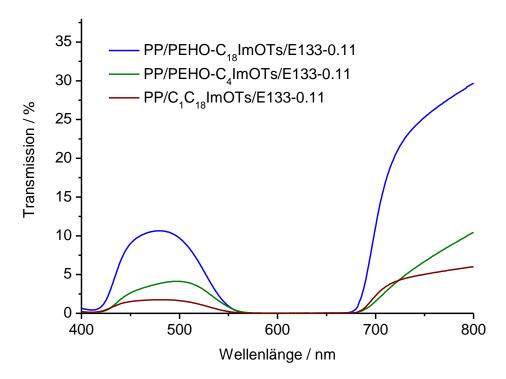


Abbildung 9.16: Transmissionsspektren von PP/PEHO- C_{18} ImOTs/E133-0.11 (blaue Linie), PP/PEHO- C_{4} ImOTs/E133-0.11 (grüne Linie) und PP/ $C_{1}C_{18}$ ImOTs/E133-0.11 (braune Linie). [129]

Mit dem Ziel der Herstellung eines thermoplastischen Materials, das mit Farbumschlag auf saure und basische Gase reagiert, wurde das PEHO-C₁₈ImOTs zur Dispergierung des wasserlöslichen pH-Indikatorfarbstoffs Methylrot Natriumsalz (MeRot) im Ethen-Octen Copolymer (TPE) eingesetzt. Die Dispergierung des MeRot im gasdurchlässigen TPE erfolgte analog wie bei den PIL-PP-E133-Blends durch Beladung des Nanotransporters und Schmelzextrusion. Zusätzlich wurde ein PIL-TPE-Blend mit dem Farbstoff E133 hergestellt. Zum Vergleich wurden auch Farbstoff und TPE ohne PIL verarbeitet (siehe Tabelle 9.7).

Tabelle 9.7: Unter Verwendung von PEHO-C₁₈ImOTs hergestellte TPE-Farbstoff-Blends.

Bezeichnung	Farbstoff	PIL-Anteil [wt%]	Farbstoffgehalt [wt%]	
TPE/PEHO-C ₁₈ ImOTs/E133-0.11	E133	0.50	0.11	
TPE/E133-0.11	E133	-	0.11	
TPE/PEHO-C ₁₈ ImOTs/MeRot-0.04	MeRot	0.25	0.04	
TPE/MeRot-0.04	MeRot	-	0.04	

Die amphiphile PIL bewirkte auch im TPE eine homogene Verteilung der hydrophilen Farbstoffe und eine intensive, leuchtende Färbung des Materials. Ohne Nanotransporter hingegen resultierte eine schlechte Farbstoffdispergierung. Das durch die PIL-vermittelte Dispergierung des Indikatorfarbstoffs erhaltene Material zeigte bei Einwirkung von HCl- und NH₃-Dämpfen eine deutliche Farbänderung (siehe Abbildung 9.17), die auch UV/VIS-spektroskopisch verfolgt wurde. Der Farbumschlag erfolgte nicht nur schnell, sondern erwies sich auch als reversibel. Damit handelt es sich bei dem PIL-TPE-MeRot-Blend um ein pH-responsives, schaltbares thermoplastisches Elastomer mit Anwendungsmöglichkeiten zur Detektion saurer und basischer Gase. Darüber hinaus repräsentiert es das erste Beispiel für einen PEHO-C₁₈ImOTs-Polyolefin-Blend mit schaltbaren Eigenschaften und könnte den Ausgangspunkt zur PIL-vermittelten Herstellung diverser intelligenter Materialien markieren.

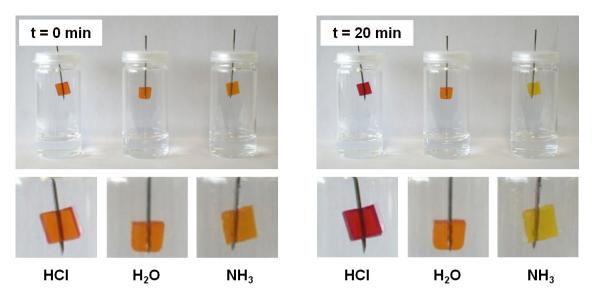


Abbildung 9.17: TPE/PEHO-C₁₈ImOTs/MeRot-0.04 im Gasraum über konz. HCl, Wasser und NH₃-Lösung direkt nach Platzieren im Gasmilieu (links) und 20 min später (rechts).

9.4.4 Dispergierung von FG in Polystyrol

Die Fähigkeit des amphiphilen PEHO-C₁₈ImOTs zum Transport von Nanomaterialien und die gute Verträglichkeit mit unpolaren Polyolefinen sollten zur Herstellung von Nanokompositen aus FG und Polystyrol (PS) ausgenutzt werden. Die PIL-vermittelte Dispergierung der FG-Nanoplättchen in PS erfolgte mittels Lösungsblendverfahren, die Versuche wurden in Zusammenarbeit mit *Fabian Beckert* durchgeführt. Das PEHO-C₁₈ImOTs diente zur Stabilisierung der FG-Nanoplättchen im zur Kompositherstellung verwendeten Lösungsmittel Toluol. Nach Mischen mit toluolischen PS-Lösungen wurden die FG-PS-Komposite durch Fällung isoliert und mittels Schmelzpressen verarbeitet. Zusätzlich wurden Referenzversuche ohne hyperverzweigte PIL durchgeführt. Tabelle 9.8 gibt eine Übersicht über die durchgeführten Versuche und die elektrischen Leitfähigkeiten der erhaltenen Komposite.

Tabelle 9.8: Mittels Lösungsblendverfahren hergestellte FG-PS-Nanokomposite.

Bezeichnung	FG-Anteil ^a [wt%]	PIL-Anteil ^a [wt%]	elektrische Leitfähigkeit ^b [10 ⁻³ Scm ⁻¹]
PS/FG-1.0	1.0	-	-
PS/FG/PIL-1.0	1.0	1.0	-
PS/FG-2.5	2.5	-	0.036
PS/FG/PIL-2.5	2.5	2.5	0.772
PS/FG-5.0	5.0	-	6.53
PS/FG/PIL-5.0	5.0	5.0	28.4

a) Masse an FG bzw. PEHO-C₁₈ImOTs bezüglich PS; b) elektrische Bulkleitfähigkeit, gemessen an den schmelzgepressten Prüfkörpern; der relative Fehler lag in allen Fällen bei unter 1.5%.

Ab einem FG-Gehalt von 2.5 wt.-% konnte eine elektrische Leitfähigkeit der FG-PS-Komposite gemessen werden. Die Verwendung der hyperverzweigten PIL bei der Komposit-Herstellung bewirkte eine deutliche Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit. Besonders ausgeprägt wird dieser Effekt bei dem FG-Gehalt von 2.5 wt.-% beobachtet, wo die PIL im Vergleich zum analogen Komposit ohne PIL eine Leitfähigkeitssteigerung um den Faktor 21 hervorruft. Eine Erklärung für die Ursache dieses Effekts gibt die Morphologieuntersuchung der FG-PS-Nanokomposite mittels TEM (siehe Abbildung 9.18). TEM-Aufnahmen des unter Verwendung von PEHO-C₁₈ImOTs erhaltenen Nanokomposits mit 2.5 wt.-% FG lassen

homogen in der PS-Matrix dispergierte FG-Nanoplättchen erkennen, die in Kontakt miteinander stehen und ein elektrisch leitfähiges Netzwerk ausbilden. Im Falle des entsprechenden Komposits ohne PIL ist die Verteilung der FG-Plättchen im PS wesentlich ungleichmäßiger, und es sind große Bereiche ohne FG-Flocken zu erkennen.

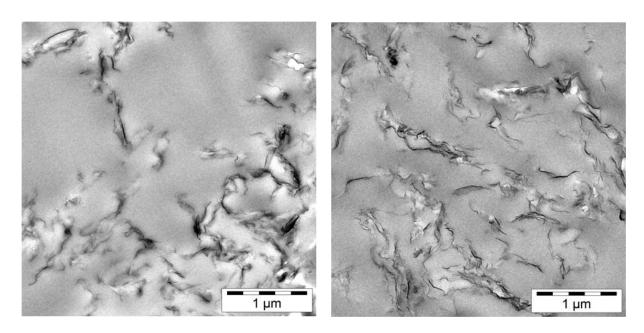


Abbildung 9.18: TEM-Aufnahmen von PS/FG-2.5 (links) und von PS/FG/PIL-2.5 (rechts). [129]

Der Grund für die bei Einsatz des PEHO-C₁₈ImOTs beobachtete homogene Dispergierung des FG in der PS-Matrix liegt höchstwahrscheinlich darin, dass die hyperverzweigte PIL zum einen eine gute Stabilisierung des FG im bei der Kompositherstellung verwendeten Toluol bewirkt und zum anderen eine Kompatibilisierung des FG mit der PS-Matrix verursacht. Die Versuche zur PIL-vermittelten Dispergierung von FG in PS offenbaren das Potential des PEHO-C₁₈ImOTs zur Herstellung von Graphen-Polymer-Nanokompositen. Darüber hinaus lassen sie diverse Einsatzmöglichkeiten dieser PIL bei der Produktion verschiedenster neuartiger Hybridmaterialien aus Polymeren und Nanopartikeln erwarten.

9.5 Kovalente Funktionalisierung von FG mit hyperverzweigten PILs

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit bestand in der Synthese und Charakterisierung neuartiger Hybridmaterialien bestehend aus FG mit kovalent angebundenen hyperverzweigten PEHO-Alkylimidazolium-PILs (siehe Abbildung 9.19).

Abbildung 9.19: Kovalente Funktionalisierung von FG-Nanoplättchen mit hyperverzweigten PILs auf Basis von PEHO (R = Methyl, *n*-Octadecyl).

Die Synthese der FG-PIL-Hybridmaterialien erfolgte ausgehend von FG mit aufgepfropftem hyperverzweigtem PEHO (FG-PEHO). Das eingesetzte FG-PEHO wurde nicht selbst hergestellt, sondern wurde von *Anna-Katharina Appel* geliefert und war durch kationische Polymerisation von EHO in Gegenwart von FG erhalten worden. Die Ausstattung der auf die FG-Nanoplättchen aufgepfropften PEHO-Bäumchen mit einer Schale aus IL-Funktionen erfolgte analog zur Herstellung der hyperverzweigten PEHO-basierten PILs. Zunächst wurden die Hydroxygruppen des aufpolymerisierten Polyether-Polyols tosyliert. Anschließend wurde das so erhaltene FG-PEHO-OTs mit *N*-Alkylimidazolen umgesetzt. Dabei kamen 1-Methylimidazol sowie 1-*n*-Octadecylimidazol zum Einsatz, wodurch FG-PIL-Hybridmaterialien mit kovalent angebundener hydrophiler PIL (FG-PEHO-C₁ImOTs) bzw. organophiler PIL (FG-PEHO-C₁₈ImOTs) erhalten werden sollten.

9.5.1 Tosylierung von FG-PEHO

Die Tosylierung der OH-Gruppen des FG-PEHO erfolgte in Anlehnung an die Synthese von PEHO-OTs durch Veresterung mit *p*-Toluolsulfonylchlorid in Pyridin. Tabelle 9.9 gibt eine Übersicht über die erhaltenen Produkte (FG-PEHO-OTs).

Tabelle 9.9: Eigenschaften von FG-PEHO-OTs.

Bezeichnung	eingesetzte FG-PEHO Charge ^a	Einwaage FG-PEHO [mg]	Ausbeute [mg]	$T_d (N_2)$ (TGA) [°C]	m _{rest} ^b (TGA) [%]
FG-PEHO-OTs-1	FG-PEHO-1	54	72	251	55
FG-PEHO-OTs-2	FG-PEHO-2	500	724	248	38

a) Der Anteil an aufgepfropftem PEHO betrug 50 wt.-% (FG-PEHO-1) bzw. 61 wt.-% (FG-PEHO-2); b) TGA-Restmasse bei $600\,^{\circ}$ C.

Im Vergleich zum FG-PEHO zeigten die nach der Tosylierung erhaltenen Materialien eine stark verbesserte Dispergierbarkeit in Toluol, und die Ausbeuten waren deutlich größer als die Einwaagen an eingesetztem FG-PEHO. Beides läßt auf eine erfolgreiche Modifizierung der OH-Funktionen unter Bildung der Tosylatgruppen schließen. Den eindeutigen Nachweis für die Tosylat-Modifizierung lieferte die Charakterisierung mittels TGA. Während FG-PEHO wie auch das PEHO-Homopolymer erst bei Temperaturen von rund 350 °C abbaut, zersetzte

sich das FG-PEHO-OTs – wie auch das tosylierte PEHO – bereits bei rund 250 °C. Das Fehlen einer zweiten Abbaustufe bei ca. 350 °C deutet auf eine vollständige oder zumindest nahezu vollständige Umwandlung der OH-Gruppen der aufgepfropften Polyether-Polyole in Tosylatgruppen hin. Dass die TGA-Thermogramme der beiden Chargen an FG-PEHO-OTs unterschiedliche Restmassen zeigten ist darauf zurückzuführen, dass zur Synthese verschiedene FG-PEHO Chargen mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen an aufgepfropftem Polymer eingesetzt wurden. Die IR-Spektren des FG-PEHO-OTs bestätigten die erfolgreiche Tosylierung des FG-PEHO.

9.5.2 Synthese der FG-PIL-Hybridmaterialien

Die Ausstattung der FG-Nanoplättchen mit den hyperverzweigten PILs erfolgte durch Umsetzung von FG-PEHO-OTs mit 1-Methyl- sowie 1-*n*-Octadecylimidazol. Tabelle 9.10 gibt eine Übersicht über die erhaltenen FG-PIL-Hybridmaterialien mit aufgepfropfter hydrophiler PIL (FG-PEHO-C₁ImOTs) bzw. organophiler PIL (FG-PEHO-C₁₈ImOTs).

Tabelle 9.10: Hybridmaterialien aus FG-Nanoplättchen und aufgepfropften hyperverzweigten PILs.

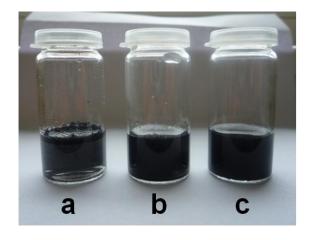
	FG-PEHO-OTs		Ausbeute	$T_d (N_2)^a$	DM	w(Polymer)	m _{rest} ^b	
Bezeichnung	eingesetzte Charge	Einwaage [mg]	[mg]	(TGA) [°C]	(TGA) [Mod./Wh.]	(TGA) [wt%]	(TGA) [%]	
FG-PEHO- C ₁ ImOTs-1	FG-PEHO- OTs-1	54	29	379	0.76	37	69	
FG-PEHO- C ₁ ImOTs-2	FG-PEHO- OTs-2	250	179	389	0.80	59	52	
FG-PEHO- C_{18} ImOTs	FG-PEHO- OTs-2	100	112	360	0.61	75	38	

a) Zersetzungstemperatur bei der Hauptabbaustufe; b) TGA-Restmasse bei 600 °C.

Die exzellente Dispergierbarkeit des FG-PEHO-C₁ImOTs in Wasser und die im Vergleich zum FG-PEHO-OTs nochmals leicht verbesserte Dispergierbarkeit des FG-PEHO-C₁₈ImOTs in Toluol deuteten auf die erfolgreiche Bildung der entsprechenden Alkylimidazolium-Tosylat-Funktionen hin. Die Charakterisierung mittels TGA bestätigte die Generierung der

IL-Gruppen, ebenso wie die IR-spektroskopische Untersuchung des FG-PEHO-C₁ImOTs. Die TGA-Kurven der FG-PIL-Materialien zeigten Abbaustufen bei 380-390 °C (FG-PEHO-C₁ImOTs) bzw. 360 °C (FG-PEHO-C₁₈ImOTs), was charakteristisch für die Zersetzung der entsprechenden hyperverzweigten PEHO-Alkylimidazolium-Tosylate ist. Zusätzlich wurden weniger ausgeprägte Massenverluste zwischen 200 °C und 320 °C beobachtet, die auf den Abbau nicht substituierter Tosylatgruppen zurückzuführen sind. Im Falle des hydrophilen FG-PEHO-C₁ImOTs wurden hohe Modifizierungsgrade von ca. 0.8 Methylimidazolium-Tosylat-Gruppen je Wiederholungseinheit der aufgepfropften PIL erzielt. Der Modifizierungsgrad des organophilen FG-PEHO-C₁₈ImOTs ist niedriger, mit einem Anteil von knapp zwei Dritteln bilden die IL-Gruppen aber auch hier den größten Teil der funktionellen Gruppen der PIL. Die Gewichtsanteile an aufgepfropftem Polymer sind unterschiedlich und liegen bei 37% und 59% (FG-PEHO-C₁ImOTs) bzw. 75% (FG-PEHO-C₁₈ImOTs).

Die hydrophile PIL PEHO-C₁ImOTs kann als Dispergiermittel für FG in neutralem Wasser eingesetzt werden. Allerdings unterliegen solche Mischungen einer vergleichsweise raschen Sedimentation. Im Gegensatz dazu bildet das neue FG-PEHO-C₁ImOTs über Wochen stabile wässrige Dispersionen, was auf eine exzellente elektrostatische Stabilisierung des FG durch die aufgepfropfte hyperverzweigte PIL hindeutet. Der Vergleich mit der bloßen Mischung aus FG und PEHO-C₁ImOTs verdeutlicht eindrucksvoll den signifikanten Einfluss der kovalenten Verknüpfung von FG und hydrophiler PIL auf die Dispergierbarkeit und Dispersionsstabilität (siehe Abbildung 9.20).



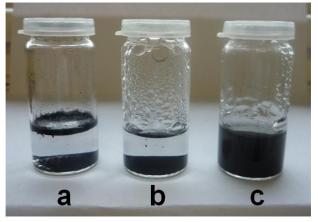


Abbildung 9.20: Wässrige Graphen-Dispersionen direkt nach der Behandlung mit Ultraschall (links) und 14 Tage später (rechts): FG, 0.1 mg/ml (a), 1:1-Mischung aus FG und PEHO-C₁ImOTs-2, je 0.1 mg/ml (b), FG-PEHO-C₁ImOTs-1, 0.2 mg/ml (c). Das verwendete FG war FG₄₀₀.

Die Untersuchung des FG-PEHO-C₁ImOTs mittels analytischer Ultrazentrifugation ergab, dass das neue FG-PIL-Hybridmaterial nicht nur stabilere wässrige Dispersionen bildet als bloße Mischungen aus der hydrophilen PIL und FG, sondern auch deutlich höhere Dispersionsstabilitäten aufweist als die vergleichsweise stabilen wässrigen alkalischen FG-Dispersionen. Während bei einer wässrigen FG/PIL-Mischung und einer wässrigen alkalischen FG-Dispersion während des Zentrifugierens ein rasches Aufklaren und hohe Sedimentationsgeschwindigkeiten detektiert wurden, setzte sich das FG-PEHO-C₁ImOTs wesentlich langsamer ab (siehe Abbildung 9.21). Dies deutet darauf hin, dass im Falle des FG-PEHO-C₁ImOTs einzelne, nicht agglomerierte und gut dispergierte Graphen-Nanoplättchen vorliegen, und unterstreicht die effektive Hydratisierung und elektrostatische Stabilisierung der FG-Nanoplättchen durch die kovalent angebundene hyperverzweigte PIL.

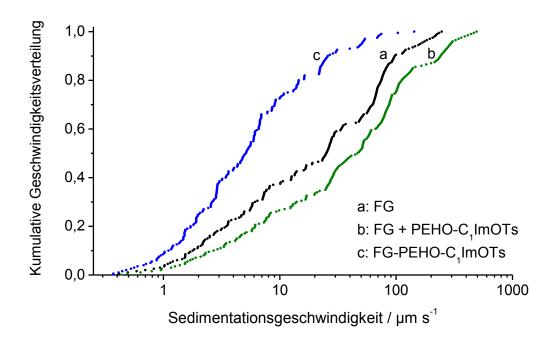


Abbildung 9.21: Kumulative Sedimentationsgeschwindigkeitsverteilung von wässrigen Graphen-Dispersionen, gemessen mittels LUMiSizer bei 500 rpm: FG, 0.1 mg/ml, pH 10 (a), 1:1-Mischung aus FG und PEHO- C_1 ImOTs-2, je 0.1 mg/ml (b), FG-PEHO- C_1 ImOTs-1, 0.2 mg/ml (c). Das verwendete FG war FG₄₀₀.

Der Vergleich der unterschiedlichen wässrigen Graphen-Dispersionen mittels SEM bestätigte das Vorliegen hauptsächlich einzelner FG-Nanoplättchen beim FG-PEHO-C₁ImOTs. Im Gegensatz zur alkalischen FG-Dispersion und der FG/PIL-Mischung bildete das neue FG-PIL-Hybridmaterial dünne Filme mit gleichmäßig verteilten, einzelnen FG-Nanoplättchen, die flach auf der Substratoberfläche liegen und sich teilweise überlappen (siehe Abbildung 9.22).

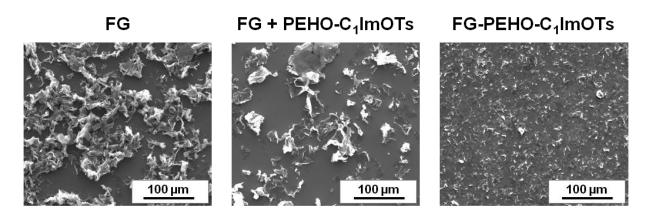


Abbildung 9.22: SEM-Aufnahmen von FG (links), der 1:1-Mischung aus FG und PEHO-C₁ImOTs-2 (Mitte) und FG-PEHO-C₁ImOTs-1 (rechts). Zur Probenvorbereitung wurden eine wässrige alkalische FG-Dispersion (0.1 mg/ml, pH 10), eine 1:1-Mischung aus FG und PEHO-C₁ImOTs-2 in Wasser (je 0.1 mg/ml) und eine wässrige Dispersion von FG-PEHO-C₁ImOTs-1 (0.2 mg/ml) verwendet. Das verwendete FG war FG₄₀₀.

Das mit der *n*-octadecylsubstituierten hyperverzweigten PIL dekorierte FG-PEHO-C₁₈ImOTs zeigte ein ähnliches Verhalten im unpolaren Toluol wie das hydrophile FG-PEHO-C₁ImOTs in Wasser. So bewirkte das auf die FG-Nanoplättchen aufgepfropfte PEHO-C₁₈ImOTs im Vergleich zu einer bloßen Mischung aus FG und PEHO-C₁₈ImOTs eine verbesserte Dispersionsstabilität in Toluol, was den positiven Einfluss der kovalenten Verknüpfung von FG und PIL auf Solvatisierung und elektrosterische Stabilisierung des FG in unpolaren Medien belegt. SEM-Aufnahmen zeigten, dass auch das organophile FG-PIL-Material Filme mit hauptsächlich einzelnen, gleichmäßig verteilten FG-Nanoplättchen bildet, während bei der Mischung aus FG und PEHO-C₁₈ImOTs in erster Linie Agglomerate zu erkennen waren. Eine Überlappung der FG-Nanoplättchen wie beim FG-PEHO-C₁ImOTs wurde nicht beobachtet.

Die neuartigen FG-PIL-Hybridmaterialien zeichnen sich durch exzellente Dispergierbarkeit in Wasser (FG-PEHO-C₁ImOTs) bzw. unpolaren Lösungsmitteln (FG-PEHO-C₁₈ImOTs) aus. Die kovalente Verknüpfung von FG und PIL bewirkt eine deutlich verbesserte Dispersionsstabilität im Vergleich zu bloßen Mischungen aus FG und der entsprechenden hyperverzweigten PIL. Darüber hinaus bilden die FG-PIL-Hybridmaterialien dünne Filme mit vornehmlich einzelnen FG-Nanoplättchen, die sich im Falle des FG-PEHO-C₁ImOTs zu flachen Schichten organisieren. Je nach Polarität des Anwendungsmediums repräsentieren sowohl FG-PEHO-C₁ImOTs als auch FG-PEHO-C₁₈ImOTs vielversprechende Materialien für den Einsatz als Polymeradditive, als Additive für Schmiermittel, in Beschichtungen, in katalytischen Anwendungen sowie in diversen elektrochemischen Applikationen.

10 Fazit und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden unterschiedliche neutrale und polyionische Derivate des hyperverzweigten PEHO hergestellt und charakterisiert. Im Mittelpunkt standen dabei PEHO-basierte polyionische Flüssigkeiten (PILs) mit zwiebelartiger Topologie. Neben der Evaluierung potentieller Anwendungsmöglichkeiten des bereits bekannten PEHO-Octadecylimidazolium-Tosylats lag der Fokus auf der Synthese zahlreicher neuer Mitglieder dieser Familie hyperverzweigter Polyelektrolyte. Außerdem wurden neuartige PIL-Gele sowie Hybridmaterialien aus funktionalisiertem Graphen (FG) und aufgepfropften hyperverzweigten PILs hergestellt.

Dem herkömmlichen Konzept zur Synthese der PEHO-Alkylimidazolium-PILs folgend, das auf der Reaktion von tosyliertem PEHO mit Imidazolderivaten beruht, wurden verschiedene PEHO-basierte PILs hergestellt. Neben den bereits bekannten PEHO-Alkylimidazolium-Tosylaten mit einer äußeren Schale aus Methyl-, n-Butyl- und n-Octadecylresten wurde erstmals eine analoge PIL mit ungesättigten Allylsubstituenten dargestellt. Weiterhin gelang die Synthese einer neuen hyperverzweigten PIL mit magnetischen Tetrachloroferrat(III)-Anionen. Ausgehend von tosyliertem PEHO wurde ein neues ungeladenes PEHO-Derivat mit einer Schale aus neutralen Imidazolringen hergestellt. Dieses PEHO-Imidazol eröffnete einen neuen Syntheseweg für hyperverzweigte PEHO-Imidazolium-PILs durch einfache Umsetzung mit Elektrophilen, wodurch polyionische Materialien zugänglich werden, die nach dem herkömmlichen PIL-Synthesekonzept nicht erhalten werden können. So konnte das PEHO-Imidazol erfolgreich zur Darstellung des ersten Vertreters einer hyperverzweigten protischen PEHO-Imidazolium-PIL und einer neuen PEHO-PIL mit Propargylsubstituenten eingesetzt werden. Durch Vernetzung von PEHO-Imidazol mit Polyethylenglykol-Ditosylat wurden neuartige kovalente polyionische Netzwerke und Gele erhalten. Zwei weitere in dieser Arbeit erstmals hergestellte PEHO-Derivate waren das mit primären Aminogruppen ausgestattete neutrale PEHO-Amin und das polyanionische PEHO-Natriumbenzolsulfonat.

Die neuen PEHO-Derivate versprechen vielfältige Anwendungsmöglichkeiten, was in weiterführenden Arbeiten untersucht werden könnte. Die PILs mit Allyl- und Propargylresten sollten sich als reaktive polyionische Bausteine zur Herstellung neuartiger nanostrukturierter Materialien einsetzen lassen. Die magnetische PIL repräsentiert ein aussichtsreiches Material

für den Einsatz als Additiv oder in der Katalyse, während die protische PIL als Protonenleiter eingesetzt werden könnte. Die polyionischen Gele könnten als Gelelektrolyte verwendet werden, die Beladung mit Nanopartikeln oder Graphen könnte zudem Einsatzmöglichkeiten in der Katalyse eröffnen. Beim PEHO-Amin bieten sich der Einsatz als Vernetzer oder die Verwendung zur Herstellung neuartiger Metall-Polymer-Komplexe an. Das PEHO-Polyanion könnte zur Herstellung nanostrukturierter Polyelektrolytkomplexe eingesetzt werden.

Ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit bestand in der Evaluierung neuer potentieller Anwendungsmöglichkeiten des mit einer ausgeprägten äußeren Alkylschale ausgestatteten PEHO-Octadecylimidazolium-Tosylats. Phasentransfer- und Dispergierversuche offenbarten, dass sich die amphiphile PIL nicht nur zum Phasentransfer hydrophiler Moleküle, sondern auch zur Solubilisierung und Stabilisierung von Nanopartikeln und FG-Nanoplättchen in unpolaren Lösungsmitteln einsetzen lässt. Außerdem erwies sich diese hyperverzweigte PIL als hochkompatibles Additiv für unpolare Polyolefine, das sich in Form von Nanophasen in unpolaren Kunststoffen verteilt. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass diese PIL eine homogene Dispergierung von wasserlöslichen Farbstoffen und von FG-Nanoplättchen in unpolaren Polymeren bewirkt. Die Fähigkeit des PEHO-Octadecylimidazolium-Tosylats zum Transport und zur Solubilisierung von hydrophilen Molekülen und Nanopartikeln in unpolaren Medien einschließlich Polymerschmelzen sollte sich zur Produktion diverser funktioneller Nanokomposite ausnutzen lassen. Aufbauend auf den Ergebnissen dieser Arbeit könnte ein ambitioniertes Ziel weiterführender Forschung in der Verwendung dieser PIL zur Herstellung intelligenter Materialien und schaltbarer Systeme liegen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neuartige Hybridmaterialien aus FG-Nanoplättchen mit kovalent angebundenen hyperverzweigten PEHO-Alkylimidazolium-PILs hergestellt. Je nach Alkylschale der PIL zeichneten sie sich durch eine herausragende Dispergierbarkeit in Wasser oder unpolaren Medien aus, kombiniert mit dem Vorliegen von einzelnen FG-Nanoplättchen und der Fähigkeit zur Bildung dünner Filme mit flach orientierten Graphen-Schichten. Im Vergleich zu Mischungen aus FG und entsprechender PIL zeigten die neuen Materialien deutlich bessere Dispersionsstabilitäten. Weiterführende Untersuchungen sollten sich mit den elektrischen und elektrochemischen Eigenschaften der Hybridmaterialien befassen. Die FG-PIL-Hybride versprechen vielfältige Anwendungsmöglichkeiten. In zukünftigen Arbeiten könnte der Einsatz als Polymeradditiv, in Schmiermitteln, in Beschichtungen, in katalytischen Anwendungen sowie in diversen elektrochemischen Applikationen untersucht werden.

11 Experimenteller Teil

11.1 Allgemeine Vorgehensweise

Die Synthese von hyperverzweigtem PEHO und die meisten polymeranalogen Umsetzungen wurden unter Inertgas-Atmosphäre (Argon oder Stickstoff) unter Anwendung von Standard-Schlenktechnik durchgeführt. Ausnahmen waren die Darstellung von PEHO-C₁ImCl, der magnetischen PILs (PEHO-C₁ImFeCl₄) und der protischen PIL (PEHO-HImOTs) sowie die Herstellung der polyionischen Netzwerke und Gele. Die Umsetzungen zur Herstellung dieser Materialien erfolgten an Luft. Vor den polymeranalogen Reaktionen wurden das eingesetzte PEHO bzw. die verwendeten PEHO-Derivate gründlich bei 80-120 °C am Hochvakuum getrocknet.

Zur Berechnung der Äquivalentmengen der für die polymeranalogen Reaktionen verwendeten Reagenzien wurde die Molmasse einer linearen, eine funktionelle Gruppe enthaltenden Wiederholungseinheit des PEHO bzw. des eingesetzten PEHO-Derivats herangezogen. Dabei wurden der Modifizierungsgrad und die exakten Anteile der unterschiedlichen funktionellen Gruppen des verwendeten PEHO-Derivats berücksichtigt. Die angegebenen Äquivalente der Reagenzien beziehen sich immer auf die funktionellen Gruppen, die in der jeweiligen polymeranalogen Reaktion umgesetzt werden sollten. Synthese und Modifizierungen der hyperverzweigten Polyoxetane sind im Experimentellen Teil – wie auch in den anderen Kapiteln der vorliegenden Arbeit – anhand einer linearen Wiederholungseinheit der Polymere veranschaulicht (vgl. Abbildung 3.1 in Kapitel 3).

11.2 Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel

1,6-Dibromhexan $Merck, \ge 97\%$

1-Allylimidazol Alfa Aesar, 99%

1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetat BASF

1-Methylimidazol Merck, $\geq 99\%$

1-*n*-Butylimidazol Merck, zur Synthese

1-*n*-Octadecanol Aldrich

1-*n*-Octadecylbromid Fluka, $\geq 97\%$

1-Propargylbromid (80 wt.-% in Toluol)

3-Ethyl-3-hydroxymethyloxetan

Perstorp

4-Dimethylaminopyridin Merck, $\geq 99\%$

Aceton Sigma-Aldrich, ≥ 99.5%

Acetonitril Sigma-Aldrich, ≥ 99.5%

Bortrifluorid-Diethyletherat Merck

Brilliantblau FCF (E133) Applichem

Chloroform VWR Prolabo

Chloroform- d_1 Deutero GmbH, 99.8% D

Cyclohexan $Merck, \ge 99.5\%$

Deuteriumoxid Chemotrade, 99.9% D

Dialyseschläuche (benzoylierte Cellulose, Sigma

MWCO 2000 g/mol)

Dichlormethan Merck, getrocknet über CaH₂

Dimethylsulfoxid Merck, $\geq 99.5\%$

Dimethylsulfoxid- d_6 Deutero GmbH, 99.8% D

Eisen(II)chlorid Tetrahydrat Sigma-Aldrich, ≥ 99%

Eisen(III)chlorid Sigma-Aldrich, 97%

Eisen(III)chlorid Hexahydrat Sigma-Aldrich, 98.0-102% (RT)

Ethanol Sigma-Aldrich, $\geq 99.8\%$

Ethen-1-Octen Copolymer (Engage 8400) Dow

Ethyl-p-toluolsulfonat Aldrich, 98%

FG₄₀₀ (Reduktionstemperatur 400 °C)

Anna-Katharina Appel

FG₇₅₀ (Reduktionstemperatur 750 °C) Fabian Beckert

FG-PEHO-1 Anna-Katharina Appel

FG-PEHO-2 Anna-Katharina Appel

Imidazol Sigma-Aldrich, $\geq 99.5\%$

isotaktisches Polypropylen (Moplen HP522H)

LyondellBasell Industries

Kaliumcarbonat Fluka

Magnesiumsulfat Merck

Methanol VWR Prolabo

Methyl-*p*-toluolsulfonat Aldrich, 98%

Methylrot Natriumsalz Applichem

N, N-Dimethylformamid Merck, $\geq 99.8\%$

Natrium-4-Hydroxybenzolsulfonat Dihydrat Aldrich, 98%

Natriumazid Sigma-Aldrich, ≥ 99.5%

Natriumchlorid Roth, $\geq 99.5\%$

Natriumhydroxid Merck, $\geq 99\%$

Natriumsulfat Roth, $\geq 99\%$

n-Buthyllithium (2.5 M in Hexan) Alfa Aesar

Polystyrol (PS 158 K; $M_w = 2.6 \cdot 10^5$ g/mol, BASF

 $M_w/M_n = 2.5$)

p-Toluolsulfonsäure Monohydrat Merck, > 98%

p-Toluolsulfonylchlorid Sigma-Aldrich, ≥ 98%

Pyridin Roth, $\geq 99.5\%$

Pyridin-*d*₅ Deutero GmbH, 99.5%

Salzsäure (37%) VWR Prolabo

Silbernitrat Merck

Tetrahydrofuran Merck, getrocknet über Kalium

Toluol Roth, $\geq 99.5\%$

toluolische FG₁₀₀₀-Dispersion (0.25 mg/ml, Folke Tölle

Reduktionstemperatur 1000 °C)

Trifluoressigsäureanhydrid Merck, ≥ 99%

Triphenylphosphan Acros, 99%

wässrige alkalische FG₄₀₀-Dispersion (0.25 mg/ml, Folke Tölle

pH 10, Reduktionstemperatur 400 °C)

wässrige Ammoniak-Lösung (25%) Fluka

 α,ω -Polyethylenglykol-Ditosylat (M_n = 1300 g/mol) Aldrich

11.3 Synthese von PEHO und ungeladenen PEHO-Derivaten

11.3.1 Synthese von Poly(3-ethyl-3-hydroxymethyloxetan) (PEHO)

O

OH

$$OH$$
 OH
 OH

Die Synthese von PEHO erfolgte durch kationisch ringöffnende Polymerisation von 3-Ethyl-3-hydroxymethyloxetan (EHO) in CH₂Cl₂ mit BF₃·OEt₂ als Initiator. Das Volumen des Lösungsmittels war in allen Ansätzen doppelt so groß wie das des Monomers. Das Stoffmengenverhältnis von Monomer zu Initiator betrug stets 10:1.

Frisch destilliertes BF₃·OEt₂ wurde in absolutem CH₂Cl₂ vorgelegt. Die Lösung wurde im Wasserbad gekühlt und EHO unter Rühren langsam innerhalb von 3 h zugetropft. Anschließend wurde für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Polymerisation wurde durch Zugabe von EtOH abgebrochen und das Lösungsmittel im Vakuum soweit abdestilliert, dass eine hochviskose gießbare Mischung erhalten wurde. Diese wurde in Cyclohexan gegossen, die überstehende Lösung abdekantiert und der Rückstand unter Erwärmen in EtOH gelöst. Dann wurde in Wasser gefällt. Das Produkt wurde zunächst bei 60 °C im Trockenschrank und anschließend bei 80 °C am Hochvakuum getrocknet. Erhalten wurde ein farbloser Feststoff. Tabelle 11.1 gibt eine Übersicht über die durchgeführten Polymerisationen von EHO. Die Eigenschaften der erhaltenen hyperverzweigten Polyoxetane sind in Tabelle 11.2 aufgeführt.

Tabelle 11.1: Polymerisationen von 3-Ethyl-3-hydroxymethyloxetan.

Bezeichnung	Einwaage EHO [ml/g/mol]	Einwaage BF ₃ ·OEt ₂ [ml/g/mol]	V(CH ₂ Cl ₂) [ml]
PEHO-1	175/178/1.54	19.5/22.0/0.155	350
РЕНО-2	100/102/0.88	11.0/12.4/0.088	200
PEHO-3 ^a	50/51/0.44	5.5/6.2/0.044	100

a) Hergestellt gemeinsam mit Daniel Wiedmeier im Rahmen seiner Bachelorarbeit. [228]

Tabelle 11.2: Eigenschaften der hergestellten PEHO-Chargen.

Bezeichnung	Ausbeute [g/%]	M(Wh.) ^a (MALDI-TOF) [g/mol]	T _g (DSC) [°C]	$T_d (N_2)$ (TGA) [°C]	T _d (O ₂) (TGA) [°C]
PEHO-1	155.6/87	116	31	362	315
PEHO-2	93.8/92	116	38	n.b.	n.b.
PEHO-3 ^b	42.6/84	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

a) Mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie bestimmte Molmasse einer PEHO-Wiederholungseinheit; b) hergestellt gemeinsam mit *Daniel Wiedmeier* im Rahmen seiner Bachelorarbeit. [228]

¹H-NMR (300 MHz, Pyridin- d_5 , 300 K): $\delta = 0.47$ -1.35 (3H, H¹), 1.35-2.11 (2H, H²), 3.01-3.74 (4 H, H⁴), 3.74-4.42 (2H, H⁵), 4.98-6.01 (OH).

¹³C-NMR (75.4 MHz, Pyridin- d_5 , 300 K): $\delta = 8.3$ (C¹), 23.3, 23.8, 24.3 (C²), 43.8-44.8 (C³), 63.8-65.1 (C⁵), 70.9-75.1 (C⁴).

$$\frac{1}{1} = \frac{2}{3} = 0$$
H

Zur weiteren Charakterisierung der hyperverzweigten Polyether-Polyole wurden die trifluoracetylierten Derivate hergestellt (siehe Abschnitt 11.3.2).

11.3.2 Trifluoracetylierung von PEHO (PEHO-TFA)

Zur weiteren Charakterisierung der PEHO-Chargen wurden Proben der Polymere (0.5 g oder 1.0 g PEHO) mit Trifluoressigsäureanhydrid verestert. Dazu wurde PEHO in Trifluoressigsäureanhydrid (10 ml pro 0.5 g PEHO; 17 eq) gelöst und für 4 h bei 50 °C erhitzt. Dann wurden die flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt und das Produkt bei 60 °C am Hochvakuum getrocknet. Erhalten wurde eine gelbliche, zähflüssige Substanz (PEHO-TFA).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 0.48$ -1.09 (3H, H¹), 1.15-1.76 (2H, H²), 2.60-3.64 (4H, H⁴), 3.91-4.70 (2H, H⁵).

¹³C-IG-NMR (75.4 MHz, CDCl₃, Cr(acac)₃, 300 K): δ = 7.1 (C¹), 22.5-24.2 (C²), 41.9, 42.7, 43.4 (C³), 66.7-74.4 (C^{4,5}), 114.5 (q, ${}^{1}J_{C,F}$ = 285 Hz, C⁶), 157.0 (q, ${}^{2}J_{C,F}$ = 43 Hz, C⁷).

$$\begin{array}{c|c}
1 & 2 & 5 \\
\hline
1 & 2 & 5 \\
\hline
0 & 7 & CF_3
\end{array}$$

DM (¹H-NMR): 1.00 Mod./Wh.

Die Ergebnissse der Charakterisierung der trifluoracetylierten PEHO-Derivate sind in Tabelle 11.3 und Tabelle 11.4 aufgeführt. Die zusammengehörenden Chargen an PEHO und PEHO-TFA tragen dieselbe laufende Nummer.

Tabelle 11.3: Strukturanteile, Verzweigungsgrade und Hydroxygruppenzahlen der PEHO-Chargen.

Bezeichnung	PEHO-Charge	Stru	Strukturanteile ^a [%]		DB ^a	OHZ ^b (¹ H-NMR)	OHZ ^a (¹³ C-NMR)
		d	l	t	[%]	[OH/Wh.]	[OH/Wh.]
PEHO-TFA-1	PEHO-1	24	47	29	51	1.00	1.05
PEHO-TFA-2	РЕНО-2	22	52	25	46	1.01	1.02
PEHO-TFA-3 ^c	РЕНО-3	22	51	27	46	1.01	1.05

a) Bestimmt anhand des ¹³C-IG-NMR-Spektrums des PEHO-TFA; b) bestimmt anhand des ¹H-NMR-Spektrums des PEHO-TFA; c) hergestellt gemeinsam mit *Daniel Wiedmeier* im Rahmen seiner Bachelorarbeit.^[228]

Tabelle 11.4: Molmassen der trifluoracetylierten PEHO-Derivate und der PEHO-Chargen.

Bezeichnung	PEHO-Charge	$\mathbf{M_n} \left(\mathbf{PEHO\text{-}TFA} \right)^{\mathbf{a,b}} \ [\mathbf{g/mol}]$		M _w /M _n ^{a,b} (GPC RI)	M _n (PEHO) ^c [g/mol]	
		GPC RI	VPO	(Gr C KI)	GPC RI	VPO
PEHO-TFA-1	PEHO-1	3700	3400	1.83	2400	2200
PEHO-TFA-2	РЕНО-2	3200	n.b.	1.88	2000	-
PEHO-TFA-3 ^d	РЕНО-3	4000	n.b.	1.56	2500	-

a) Experimentell bestimmte Werte des PEHO-TFA; b) der UV-Detektor der GPC lieferte kein auswertbares Ergebnis; c) berechnet aus den experimentell bestimmten Werten des PEHO-TFA; d) hergestellt gemeinsam mit *Daniel Wiedmeier* im Rahmen seiner Bachelorarbeit.^[228]

11.3.3 Tosylierung von PEHO (PEHO-OTs)

Die Darstellung von tosyliertem PEHO erfolgte durch Umsetzung von PEHO mit *p*-Toluolsulfonylchlorid in Pyridin (PEHO-OTs-1). Außerdem wurde ein analoger Ansatz in kleinerer Ansatzgröße in Gegenwart katalytischer Mengen an 4-DMAP durchgeführt (PEHO-OTs-2). Die Synthesen sind nachfolgend beschrieben, eine Übersicht über die erhaltenen Produkte findet sich in Tabelle 11.5.

<u>PEHO-OTs-1:</u> PEHO (Charge PEHO-1; 100 g, 0.861 mol OH-Gruppen) wurde in Pyridin (500 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dann wurde eine Lösung von p-Toluolsulfonylchlorid (328 g, 1.72 mol, 2.0 eq) in Pyridin (250 ml) innerhalb von 30 min zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmen gelassen und für 7 d bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde mit Toluol (250 ml) verdünnt, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und das Filtrat durch portionsweise Zugabe von gesättigter wässriger K_2CO_3 -Lösung (250 ml) neutralisiert. Das Lösungsmittel wurde am Vakuum entfernt, der erhaltene Rückstand in CHCl₃ (800 ml) aufgenommen und mit Wasser (2 × 800 ml), HCl (10 wt.-%; 2 × 800 ml) und erneut mit Wasser (2 × 800 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt, über Na_2SO_4 getrocknet und am Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde bei 80 °C am Hochvakuum getrocknet. Erhalten wurde ein schwach gelblicher Feststoff (PEHO-OTs-1).

PEHO-OTs-2: Die Tosylierung von PEHO in Gegenwart von 4-DMAP wurde gemeinsam mit Daniel Wiedmeier im Rahmen seiner Bachelorarbeit durchgeführt. PEHO (Charge PEHO-3; 4.98 g, 42.9 mmol OH-Gruppen) wurde in Pyridin (25 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dann wurde eine Lösung von p-Toluolsulfonylchlorid (16.5 g, 86.6 mmol, 2.0 eq) in Pyridin (12.5 ml) innerhalb von 35 min zugetropft. Anschließend ließ man für 24 h bei Raumtemperatur rühren. Dann wurde 4-DMAP (0.53 g, 4.3 mmol, 0.10 eq) zugegeben und weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wurde mit Toluol (12.5 ml) verdünnt, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und das Filtrat portionsweise mit gesättigter wässriger K₂CO₃-Lösung (12.5 ml) versetzt. Das Lösungsmittel wurde am Vakuum entfernt,

der Rückstand in CHCl $_3$ (50 ml) aufgenommen und mit Wasser (2 × 40 ml), HCl (10 wt.-%; 2 × 40 ml) und erneut mit Wasser (2 × 40 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde mit CHCl $_3$ (15 ml) verdünnt, über Na $_2$ SO $_4$ getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das Produkt wurde bei 100 °C am Hochvakuum getrocknet. Erhalten wurde ein gelblicher Feststoff (PEHO-OTs-2).

Tabelle 11.5: Produkte der Veresterungen von PEHO mit *p*-Toluolsulfonylchlorid.

Bezeichnung	Ausbeute [g/%]	DM (¹H-NMR) [Mod./Wh.]		M _n (GPC RI/UV) [g/mol]	M _w /M _n (GPC RI/UV)	T_{g} (DSC) $[^{\circ}C]$	T _d (N ₂) (TGA) [°C]
PEHO-OTs-1 ^a	223/99	0.95	5900	4200/4200	1.87/1.84	14	242
PEHO-OTs-2 ^b	9.47/85	0.93	n.b.	4600/4600	1.86/1.85	n.b.	n.b.

a) Hergestellt durch Umsetzung von PEHO mit p-TsCl in Pyridin; b) hergestellt durch Umsetzung von PEHO mit p-TsCl in Pyridin in Gegenwart von 4-DMAP; hergestellt gemeinsam mit *Daniel Wiedmeier* im Rahmen seiner Bachelorarbeit. [228]

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K; Probe enthält Spuren von Wasser mit br. s bei 1.62 ppm): $\delta = 0.37$ -0.96 (3H, H¹), 1.01-1.45 (2H, H²), 2.26-2.58 (3H, H⁴), 2.74-3.41 (4H, H⁵), 3.66-4.20 (2H, H⁶), 7.27-7.42 (2H, H⁷), 7.55-7.88 (2H, H⁸).

¹³C-NMR (75.4 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 6.8-8.0 (C¹), 21.6 (C⁴), 21.9-23.8 (C²), 42.3, 42.9, 43.4 (C³), 69.0-73.1 (C^{5,6}), 127.9 (C⁸), 129.9 (C⁷), 132.3-133.1 (C⁹), 144.5-145.2 (C¹⁰).

11.3.4 Synthese von PEHO-Azid (PEHO-N₃)

PEHO-OTs (Charge PEHO-OTs-1; 3.02 g, 10.9 mmol Tosylatgruppen) wurde in DMF (30 ml) gelöst und mit Natriumazid (1.47 g, 22.6 mmol, 2.1 eq) versetzt. Die Mischung wurde für 11 d bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Mischung filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in CHCl₃ (50 ml) aufgenommen und mit Wasser (4 × 40 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Das Polymer wurde bei 60 °C am Hochvakuum getrocknet. Erhalten wurde eine schwach gelbliche, hochviskose Substanz (PEHO-N₃).

Ausbeute: 1.72 g (96%)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K; Probe enthält Spuren von DMF mit s bei 2.87 ppm, 2.94 ppm und 8.01 ppm und nicht substituierte Tosylatgruppen mit Signalen bei 2.44 ppm, 7.34 ppm und 7.77 ppm): $\delta = 0.41$ -1.04 (3H, H¹), 1.10-1.59 (2H, H²), 2.96-3.76 (6H, H^{4,5}).

¹³C-NMR (75.4 MHz, CDCl₃, 300 K; Probe enthält Spuren von DMF mit s bei 31.4 ppm, 36.4 ppm und 162.5 ppm und nicht substituierte Tosylatgruppen mit Signalen bei 21.6 ppm, 127.9 ppm, 129.7 ppm, 133.0 ppm und 144.6 ppm): δ = 6.7-8.1 (C¹), 22.0-24.3 (C²), 42.7-44.0 (C³), 53.0-54.3 (C⁵), 69.9-74.5 (C⁴).

DS (¹H-NMR): 0.91 Mod./OTs

DM (¹H-NMR): 0.86 Mod./Wh.

 M_n (GPC RI): 2900 g/mol; M_w/M_n (GPC RI): 2.44

11.3.5 Synthese von PEHO-Amin (PEHO-NH₂)

$$+O \xrightarrow{N_3} \frac{PPh_3, THF}{24 \text{ h, RT; H}_2O} +O \xrightarrow{NH_2}$$

PEHO-N₃ (0.50 g, 2.8 mmol Azidgruppen) wurde in absolutem THF (15 ml) gelöst. Dann wurde eine Lösung von PPh₃ (0.90 g, 3.4 mmol, 1.2 eq) in absolutem THF (10 ml) zugegeben, woraufhin eine Gasentwicklung einsetzte. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wurde keine Gasentwicklung mehr beobachtet. Die Lösung wurde mit H₂O (2.5 ml) versetzt und weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in HCl (3 wt.-%; 30 ml) aufgenommen und die erhaltene Suspension mit CHCl₃ (3 × 30 ml) gewaschen. Die wässrige Phase wurde durch Zugabe von NaOH (11 M; 5 ml) alkalisch gemacht und mit CHCl₃ (4 × 30 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und am Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in CHCl₃ (20 ml) aufgenommen. Die erhaltene trübe Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt wurde bei 100 °C am Hochvakuum getrocknet. Erhalten wurde ein schwach gelblicher Feststoff (PEHO-NH₂).

Ausbeute: 336 mg (79%)

 1 H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K; Probe enthält Wasser mit br. s bei 1.72 ppm, eine unbekannte Verunreinigung mit m bei 3.65 ppm und nicht substituierte Tosylatgruppen mit Signalen bei 2.44 ppm, 7.33 ppm und 7.76 ppm): δ = 0.39-0.99 (3H, H¹), 0.99-1.57 (4H, H² und NH₂), 2.47-2.96 (2H, H⁴), 2.96-3.63 (4H, H⁵).

DS (¹H-NMR): 1.00 Mod./N₃

DM (1 H-NMR): 0.86 Mod./Wh.

 T_d (N₂): 256 °C; T_d (O₂): 254 °C; T_g (DSC): 11 °C

11.3.6 Synthese von PEHO-Imidazol (PEHO-Im)

PEHO-OTs (Charge PEHO-OTs-1) wurde mit Imidazol (20 eq) versetzt und auf 120 °C erhitzt, wodurch das Imidazol aufgeschmolzen wurde. Die Mischung wurde für 24 h bei 120 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das an der Kolbeninnenwand resublimierte Imidazol größtenteils entfernt. Das Rohprodukt wurde in CH₂Cl₂ aufgenommen, zweimal mit NaOH (2 M) und anschließend mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt, über Na₂SO₄ getrocknet und am Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Das Produkt wurde bei 100 °C am Hochvakuum getrocknet. Es wurde ein hellbrauner Feststoff erhalten (PEHO-Im). Tabelle 11.6 gibt eine Übersicht über die Einwaagen bei den in unterschiedlichen Ansatzgrößen durchgeführten Reaktionen und über die verwendeten Lösungsmittelmengen. Die Produkte sind in Tabelle 11.7 aufgeführt.

Tabelle 11.6: Einwaagen und Lösungsmittelmengen bei der Synthese von PEHO-Imidazol.

Bezeichnung	PEHO-OTs Charge	Einwaage PEHO-OTs ^a [g/mmol]	Einwaage Imidazol [g/mmol]	V(CH ₂ Cl ₂) ^b [ml]	V(NaOH) ^c [ml]	V(H ₂ O) ^c [ml]
PEHO-Im-1	PEHO-OTs-1	0.50/1.8	2.50/36.7	20	2×20	20
PEHO-Im-2	PEHO-OTs-1	3.00/10.9	15.0/220	100	2 × 100	100
PEHO-Im-3	PEHO-OTs-1	9.00/32.6	45.0/661	300	2 × 300	300

a) Die Stoffmenge gibt die Anzahl an Tosylatgruppen des PEHO-OTs an; b) Volumen an CH₂Cl₂, in dem das Rohprodukt aufgenommen wurde; c) Volumina an 2 M NaOH bzw. Wasser, die zum Waschen der organischen Phase verwendet wurden.

Tabelle 11.7: Eigenschaften von PEHO-Imidazol.

Bezeichnung	Ausbeute [g/%]	DS (¹H-NMR) [Mod./OTs]	DM (¹H-NMR) [Mod./Wh.]	M _n (VPO) [g/mol]	T _g (DSC) [°C]	$T_{d}(N_{2})$ (TGA) $[^{\circ}C]$	T _d (O ₂) (TGA) [°C]
PEHO-Im-1	0.274/84	0.93	0.88	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
PEHO-Im-2	1.71/89	0.95	0.90	n.b.	60	414	409
PEHO-Im-3	5.22/89	0.92	0.87	3300	n.b.	n.b.	n.b.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K; enthält nicht substituierte Tosylatgruppen mit Signalen bei 2.41 ppm und 7.75 ppm sowie Tosylat-Anionen mit Signalen bei 2.25 ppm und 7.69 ppm): $\delta = 0.46$ -1.04 (3H, H¹), 1.04-1.85 (2H, H²), 2.58-3.65 (4H, H⁴), 3.65-4.88 (2H, H⁵), 6.59-6.88 (1H, H⁶), 6.88-7.09 (1H, H⁷), 7.18-7.53 (1H, H⁸).

¹³C-NMR (75.4 MHz, CDCl₃, 300 K; enthält nicht substituierte Tosylatgruppen mit Signalen bei 21.5 ppm, 127.7 ppm und 130.0 ppm sowie Tosylat-Anionen mit Signalen bei 21.1 ppm, 125.7 ppm, 128.4 ppm, 138.9 ppm und 144.0 ppm): $\delta = 6.3-8.3$ (C¹), 21.8-24.8 (C²), 42.4-44.3 (C³), 47.0-49.6 (C⁵), 68.7-74.3 (C⁴), 120.2 (C⁷), 127.9-130.2 (C⁶), 138.1 (C⁸).

$$\begin{array}{c|c}
1 & 2 & 5 & N & N \\
1 & 2 & 5 & N & N \\
1 & 0 & 4 & 4 & 0 & 6
\end{array}$$

11.4 Synthese hyperverzweigter PILs auf Basis von PEHO

11.4.1 Synthese von PEHO-Alkylimidazolium-Tosylaten mit gesättigten Alkylresten (PEHO- C_n ImOTs, n=1,4,18)

Die Synthese der PEHO-basierten polyionischen Flüssigkeiten (PILs) mit gesättigten Alkylsubstituenten unterschiedlicher Kettenlänge erfolgte durch Umsetzung von tosyliertem PEHO mit *N*-Alkylimidazolen, die zugleich als Lösungsmittel dienten. Zum Einsatz kamen 1-Methyl-, 1-*n*-Butyl- sowie 1-*n*-Octadecylimidazol. PEHO-OTs (Charge PEHO-OTs-1) wurde mit dem jeweiligen Alkylimidazol versetzt und für 6-8 d bei 120 °C gerührt (siehe Tabelle 11.8). Anschließend wurden je nach Alkylrestlänge des eingesetzten Imidazolderivats unterschiedliche Verfahren zur Aufreinigung angewandt.

Im Falle der PILs mit Methyl- (PEHO-C₁ImOTs) oder Butylsubstituent (PEHO-C₄ImOTs) wurde überschüssiges Alkylimidazol zunächst unter vermindertem Druck größtenteils abdestilliert. Dann wurde das Rohprodukt in wenig MeOH (im Falle von PEHO-C₁ImOTs) bzw. CHCl₃ (im Falle von PEHO-C₄ImOTs) aufgenommen und in der 10fachen Menge an Toluol gefällt. Dieser Fällungsvorgang wurde noch zwei weitere Male wiederholt.

Die Aufreinigung des octadecylsubstituierten Polyelektrolyten (PEHO-C₁₈ImOTs) erfolgte durch Dialyse. Die feste Mischung aus Produkt und 1-*n*-Octadecylimidazol wurde in wenig MeOH aufgenommen, in Dialyseschläuche (benzoylierte Cellulose, MWCO 2000 g/mol, konditioniert für den Gebrauch in MeOH) überführt und gegen MeOH dialysiert. Das Lösungsmittel wurde während der Dialyse dreimal durch frisches MeOH ersetzt. Die erhaltene konzentrierte Lösung des Polyelektrolyten in MeOH wurde unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit.

Die aufgereinigten Polyelektrolyte wurden bei 100-120 °C am Hochvakuum getrocknet. Erhalten wurden orangebraune Feststoffe. Tabelle 11.8 gibt eine Übersicht über die durchgeführten Ansätze zur Darstellung der PEHO-Alkylimidazolium-Tosylate. Die Produkte sind in Tabelle 11.9 aufgelistet.

	РЕНО	-OTs	N-A	N-Alkylimidazol			
Bezeichnung	Charge Einwaage ^a		Alkylrest	0		t [d]	
		[g/mmol]		[ml/g/mmol]	[eq]		
PEHO-C ₁ ImOTs-1	PEHO-OTs-1	10.0/36.2	CH_3	25.0/25.9/315	8.7	7	
PEHO-C ₁ ImOTs-2	PEHO-OTs-1	10.0/36.2	CH_3	25.0/25.9/315	8.7	7	
PEHO-C ₄ ImOTs	PEHO-OTs-1	20.0/72.3	n-C ₄ H ₉	50.0/47.4/382	5.3	8	
PEHO-C ₁₈ ImOTs	PEHO-OTs-1	5.00/18.1	n-C ₁₈ H ₃₇	- /9.95/31.0	1.7	6	

Tabelle 11.8: Synthese der PEHO-Alkylimidazolium-Tosylate mit gesättigten Alkylresten.

Tabelle 11.9: Eigenschaften der PEHO-Alkylimidazolium-Tosylate mit gesättigten Alkylresten.

Bezeichnung	Ausbeute [g/%]	DS (¹H-NMR) [Mod./OTs]	DM (¹H-NMR) [Mod./Wh.]	T_{g} (DSC) $[^{\circ}C]$	T_{m} (DSC) $[^{\circ}C]$	T _d (N ₂) (TGA) [°C]	T _d (O ₂) (TGA) [°C]
PEHO-C ₁ ImOTs-1	11.6/90	0.97	0.92	26	-	n.b.	n.b.
PEHO-C ₁ ImOTs-2	11.5/90	0.95	0.90	34	-	385	n.b.
PEHO-C ₄ ImOTs	27.1/95	0.96	0.91	23	-	365	n.b.
PEHO-C ₁₈ ImOTs	7.26/72	0.87	0.83	-	42	349	341

PEHO-C₁ImOTs

¹H-NMR (300 MHz, DMSO- d_6 , 300 K): $\delta = 0.25$ -0.98 (3H, H¹), 0.99-1.74 (2H, H²), 2.15-2.40 (3H, H⁴), 2.56-3.58 (4H, H⁵), 3.60-3.98 (3H, H⁷), 3.98-5.05 (2H, H⁶), 6.91-7.20 (2H, H¹¹), 7.27-7.89 (4H, H^{8,9,12}), 8.72-9.42 (1H, H¹⁰).

¹³C-NMR (75.4 MHz, DMSO- d_6 , 300 K): δ = 6.7-8.0 (C¹), 20.7 (C⁴), 22.5-23.2 (C²), 35.8 (C⁷), 41.8-43.4 (C³), 50.4-52.4 (C⁶), 70.6-72.0 (C⁵), 122.9-124.0 (C^{8,9}), 125.4 (C¹²), 128.1 (C¹¹), 137.3-138.0 (C¹⁰), 137.8 (C¹³), 145.3 (C¹⁴).

a) Die Stoffmenge gibt die Anzahl an Tosylatgruppen des PEHO-OTs an.

PEHO-C₄ImOTs

¹H-NMR (300 MHz, DMSO- d_6 , 300 K): $\delta = 0.15$ -0.96 (6H, H^{1,7}), 0.96-1.97 (6H, H^{2,8,9}), 2.06-2.42 (3H, H⁴), 2.60-3.75 (4H, H⁵), 3.75-4.77 (4H, H^{6,10}), 6.90-7.22 (2H, H¹⁴), 7.25-8.11 (4H, H^{11,12,15}), 8.69-9.49 (1H, H¹³).

¹³C-NMR (75.4 MHz, DMSO- d_6 , 300 K): δ = 6.5-8.1 (C¹), 13.2 (C⁷), 18.7 (C⁸), 20.7 (C⁴), 22.3-23.7 (C²), 30.8-31.9 (C⁹), 41.5-43.6 (C³), 48.2-49.0 (C¹⁰), 50.1-53.3 (C⁶), 69.4-72.4 (C⁵), 121.1-124.5 (C¹¹,12), 125.4 (C¹⁵), 128.1 (C¹⁴), 136.6-137.5 (C¹³), 137.8 (C¹⁶), 145.4 (C¹⁷).

PEHO-C₁₈ImOTs

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K; enthält nicht substituierte Tosylatgruppen mit einem Signal bei 2.38 ppm): $\delta = 0.20$ -1.95 (40H, H^{1,2,7,8,9,10}), 2.15-2.35 (3H, H⁴), 2.70-3.75 (4H, H⁵), 3.75-5.20 (4H, H^{6,11}), 6.94-7.12 (2H, H¹⁵), 7.17-8.02 (4H, H^{12,13,16}), 9.10-9.95 (1H, H¹⁴).

¹³C-NMR (75.4 MHz, CDCl₃, 300 K; enthält nicht substituierte Tosylatgruppen mit Signalen bei 21.6 ppm, 127.9 ppm und 130.1 ppm): $\delta = 6.8-8.8$ (C¹), 14.0 (C⁷), 21.2 (C⁴), 22.6 (C⁸), 22.9-24.4 (C²), 26.2, 28.7-30.6, 31.9 (C^{9,10}), 41.9-44.1 (C³), 49.2-50.2 (C¹¹), 50.8-53.6 (C⁶), 69.7-73.6 (C⁵), 121.6-123.3, 123.6-124.8 (C^{12,13}), 125.8 (C¹⁶), 128.5 (C¹⁵), 137.5-138.2 (C¹⁴), 139.0 (C¹⁷), 144.1 (C¹⁸).

11.4.2 Synthese von PEHO-Alkylimidazolium-Tosylaten mit ungesättigten Alkylresten (PEHO-AllImOTs, PEHO-PaImOTs)

11.4.2.1 Synthese von PEHO-Allylimidazolium-Tosylat (PEHO-AllImOTs)

PEHO-OTs (Charge PEHO-OTs-1; 2.00 g, 7.23 mmol Tosylatgruppen) wurde mit 1-Allylimidazol (5.0 ml, 5.0 g, 46 mmol, 6.4 eq) versetzt und für 7 d bei 120 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde nicht umgesetztes 1-Allylimidazol größtenteils unter vermindertem Druck abdestilliert. Das Rohprodukt wurde in CHCl₃ (4 ml) aufgenommen und in Toluol (40 ml) gefällt. Dieser Fällungsvorgang wurde noch zwei weitere Male wiederholt. Das Produkt wurde bei 100 °C am Hochvakuum getrocknet. Erhalten wurde ein brauner Feststoff (PEHO-AllImOTs).

Ausbeute: 2.57 g (95%)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K; enthält Spuren von Toluol mit s bei 2.31 ppm, m bei 7.12 ppm und m bei 7.20 ppm, Reste von Allylimidazol mit s bei 6.99 ppm und nicht substituierte Tosylatgruppen mit einem Signal bei 2.45 ppm): δ = 0.15-0.95 (3H, H¹), 0.95-1.90 (2H, H²), 2.06-2.35 (3H, H⁴), 2.52-3.91 (4H, H⁵), 3.91-4.99 (4H, H^{6,9}), 4.99-5.53 (2H, H⁷), 5.53-6.13 (1H, H⁸), 6.93-7.10 (2H, H¹³), 7.10-8.16 (4H, H^{10,11,14}), 9.03-9.97 (1H, H¹²).

¹³C-NMR (75.4 MHz, CDCl₃, 300 K; enthält Reste von Allylimidazol mit s bei 49.4 ppm, 118.7 ppm, 119.1 ppm, 132.4 ppm und 136.8 ppm): $\delta = 6.5$ -8.7 (C¹), 21.1 (C⁴), 22.5-24.5 (C²), 41.7-44.1 (C³), 49.0-53.9 (C^{6,9}), 69.8-73.9 (C⁵), 120.8-123.0, 123.5-125.2 (C^{7,10,11}), 125.6 (C¹⁴), 128.5 (C¹³), 129.4-131.0 (C⁸), 137.2-138.2 (C¹²), 139.1 (C¹⁵), 143.9 (C¹⁶).

DS (¹H-NMR): 0.92 Mod./OTs

DM (¹H-NMR): 0.87 Mod./Wh.

11.4.2.2 Syntheseversuch von PEHO-Propargylimidazolium-Tosylat (PEHO-PaImOTs)

PEHO-OTs (Charge PEHO-OTs-1; 1.00 g, 3.62 mmol Tosylatgruppen) wurde mit 1-Propargylimidazol (2.5 ml, 2.3 g, 22 mmol, 6.0 eq) versetzt und für 6 d bei 120 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde eine schwarze, feste und unlösliche Substanz erhalten.

11.4.3 Synthese von PEHO-Methylimidazolium-Chlorid (PEHO-C₁ImCl)

Der Austausch der Tosylat-Anionen von PEHO-C₁ImOTs gegen Chlorid-Anionen erfolgte durch Dialyse in gesättigter wässriger NaCl-Lösung. Dazu stellte man konzentrierte Lösungen von PEHO-C₁ImOTs (Charge PEHO-C₁ImOTs-1) in Wasser her und überführte diese in Dialyseschläuche (benzoylierte Cellulose, MWCO 2000 g/mol, konditioniert für den Gebrauch in Wasser). Die Menge an PEHO-C₁ImOTs pro Dialyseschlauch betrug 2.5 g, das Volumen an Wasser 5 ml. Die befüllten Schläuche wurden in gesättigte wässrige NaCl-Lösung gehängt, wobei pro Dialyseschlauch 700-800 ml Salzlösung verwendet wurden. Nach 4 d Rühren bei Raumtemperatur wurde der Inhalt der Dialyseschläuche am Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene Rückstand wurde in wenig EtOH aufgenommen. Das unlösliche Salz wurde abfiltriert und das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das Produkt wurde bei 120 °C am Hochvakuum getrocknet. Erhalten wurde ein gelber Feststoff (PEHO-C₁ImCl). Tabelle 11.10 gibt eine Übersicht über die durchgeführten Anionenaustauschreaktionen und die erhaltenen Produkte.

Tabelle 11.10: Eigenschaften des mittels Dialyse in NaCl-Lösung erhaltenen PEHO-C₁ImCl.

Bezeichnung	Einwaage PEHO- C ₁ ImOTs ^a [g/mmol]	Ausbeute [g/%]	Austausch ^b (¹ H-NMR) [%]	DM (¹H-NMR) [Mod./Wh.]	T _g (DSC) [°C]	$T_{d}\left(N_{2}\right)$ $\left(TGA\right)$ $\left[^{\circ}C\right]$	T _d (O ₂) (TGA) [°C]
PEHO-C ₁ ImCl-1	2.50/6.80	1.48/87	87	0.80	19	n.b.	n.b.
PEHO-C ₁ ImCl-2	5.00/13.6	3.22/94	85	0.78	16	285	290

a) Die Stoffmenge gibt die Anzahl an Tosylat-Anionen des PEHO- C_1 ImOTs (Charge PEHO- C_1 ImOTs-1) an; b) Anteil der gegen Chlorid-Ionen ausgetauschten Tosylat-Ionen.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO- d_6 , 300 K; enthält Spuren von Wasser mit s bei 3.32 ppm und nicht ausgetauschte Tosylat-Anionen mit Signalen bei 2.27 ppm, 7.10 ppm und 7.47 ppm): $\delta = 0.20\text{-}1.03$ (3H, H¹), 1.03-1.75 (2H, H²), 2.68-3.73 (4H, H⁴), 3.73-4.09 (3H, H⁶), 4.09-5.15 (2H, H⁵), 7.51-8.47 (2H, H^{7.8}), 9.04-10.16 (1H, H⁹).

Qualitativer Nachweis der Chlorid-Anionen:

Beim Zutropfen wässriger AgNO₃-Lösung zu einer wässrigen Lösung von PEHO-C₁ImCl-1 bildete sich ein farbloser, voluminöser Niederschlag.

11.4.4 Synthese von PEHO-Methylimidazolium-Tetrachloroferrat(III) (PEHO-C₁ImFeCl₄)

Die Darstellung von PEHO-C₁ImFeCl₄ erfolgte durch Umsetzung von PEHO-C₁ImCl mit FeCl₃ (1.0 eq bezüglich der Chlorid-Anionen des Polyelektrolyten) bei Raumtemperatur. Als Lösungsmittel diente entweder eine Mischung aus Aceton und EtOH, wobei das Produkt in Lösung blieb (Variante I), oder reines EtOH, wobei das Produkt ausfiel (Variante II).

Variante I: Eine Lösung von PEHO-C₁ImCl in EtOH wurde tropfenweise mit einer Lösung von FeCl₃ in Aceton versetzt. Die Lösung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der feste Rückstand wurde in wenig Aceton gelöst und das Polymer durch Zugabe der 10fachen Menge an Toluol gefällt. Der klare, schwach gelbliche Überstand wurde abdekantiert und der Rückstand mehrfach mit Toluol gewaschen.

<u>Variante II:</u> Eine Lösung von PEHO-C₁ImCl in EtOH wurde tropfenweise mit einer Lösung von FeCl₃ in EtOH versetzt. Während des Zutropfens der FeCl₃-Lösung wurden eine Eintrübung und die Bildung eines Niederschlags beobachtet. Die Mischung wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der klare, leicht gelbliche Überstand wurde abdekantiert und der Rückstand mehrfach mit EtOH gewaschen.

Die Produkte wurden bei 70-80 °C am Hochvakuum getrocknet. Es wurden dunkelgelbe, magnetische Feststoffe erhalten (PEHO-C₁ImFeCl₄). Tabelle 11.11 fasst die Umsetzungen von PEHO-C₁ImCl mit FeCl₃ zusammen. Tabelle 11.12 gibt eine Übersicht über die erhaltenen Produkte.

Tabelle 11.11: Synthese von PEHO-C₁ImFeCl₄ durch Umsetzung von PEHO-C₁ImCl mit FeCl₃.

		РЕНО-	РЕНО-	C ₁ ImCl	FeCl ₃		
Bezeichnung	Variante	C ₁ ImCl Charge	Einwaage ^a [g/mmol]	V(EtOH) ^b [ml]	Einwaage [g/mmol]	V(LM) ^c [ml]	
PEHO-C ₁ ImFeCl ₄ -1	I	PEHO- C ₁ ImCl-1	0.100/0.349	2.0	0.056/0.345	8.0	
PEHO-C ₁ ImFeCl ₄ -2	II	PEHO- C ₁ ImCl-1	0.100/0.349	2.0	0.056/0.345	3.0	
PEHO-C ₁ ImFeCl ₄ -3	II	PEHO- C ₁ ImCl-2	2.50/8.39	50	1.36/8.38	75	

a) Die Stoffmenge gibt die Anzahl an Chlorid-Anionen des PEHO- C_1 ImCl an; b) Volumen an EtOH der PEHO- C_1 ImCl-Lösung; c) Lösungsmittelvolumen der FeCl₃-Lösung (Aceton bei Variante I, EtOH bei Variante II).

Tabelle 11.12: Eigenschaften der hyperverzweigten PILs mit magnetischen FeCl₄-Anionen.

Bezeichnung	Ausbeute ^a [g/%]	Schwingungsbanden (Raman) ^b [cm ⁻¹]	T _g (DSC) [°C]	T _d (N ₂) (TGA) [°C]	$T_d (O_2)$ (TGA) [°C]
PEHO-C ₁ ImFeCl ₄ -1	0.153/98	112, 134(sh), 333	n.b.	n.b.	n.b.
PEHO-C ₁ ImFeCl ₄ -2	0.150/96	112, 136(sh), 333	45	293	n.b.
PEHO-C ₁ ImFeCl ₄ -3	3.38/88	n.b.	40	n.b.	291

a) Prozentuale Angabe der Ausbeute unter Annahme von 100% Umsatz; b) Wellenzahlbereich von 10 cm⁻¹ bis 1000 cm⁻¹, Anregungswellenlänge 1064 nm; sh = Schulter.

11.4.5 Synthese von PEHO-Natriumbenzolsulfonat (PEHO-OPhSO₃Na)

$$+O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \\ O \end{matrix}$$

$$NaO \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \\ S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \bigcirc S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \bigcirc S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \bigcirc S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \bigcirc S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \bigcirc S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \bigcirc S \\ O \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \bigcirc S \end{matrix}$$

$$O \longrightarrow \begin{matrix} O \bigcirc$$

PEHO-OTs (Charge PEHO-OTs-1; 1.00 g, 3.62 mmol Tosylatgruppen) und 4-Hydroxybenzolsulfonsäure-Dinatriumsalz Dihydrat (1.38 g, 5.43 mmol, 1.5 eq) wurden mit DMSO (10 ml) versetzt und für 6 d bei 110 °C gerührt. Dann ließ man auf Raumtemperatur abkühlen und fällte in Aceton (150 ml). Der Rückstand wurde in Wasser (10 ml) gelöst, in einen Dialyseschlauch (benzoylierte Cellulose, MWCO 2000 g/mol, konditioniert für den Gebrauch in Wasser) überführt und gegen Wasser dialysiert. Das Lösungsmittel wurde während der Dialyse zweimal durch frisches Wasser ersetzt. Die erhaltene konzentrierte Lösung des Polyelektrolyten wurde mittels Gefriertrocknung größtenteils vom Wasser befreit. Der Rückstand wurde anschließend bei 100 °C am Hochvakuum getrocknet. Erhalten wurde ein oranger Feststoff (PEHO-OPhSO₃Na).

Ausbeute: 0.54 g (50%)

¹H-NMR (300 MHz, DMSO- d_6 , 300 K; enthält Spuren von Wasser mit s bei 3.30 ppm und nicht substituierte Tosylatgruppen mit Signalen bei 2.32 ppm, 7.38 ppm und 7.68 ppm): $\delta = 0.33-1.02$ (3H, H¹), 1.02-1.77 (2H, H²), 2.64-3.53 (4H, H⁴), 3.53-4.05 (2H, H⁵), 6.56-6.98 (2H, H⁶), 7.40-7.66 (2H, H⁷).

DS (¹H-NMR): 0.91 Mod./OTs

DM (¹H-NMR): 0.86 Mod./Wh. T_d (N₂): 258 °C; T_d (O₂): 256 °C

11.5 Synthese polyionischer Materialien unter Verwendung von PEHO-Imidazol

11.5.1 Alkylierung von PEHO-Im mit Methyltosylat (PEHO-C₁ImOTs)

PEHO-Im (Charge PEHO-Im-1; 100 mg, 0.515 mmol Imidazolgruppen) wurde in EtOH (3 ml) gelöst und mit einer Lösung von Methyl-*p*-toluolsulfonat (192 mg, 1.03 mmol, 2.0 eq) in EtOH (2 ml) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 3 h am Rückfluss erhitzt. Dann wurde die Lösung unter vermindertem Druck auf ein Volumen von ca. 1.5 ml eingeengt und das Polymer durch Zugabe von Toluol (15 ml) gefällt. Der Überstand wurde abdekantiert, der Rückstand in EtOH (2 ml) aufgenommen und in Toluol (20 ml) gefällt. Anschließend wurde das Produkt bei 120 °C am Hochvakuum getrocknet. Erhalten wurde ein gelber Feststoff (PEHO-C₁ImOTs-3).

Ausbeute: 137 mg (73%)

¹H-NMR (300 MHz, DMSO- d_6 , 300 K; enthält Spuren von Toluol mit s bei 2.29 ppm, m bei 7.15 ppm und m bei 7.24 ppm): $\delta = 0.37$ -0.94 (3H, H¹), 0.94-1.75 (2H, H²), 2.13-2.33 (3H, H⁴), 2.64-3.59 (4H, H⁵), 3.59-4.04 (3H, H⁷), 4.04-4.87 (2H, H⁶), 6.98-7.13 (2H, H¹¹), 7.28-7.90 (4H, H^{8,9,12}), 8.56-9.30 (1H, H¹⁰).

DA (¹H-NMR): 0.91 Mod./Im
DM (¹H-NMR): 0.80 Mod./Wh.

 T_g (DSC): 44 °C

11.5.2 Synthese von PEHO-Imidazolium-Tosylat (PEHO-HImOTs)

PEHO-Im (Charge PEHO-Im-1; 52 mg, 0.27 mmol Imidazolgruppen) und *p*-Toluol-sulfonsäure Monohydrat (51 mg, 0.27 mmol, 1.00 eq) wurden vorgelegt und mit Wasser (2.5 ml) versetzt. Die erhaltene Lösung wurde für 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Wasser mittels Gefriertrocknung entfernt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten (PEHO-HImOTs).

Ausbeute: 96 mg (98%)

¹H-NMR (300 MHz, D₂O, 300 K): δ = 0.49-1.03 (3H, H¹), 1.03-1.97 (2H, H²), 2.15-2.46 (3H, H⁴), 2.69-3.69 (4H, H⁵), 3.69-4.62 (2H, H⁶), 7.10-8.06 (6H, H^{7,8,10,11}), 8.17-9.12 (1H, H⁹).

Protonierung (¹H-NMR): 1.00 Mod./Im

DM (¹H-NMR): 0.88 Mod./Wh.

 T_{d} (N2): 347 °C; T_{d} (O2): 326 °C; T_{g} (DSC): 16 °C

11.5.3 Synthese von PEHO-Propargylimidazolium-Bromid (PEHO-PaImBr)

PEHO-PaImBr-1: PEHO-Im (Charge PEHO-Im-2; 100 mg, 0.533 mmol Imidazolgruppen) wurde in EtOH (5 ml) gelöst und mit 1-Propargylbromid (80 wt.-% in Toluol; 0.12 ml, 0.13 g, 1.1 mmol, 2.1 eq) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 5 h am Rückfluss erhitzt. Dann wurde die Lösung unter vermindertem Druck auf ein Volumen von ca. 3 ml eingeengt und das Polymer durch Zugabe von Toluol (15 ml) gefällt. Der Überstand wurde abdekantiert, der Rückstand in MeOH (2.5 ml) aufgenommen und in Toluol (25 ml) gefällt. Anschließend wurde das Produkt bei 60 °C am Hochvakuum getrocknet. Erhalten wurde ein gelblicher, löslicher Feststoff (PEHO-PaImBr-1).

Die Charakterisierung mittels ¹H-NMR-Spektroskopie zeigte, dass das Produkt noch Spuren von Toluol und MeOH enthielt. Um diese zu entfernen, wurde PEHO-PaImBr-1 bei 120 °C am Hochvakuum getrocknet. Der resultierende gelbe Feststoff erwies sich als komplett unlöslich.

PEHO-PaImBr-2: PEHO-Im (Charge PEHO-Im-2; 100 mg, 0.533 mmol Imidazolgruppen) wurde in EtOH (5 ml) gelöst und mit 1-Propargylbromid (80 wt.-% in Toluol; 0.20 ml, 0.22 g, 1.9 mmol, 3.5 eq) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 5 h am Rückfluss erhitzt. Dann wurde die Lösung unter vermindertem Druck auf ein Volumen von ca. 3 ml eingeengt und das Polymer durch Zugabe von Cyclohexan (20 ml) gefällt. Anschließend wurde das Produkt bei 60 °C am Hochvakuum getrocknet. Erhalten wurde ein gelblicher, löslicher Feststoff (PEHO-PaImBr-2).

Die Ergebnisse der beiden Alkylierungsreaktionen von PEHO-Imidazol mit Propargylbromid sind in Tabelle 11.13 zusammengefasst. Die Angaben zu PEHO-PaImBr-1 beziehen sich auf das lösliche Produkt vor dem Trocknen bei 120 °C.

Tabelle 11.13: Alkylierungsreaktionen von PEHO-Im mit Propargylbromid.

Bezeichnung	Einwaage PEHO-Im ^a [mg/mmol]	Einwaage Propargylbromid [g/mmol/eq]	Ausbeute [mg/%]	DA (¹H-NMR) [Mod./Im]	DM (¹H-NMR) [Mod./Wh.]
PEHO-PaImBr-1	100/0.533	0.13/1.1/2.1	68/48 ^b	0.68^{b}	0.61 ^b
PEHO-PaImBr-2	100/0.533	0.22/1.9/3.5	149/97	0.86	0.77

a) Die Stoffmenge gibt die Anzahl der Imidazolgruppen des PEHO-Im (Charge PEHO-Im-2) an; b) bestimmt vor dem Trocknen bei 120 °C am Hochvakuum.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO- d_6 , 300 K; enthält Reste von EtOH mit t bei 1.04 ppm und q bei 3.43 ppm, Reste von Cyclohexan mit s bei 1.39 ppm und Tosylat-Anionen mit Signalen bei 2.27 ppm, 7.10 ppm und 7.48 ppm): $\delta = 0.40$ -0.97 (3H, H¹), 0.97-1.86 (2H, H²), 2.61-3.76 (4H, H⁴), 3.76-3.98 (1H, H⁶), 3.98-5.02 (2H, H⁵), 5.03-5.87 (2H, H⁸), 7.50-8.31 (2H, H^{9,10}), 8.73-9.69 (1H, H¹¹).

Qualitativer Nachweis der Bromid-Anionen:

Beim Zutropfen wässriger AgNO₃-Lösung zu einer wässrigen Lösung von PEHO-PaImBr-2 wurde eine Eintrübung der zuvor klaren Lösung beobachtet.

11.5.4 Synthese polyionischer Netzwerke

Die Herstellung der kovalenten polyionischen Netzwerke durch Umsetzung von PEHO-Im mit difunktionellen Alkylierungsmitteln wurde in Schnappdeckelgläschen im Lösungsmittel EtOH durchgeführt. Als difunktionelle Alkylierungsmittel kamen 1,6-Dibromhexan und ein α,ω -ditosyliertes Polyethylenglykol (Aldrich; $M_n=1300$ g/mol) zum Einsatz. Die Netzwerkbildung erfolgte während des langsamen Verdampfens des Lösungsmittels.

PEHO-Im wurde zunächst in EtOH gelöst. Dann wurde entweder 1,6-Dibromhexan oder eine ethanolische Lösung von α , ω -Polyethylenglykol-Ditosylat zugegeben. Die erhaltene Lösung wurde kurz geschüttelt und für mindestens 24 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Dann wurde der Deckel entfernt und das Lösungsmittel entweder bei Raumtemperatur oder aber im Ofen bei 70 °C verdampfen gelassen. Im Falle der bei 70 °C hergestellten Netzwerke wurden letzte Lösungsmittelreste durch weiteres Trocknen bei 60 °C im Vakuumtrockenschrank entfernt. Erhalten wurden schwach gelbliche, unlösliche Feststoffe.

Zusätzlich wurde unter identischen Bedingungen ein Referenzversuch durchgeführt, bei dem anstelle eines difunktionellen Alkylierungsmittels das monofunktionelle Ethyltosylat eingesetzt wurde. Dabei wurde ein lösliches Produkt erhalten (PEHO-C₂ImOTs_{0.50}), welches mittels ¹H-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden konnte.

Tabelle 11.14 gibt eine Übersicht über die Einwaagen bei den Netzwerksynthesen und die Temperatur beim Verdampfen des Lösungsmittels. Die verwendeten Lösungsmittelmengen, Reaktionszeiten und Ausbeuten sind in Tabelle 11.15 angegeben. Der Probencode der PIL-Netzwerke enthält die Information über das eingesetzte difunktionelle Alkylierungsmittel ("Hex" im Falle von 1,6-Dibromhexan, "PEG" im Falle von α , ω -Polyethylenglykol-Ditosylat) sowie als tiefgestellten Index das Stoffmengenverhältnis von Abgangsgruppen des Alkylierungsmittels zu den Imidazolgruppen des PEHO-Im. Die bei Raumtemperatur hergestellten Netzwerke sind zudem mit dem Index "RT" gekennzeichnet.

Tabelle 11.14: Einwaagen und Temperatur bei den Netzwerksynthesen.

Bezeichnung	Alkylierungs- mittel	T ^a [°C]	Einwaage PEHO-Im ^{b,c} [mg/µmol]	Einwaage Alkylierungsmittel [mg/µmol/eq]	X:Im ^d
PIL-Hex _{0.25} ^{RT}	Br(CH ₂) ₆ Br	25	50/270	8.1/33/0.12	0.25
$PIL\text{-}PEG_{0.25}^{RT}$	TsO(PEG)OTs	25	100/506	82/63/0.12	0.25
$PIL\text{-}PEG_{0.50}^{RT}$	TsO(PEG)OTs	25	100/506	161/124/0.25	0.5
PIL-PEG _{0.25}	TsO(PEG)OTs	70	100/506	82/63/0.12	0.25
PIL-PEG _{0.50} -1	TsO(PEG)OTs	70	100/506	162/125/0.25	0.5
PIL-PEG _{0.50} -2	TsO(PEG)OTs	70	100/506	164/126/0.25	0.5
PIL-PEG _{0.75}	TsO(PEG)OTs	70	100/506	247/190/0.38	0.75
PIL-PEG _{1.00}	TsO(PEG)OTs	70	100/506	329/253/0.50	1
PEHO-C ₂ ImOTs _{0.50}	EtOTs	25	100/506	51/250/0.50	0.5

a) Temperatur während des Verdampfens des Lösungsmittels; b) zur Darstellung von PIL-Hex_{0.25}^{RT} wurde die Charge PEHO-Im-2, in allen anderen Fällen die Charge PEHO-Im-3 verwendet; c) die Stoffmenge gibt die Anzahl an Imidazolgruppen des PEHO-Im an; d) Stoffmengenverhältnis von Abgangsgruppen zu Imidazolgruppen.

Tabelle 11.15: Lösungsmittelmengen, Reaktionszeiten und Ausbeuten bei den Netzwerksynthesen.

Bezeichnung	V(EtOH) PEHO-Im ^a [ml]	V(EtOH) Alkylierungsmittel ^b [ml]	t ₁ ° [d]	t2 ^d [d]	Ausbeute [mg/%]
PIL-Hex _{0.25} ^{RT}	0.3	-	5	2	55/95
$PIL\text{-}PEG_{0.25}^{RT}$	0.5	0.5	1	7	185/102
$PIL\text{-}PEG_{0.50}^{RT}$	0.5	0.5	1	7	261/100
PIL-PEG _{0.25}	0.5	0.5	1	0.5	169/93
PIL-PEG _{0.50} -1	0.5	0.5	2	0.25	233/89
PIL-PEG _{0.50} -2	0.5	0.5	1	0.5	250/95
PIL-PEG _{0.75}	0.5	0.5	1	0.5	333/96
PIL-PEG _{1.00}	0.5	0.5	1	0.5	414/97
PEHO-C ₂ ImOTs _{0.50}	0.5	0.5	1	5	164/109

a) Volumen an EtOH der PEHO-Im-Lösung; b) Volumen an EtOH der Lösung des Alkylierungsmittels; c) Dauer des Stehenlassens des geschlossenen Schnappdeckelgläschens; d) Dauer des Verdampfenlassens des Lösungsmittels.

Das mit 1,6-Dibromhexan erhaltene Produkt (PIL-Hex $_{0.25}^{RT}$) war spröde und zeigte keine Quellung. Die mit α , ω -Polyethylenglykol-Ditosylat erhaltenen Netzwerke (PIL-PEG-Netzwerke) waren elastisch, konnten in der Regel als ein Körper aus dem Reaktionsgefäß entnommen werden und quollen in Wasser stark an. Bei den bei 70 °C hergestellten PIL-PEG-Netzwerken wurde die Quellung in Wasser quantifiziert. Dazu wurden Stückchen der Netzwerke (m = 30-40 mg) bei Raumtemperatur in 3 ml Wasser eingelegt. Nach 48 h wurden die Stückchen mit Filterpapier abgetrocknet und ausgewogen. Im Falle von PIL-PEG $_{0.50}$ -1 wurde zusätzlich die Quellung in Toluol und der IL 1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetat untersucht (siehe Tabelle 11.16) und eine Quellungskinetik in Wasser aufgenommen.

	Tabelle 11.16:	Eigenschaften	der bei 70	°C hergestellten	PIL-PEG-Netzwerke.
--	-----------------------	---------------	------------	------------------	--------------------

Bezeichnung	$\begin{array}{c}Q(H_2O)^a\\ [\%]\end{array}$	Q(Toluol) ^b [%]	Q(IL) ^c [%]	T_{g} (DSC) $[^{\circ}C]$	$T_d (N_2)$ (TGA) [°C]
PIL-PEG _{0.25}	165	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
PIL-PEG _{0.50} -1	186	21	25	-26	382
PIL-PEG _{0.50} -2	159	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
PIL-PEG _{0.75}	150	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
PIL-PEG _{1.00}	_ d	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

a) Quellungsgrad nach 48 h in Wasser; b) Quellungsgrad nach 48 h in Toluol; c) Quellungsgrad nach 120 h in 1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetat; d) das Stückchen zerbröckelte beim Quellen und konnte nicht zuverlässig ausgewogen werden.

PEHO-C₂ImOTs_{0.50}

¹H-NMR (300 MHz, DMSO- d_6 , 300 K; enthält Reste von EtOH mit t bei 1.05 ppm und q bei 3.43 ppm sowie Wasser mit br. s bei 3.39 ppm): $\delta = 0.48$ -0.96 (6H, H¹), 0.96-1.80 (7H, H^{2,8}), 2.14-2.35 (3H, H⁴), 2.67-3.72 (8H, H⁵), 3.72-4.08 (2H, H⁶), 4.08-4.71 (4H, H^{7,9}), 6.73-7.23 (4H, H^{10,11,16}), 7.23-7.99 (5H, H^{12,13,14,17}), 8.71-9.47 (1H, H¹⁵).

11.6 Phasentransferexperimente, Dispergierversuche und Herstellung von PIL-Polyolefin-Blends

11.6.1 Phasentransfer von E133 durch PEHO-C₁₈ImOTs (E133/PIL_{Transfer})

Eine Lösung von PEHO-C₁₈ImOTs in CHCl₃ (1.4 mg/ml; 3 ml) wurde mit einer wässrigen Lösung des Farbstoffs E133 (0.3 mg/ml; 3 ml) überschichtet. Dann wurde kurz geschüttelt. Nach abgeschlossener Phasenseparation wurden eine intensiv blau gefärbte organische Phase und eine farblose wässrige Phase erhalten (E133/PIL_{Transfer}).

Zum Vergleich wurde ein analoger Versuch ohne PIL durchgeführt, wobei anstatt der Lösung von PEHO-C₁₈ImOTs in CHCl₃ reines CHCl₃ verwendet wurde. Nach Schütteln und Phasenseparation wurde keine Veränderung hinsichtlich des Zustands vor dem Schütteln beobachtet, die organische Phase blieb farblos und die wässrige Phase intensiv blau gefärbt.

11.6.2 Phasentransfer von Magnetit-Nanopartikeln (Fe₃O₄-NPs) durch PEHO-C₁₈ImOTs (Fe₃O₄/PIL_{Transfer})

Die Synthese der Fe_3O_4 -NPs erfolgte in Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[262] mittels alkalischer Fällung von Eisen(II)- und Eisen(III)chlorid, wobei aber wässrige NaOH anstelle von wässriger Ammoniak-Lösung verwendet wurde. Zunächst stellte man eine Lösung von $FeCl_2\cdot 4H_2O$ (0.50 g, 2.5 mmol) und $FeCl_3\cdot 6H_2O$ (1.36 g, 5.03 mmol) in H_2O (10 ml) her. Dann wurde diese Lösung unter Rühren zu 90 °C heißer wässriger NaOH (1 M; 40 ml) gegeben, wobei eine augenblickliche Schwarzfärbung beobachtet wurde. Die Lösung wurde für 75 min bei 90 °C rühren gelassen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Fe_3O_4 -NPs mit Hilfe eines Magneten am Boden des Reaktionskolbens gesammelt und der klare Überstand abdekantiert. Der schwarze Feststoff wurde mit Wasser (2 × 50 ml) gewaschen und anschließend unter Rühren in Wasser (50 ml) redispergiert, wodurch das wässrige Fe_3O_4 -Kolloid in Form einer schwarzen, wenig stabilen Dispersion erhalten wurde.

Zum Phasentransfer wurden 10 ml des wässrigen Fe_3O_4 -Kolloids sofort nach dessen Herstellung mit einer Lösung von PEHO- C_{18} ImOTs (100 mg) in Toluol (10 ml) versetzt. Dann wurde für 30 min durch kräftiges Rühren bei Raumtemperatur durchmischt und anschließend stehen gelassen, bis die Phasenseparation abgeschlossen war. Erhalten wurden eine schwarze organische Phase und eine nur wenig dunkel gefärbte wässrige Phase. Die organische Phase wurde durch Abpipettieren isoliert. Sie wurde als stabile, magnetische Dispersion erhalten ($Fe_3O_4/PIL_{Transfer}$).

Zum Vergleich wurde ein analoger Versuch ohne PIL durchgeführt, wobei anstatt der Lösung von PEHO-C₁₈ImOTs in Toluol reines Toluol verwendet wurde. Nach der Phasenseparation wurde keine Veränderung hinsichtlich des Zustands vor dem Durchmischen beobachtet, man erhielt eine farblose organische Phase und eine schwarze wässrige Phase.

11.6.3 Phasentransfer von funktionalisiertem Graphen (FG) durch PEHO- C_{18} ImOTs (FG/PIL $_{Transfer}$)

Für das Phasentransferexperiment von FG durch PEHO-C₁₈ImOTs wurde eine wässrige alkalische FG-Dispersion verwendet, die von *Folke Tölle* zur Verfügung gestellt wurde (0.25 mg/ml, pH 10). Diese Dispersion war durch Hochdruckhomogenisierung von bei 400 °C reduziertem FG hergestellt worden.

Die wässrige FG-Dispersion (2 ml) wurde mit einer Lösung von PEHO-C₁₈ImOTs (5.0 mg) in Toluol (2 ml) überschichtet. Dann wurde für 45 min mit Ultraschall (Ultraschallbad Sonorex, Bandelin) behandelt. Nach abgeschlossener Phasenseparation wurden eine stabile, schwarze Toluol-Phase und eine gräuliche wässrige Phase erhalten (FG/PIL_{Transfer}).

Im in analoger Weise unter Verwendung von reinem Toluol anstelle der Lösung von PEHO-C₁₈ImOTs in Toluol durchgeführten Referenzversuch wurde nach der Phasenseparation keine Veränderung hinsichtlich des Zustands vor der Ultraschallbehandlung beobachtet. Man erhielt eine farblose organische Phase und eine schwarze wässrige Phase.

11.6.4 Dispergierung von FG in Toluol durch PEHO-C₁₈ImOTs (FG/PIL_{Disp.})

Für die Dispergierversuche von FG in Toluol durch PEHO-C₁₈ImOTs wurde eine Dispersion von FG in Toluol verwendet, die von *Folke Tölle* zur Verfügung gestellt wurde (0.25 mg/ml). Diese Dispersion war durch Hochdruckhomogenisierung von bei 1000 °C reduziertem FG hergestellt worden. Dabei handelte es sich um keine stabile Dispersion, sondern um einen Bodensatz von FG und einen klaren Überstand von Toluol. Das FG ließ sich aber durch Schütteln für wenige Minuten redispergieren, was die Entnahme eines definierten Volumens der Dispersion ermöglichte.

Unterschiedliche Mengen an PEHO-C₁₈ImOTs wurden mit je 1.5 ml der FG-Dispersion versetzt (siehe Tabelle 11.17). Dann wurden die Dispersionen für 1 min mit Ultraschall (Ultraschallbad Sonorex, Bandelin) behandelt und anschließend stehen gelassen. Zusätzlich wurde ein Referenzversuch ohne PEHO-C₁₈ImOTs durchgeführt. Während sich das FG im Referenzversuch rasch absetzte, wurde in Gegenwart der PIL eine deutlich langsamere Sedimentation des FG beobachtet. Nach 1 h hatte sich das FG im Referenzversuch komplett abgesetzt, während bei den PIL-haltigen FG-Dispersionen noch keine Sedimentation beobachtet wurde. Nach spätestens 24 h hatte sich das FG auch in den PIL-haltigen FG-Dispersionen abgesetzt.

Tabelle 11.17: Dispergierung von FG-Nanoplättchen in Toluol durch PEHO-C₁₈ImOTs (FG/PIL_{Disp.}).

V(FG-Dispersion) [ml]	Einwaage FG ^a [mg]	Einwaage PEHO-C ₁₈ ImOTs [mg]	Massenverhältnis PIL:FG
1.5	0.375	-	0
1.5	0.375	0.38	1:1
1.5	0.375	0.76	2:1
1.5	0.375	1.87	5:1
1.5	0.375	3.77	10:1
1.5	0.375	7.53	20:1
1.5	0.375	18.70	50:1

a) Berechnet anhand von Volumen und Konzentration (0.25 mg/ml) der FG-Dispersion.

11.6.5 Herstellung von PIL-Polyolefin-Blends

Die Herstellung der PIL-Polyolefin-Blends erfolgte an einem Doppelschnecken-Mikrocompounder (DSM Xplore, 5 ml). Als Polyolfine kamen isotaktisches Polypropylen (PP; Moplen HP522H) und ein Ethen-1-Octen Copolymer (TPE; Engage 8400, 40 wt.-% 1-Octen), bei dem es sich um ein thermoplastisches Elastomer handelt, zum Einsatz. Als hyperverzweigte PILs wurden PEHO-C₁₈ImOTs sowie PEHO-C₄ImOTs verwendet. Die Gesamteinwaage an polyionischem Additiv und Polyolefin betrug je Compound 2.8 g.

Der gemörserte Polyelektrolyt und das gemahlene Polyolefin wurden bei Raumtemperatur vorgemischt. Anschließend wurde für 3 min bei 150 rpm unter N_2 schmelzcompoundiert. Die Verarbeitungstemperatur betrug im Falle der PIL-PP-Blends 200 °C, im Falle der Blends aus PEHO- C_{18} ImOTs und dem TPE 100 °C. Anschließend wurden mittels Mikrospritzguss unter Verwendung einer DSM Xplore 5.5 ml Mikrospritzgussmaschine Zug-Dehnungs-Prüfkörper (ISO 527 Typ 5A) oder DMA-Prüfkörper ($50 \times 5 \times 2$ mm) angefertigt. Pro Blend wurden mehrere Prüfkörper hergestellt. Zum Vergleich wurden außerdem die reinen Polyolefine ohne Additiv verarbeitet. Tabelle 11.18 gibt eine Übersicht über die hergestellten PIL-PP-Blends. Die PIL-TPE-Blends sind in Tabelle 11.19 aufgeführt.

Tabelle 11.18: Einwaagen bei der Herstellung der PIL-PP-Blends.^a

Bezeichnung ^b	Einwaage PEHO-C ₁₈ ImOTs [mg]	Einwaage PEHO-C ₄ ImOTs [mg]	Einwaage PP [g]	PIL-Anteil [wt%]
PP	-	-	2.800	-
PP/PEHO-C ₁₈ ImOTs-0.25	7	-	2.793	0.25
PP/PEHO-C ₁₈ ImOTs-0.5	14	-	2.786	0.50
PP/PEHO-C ₁₈ ImOTs-1.0	28	-	2.772	1.0
PP/PEHO-C ₁₈ ImOTs-2.0	56	-	2.744	2.0
PP/PEHO-C ₄ ImOTs-0.25	-	7	2.793	0.25
PP/PEHO-C ₄ ImOTs-0.5	-	14	2.786	0.50
PP/PEHO-C ₄ ImOTs-1.0	-	28	2.772	1.0
PP/PEHO-C ₄ ImOTs-2.0	-	56	2.744	2.0

a) Mikrocompounder: 200 °C, 150 rpm, 3 min, N_2 ; Mikrospritzguss: T_{melt} = 200 °C, T_{mold} = 60 °C, 9 bar, 11 s; b) die Zahl am Ende der Probenbezeichnung gibt den Gewichtsanteil der PIL in Prozent an.

Tabelle 11.19: Einwaagen bei der Herstellung der PIL-TPE-Blends. a

Bezeichnung ^b	Einwaage PEHO-C ₁₈ ImOTs [mg]	Einwaage TPE [g]	PIL-Anteil [wt%]
TPE	-	2.800	-
TPE/PEHO-C ₁₈ ImOTs-0.25	7	2.793	0.25
TPE/PEHO-C ₁₈ ImOTs-0.5	14	2.786	0.50
TPE/PEHO-C ₁₈ ImOTs-1.0	28	2.772	1.0
TPE/PEHO-C ₁₈ ImOTs-2.0	56	2.744	2.0

a) Mikrocompounder: 100 °C, 150 rpm, 3 min, N_2 ; Mikrospritzguss: $T_{melt} = 100$ °C, $T_{mold} = 30$ °C, 9 bar, 11 s; b) die Zahl am Ende der Probenbezeichnung gibt den Gewichtsanteil der PIL in Prozent an.

11.6.6 Herstellung von PIL-Polyolefin-Farbstoff-Blends

11.6.6.1 Beladung hyperverzweigter PILs mit hydrophilen Farbstoffen

Zur Dispergierung der hydrophilen Farbstoffe E133 und Methylrot Natriumsalz (MeRot) in unpolaren Polyolefinen durch PEHO-C₁₈ImOTs wurde die PIL zunächst mit dem Farbstoff beladen. Die Beladung der PIL erfolgte durch Versetzen von PEHO-C₁₈ImOTs und Farbstoff mit einer Mischung aus CHCl₃ und MeOH (1:1) und Schütteln über Nacht. Anschließend wurde die Lösung am Vakuum vom Lösungsmittel befreit und die mit dem Farbstoff beladene PIL bei 80 °C am Hochvakuum getrocknet. Zur Beladung der PIL PEHO-C₄ImOTs und der niedermolekularen IL 1-Methyl-3-octadecylimidazolium Tosylat (C₁C₁₈ImOTs) mit E133 wurde analog vorgegangen. Die Einwaagen an Farbstoff und PIL bzw. IL sowie die verwendeten Lösungsmittelmengen sind in Tabelle 11.20 angegeben.

Tabelle 11.20: Beladung von PEHO-C₁₈ImOTs, PEHO-C₄ImOTs und C₁C₁₈ImOTs mit Farbstoffen.

Bezeichnung ^a	PIL bzw. IL	Farbstoff	Einwaage PIL bzw. IL [mg]	Einwaage Farbstoff [mg]	V (LM) ^b [ml]
PEHO-C ₁₈ ImOTs/E133(7:1)	PEHO-C ₁₈ ImOTs	E133	70	10	8
PEHO-C ₁₈ ImOTs/E133(14:3)-1	PEHO-C ₁₈ ImOTs	E133	140	30	8
PEHO-C ₁₈ ImOTs/E133(14:3)-2	PEHO-C ₁₈ ImOTs	E133	70	15	4
PEHO-C ₄ ImOTs/E133(14:3)	PEHO-C ₄ ImOTs	E133	140	30	8
C ₁ C ₁₈ ImOTs/E133(14:3)	$C_1C_{18}ImOTs$	E133	140	30	8
PEHO-C ₁₈ ImOTs/MeRot(7:1)	PEHO-C ₁₈ ImOTs	MeRot	70	10	4

a) Die Zahlen in der Klammer geben das Massenverhältnis von PIL bzw. IL und Farbstoff an; b) Gesamtvolumen an verwendetem $CHCl_3$ und MeOH.

11.6.6.2 PIL-vermittelte Farbstoffdispergierung in unpolaren Polyolefinen

Die Herstellung der PIL-Polyolefin-Farbstoff-Blends erfolgte mittels Schmelzcompoundieren in exakt gleicher Weise wie die Herstellung der PIL-Polyolefin-Blends ohne Farbstoff (siehe Abschnitt 11.6.5), wobei anstelle der reinen PILs die mit den Farbstoffen beladenen PILs verwendet wurden (siehe Tabelle 11.20). Als Polyolefine kamen isotaktisches Polypropylen (PP; Moplen HP522H) und das Ethen-1-Octen Copolymer (TPE; Engage 8400) zum Einsatz. Zum Vergleich wurden die Farbstoffe ohne PIL in die Polyolefine eingearbeitet. Außerdem wurde die Mischung aus E133 und C₁C₁₈ImOTs zusammen mit PP schmelzcompoundiert. Einwaagen und Zusammensetzungen der Blends sind in den folgenden Tabellen aufgeführt.

Tabelle 11.21: Einwaagen bei der Herstellung der PIL-PP-Farbstoff-Blends.^a

Bezeichnung ^b	(P)IL/Farbstoff bzw. Farbstoff	Einwaage (P)IL/Farbstoff bzw. Farbstoff [mg]	Einwaage PP [g]
PP/PEHO-C ₁₈ ImOTs/E133-0.04	PEHO-C ₁₈ ImOTs/E133(7:1)	8	2.792
PP/PEHO-C ₁₈ ImOTs/E133-0.11	PEHO-C ₁₈ ImOTs/E133(14:3)-1	17	2.783
PP/PEHO-C ₄ ImOTs/E133-0.11	PEHO-C ₄ ImOTs/E133(14:3)	17	2.783
PP/C ₁ C ₁₈ ImOTs/E133-0.11	C ₁ C ₁₈ ImOTs/E133(14:3)	17	2.783
PP/E133-0.11	E133	3	2.797

a) Mikrocompounder: 200 °C, 150 rpm, 3 min, N_2 ; Mikrospritzguss: $T_{melt} = 200$ °C, $T_{mold} = 60$ °C, 9 bar, 11 s; b) die Zahl am Ende der Probenbezeichnung gibt den Farbstoffgehalt des Blends in Gewichtsprozent an.

Tabelle 11.22: Einwaagen bei der Herstellung der PIL-TPE-Farbstoff-Blends.^a

Bezeichnung ^b	PIL/Farbstoff bzw. Farbstoff	Einwaage PIL/Farbstoff bzw. Farbstoff [mg]	Einwaage TPE [g]
TPE/PEHO-C ₁₈ ImOTs/E133-0.11	PEHO-C ₁₈ ImOTs/E133(14:3)-2	17	2.783
TPE/E133-0.11	E133	3	2.797
TPE/PEHO-C ₁₈ ImOTs/MeRot-0.04	PEHO-C ₁₈ ImOTs/MeRot(7:1)	8	2.792
TPE/MeRot-0.04	MeRot	1	2.799

a) Mikrocompounder: 100 °C, 150 rpm, 3 min, N_2 ; Mikrospritzguss: $T_{melt} = 100$ °C, $T_{mold} = 30$ °C, 9 bar, 11 s; b) die Zahl am Ende der Probenbezeichnung gibt den Farbstoffgehalt des Blends in Gewichtsprozent an.

Tabelle 11.23: Zusammensetzung der PIL-PP-Farbstoff-Blends.

Bezeichnung ^a	(P)IL	Farbstoff	(P)IL-Anteil [wt%]	Farbstoff-Gehalt [wt%]
PP/PEHO-C ₁₈ ImOTs/E133-0.04	PEHO-C ₁₈ ImOTs	E133	0.25	0.04
PP/PEHO-C ₁₈ ImOTs/E133-0.11	PEHO-C ₁₈ ImOTs	E133	0.50	0.11
PP/PEHO-C ₄ ImOTs/E133-0.11	PEHO-C ₄ ImOTs	E133	0.50	0.11
PP/C ₁ C ₁₈ ImOTs/E133-0.11	$C_1C_{18}ImOTs$	E133	0.50	0.11
PP/E133-0.11	-	E133	-	0.11

a) Die Zahl am Ende der Probenbezeichnung gibt den Farbstoffgehalt des Blends in Gewichtsprozent an.

 Tabelle 11.24: Zusammensetzung der PIL-TPE-Farbstoff-Blends.

Bezeichnung ^a	PIL	Farbstoff	PIL-Anteil [wt%]	Farbstoff-Gehalt [wt%]
TPE/PEHO-C ₁₈ ImOTs/E133-0.11	PEHO-C ₁₈ ImOTs	E133	0.50	0.11
TPE/E133-0.11	-	E133	-	0.11
TPE/PEHO-C ₁₈ ImOTs/MeRot-0.04	PEHO-C ₁₈ ImOTs	MeRot	0.25	0.04
TPE/MeRot-0.04	-	MeRot	-	0.04

a) Die Zahl am Ende der Probenbezeichnung gibt den Farbstoffgehalt des Blends in Gewichtsprozent an.

11.6.7 PIL-vermittelte Dispergierung von FG in Polystyrol

Die Herstellung der FG-PS-Nanokomposite unter Verwendung von PEHO- C_{18} ImOTs als Dispergiermittel erfolgte mittels Lösungsblendverfahren. Die Versuche wurden gemeinsam mit *Fabian Beckert* durchgeführt. Bei dem verwendeten Polystyrol (PS) handelte es sich um das PS 158 K (BASF; $M_w = 2.6 \cdot 10^5$ g/mol, $M_w/M_n = 2.5$). Das verwendete FG war durch thermische Reduktion von Graphitoxid bei 750 °C erhalten worden und wurde als Dispersion in Toluol (1 mg/ml) eingesetzt, welche von *Fabian Beckert* zur Verfügung gestellt wurde. Zur Herstellung dieser Dispersion war das FG zunächst mittels Hochdruckhomogenisierung in Aceton dispergiert worden, dann erfolgte ein Austausch des Lösungsmittels durch Zugabe des gleichen Volumens an Toluol und Abdestillieren des Acetons.

Zur Herstellung der FG-PS-Nanokomposite versetzte man die toluolische FG-Dispersion mit Lösungen von PEHO- C_{18} ImOTs in Toluol (2 ml). Dann wurden die PIL-stabilisierten FG-Dispersionen zu Lösungen von PS (2 g) in Toluol (50 ml) gegeben, wobei das Verhältnis von FG zu PS variiert wurde. Die Mischungen wurden mit Ultraschall (Ultraschall-Lanze Sonoplus UW 2200, Bandelin; 40% Leistung, 2×5 min) behandelt und anschließend für 15 h unter Rückfluss gerührt. Dann wurde in MeOH gefällt. Die Komposite wurden für 2 d bei 60 °C im Vakuum getrocknet und mittels Schmelzpressen (Collin Presse 200 P; 19 min, 175 °C) zu Prüfkörpern ($15 \times 2 \times 5$ mm) verarbeitet. Tabelle 11.25 gibt eine Übersicht über die hergestellten FG-PS-Komposite sowie die in vergleichbarer Weise ohne Zugabe von PEHO- C_{18} ImOTs durchgeführten Referenzversuche.

Tabelle 11.25: Herstellung von FG-PS-Kompositen unter Verwendung von PEHO-C₁₈ImOTs.

Bezeichnung ^a	Einwaage FG [mg]	Einwaage PIL [mg]	Einwaage PS [g]	FG-Anteil ^b [wt%]	PIL-Anteil ^b [wt%]
PS/FG/PIL-1.0	20	20	2	1.0	1.0
PS/FG/PIL-2.5	50	50	2	2.5	2.5
PS/FG/PIL-5.0	100	100	2	5.0	5.0
PS/FG-1.0	100	-	10	1.0	-
PS/FG-2.5	250	-	10	2.5	-
PS/FG-5.0	500	-	10	5.0	-

a) Die Zahl am Ende der Probenbezeichnung gibt die Masse an FG bezüglich PS in Gewichtsprozent an; b) Masse an FG bzw. PEHO- C_{18} ImOTs bezüglich PS.

11.7 Kovalente Funktionalisierung von FG mit hyperverzweigten PILs

Als Ausgangsmaterial zur kovalenten Funktionalisierung von FG-Nanoplättchen mit PEHO-Alkylimidazolium-PILs diente FG mit aufgepfropftem hyperverzweigtem PEHO (FG-PEHO). Das FG-PEHO wurde von *Anna-Katharina Appel* zur Verfügung gestellt und war durch kationisch ringöffnende *in-situ* Polymerisation von EHO in Gegenwart von FG hergestellt worden. Die Ausstattung der auf die FG-Nanoplättchen aufgepfropften PEHO-Bäumchen mit einer Schale aus IL-Funktionen erfolgte mittels polymeranaloger Reaktionen, wobei zwei unterschiedliche Chargen an FG-PEHO eingesetzt wurden. Tabelle 11.26 gibt eine Übersicht über die Eigenschaften der verwendeten FG-PEHO Chargen.

Tabelle 11.26: Eigenschaften des von Anna-Katharina Appel zur Verfügung gestellten FG-PEHO.

Bezeichnung	PEHO-Anteil ^a (TGA) [wt%]	OHZ (FG-PEHO) ^b (Titration/theoret.) [mmol g ⁻¹]	OHZ (FG) ^c (Titration/theoret.) [mmol g ⁻¹]	$T_d (N_2)$ (TGA) [°C]	m _{rest} ^d (TGA) [%]
FG-PEHO-1	50	3.9/4.3	7.8/8.6	349	47
FG-PEHO-2	61	n.b./ 5.3	n.b./13.5	362	37

a) Bestimmt anhand des Massenverlustes bis 450 °C; b) OHZ bezogen auf FG-PEHO; c) OHZ bezogen auf FG. Angegeben sind jeweils die mittels Phenylisocyanat-Titration bestimmte OHZ^[300] sowie die theoretische OHZ, die anhand des PEHO-Anteils unter Annahme einer OH-Gruppe pro PEHO-Wiederholungseinheit berechnet wurde; d) TGA-Restmasse bei 600 °C.

11.7.1 Tosylierung von FG-PEHO (FG-PEHO-OTs)

$$\begin{array}{c|c}
 & OH \\
\hline
 & P-TsCl, Pyridin \\
\hline
 & 8-11 d, RT
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 & FG \\
\hline
 & PG \\
 & PG \\
\hline
 & PG \\
\hline
 & PG \\
\hline
 & PG \\
 & PG \\
\hline
 & PG \\
 &$$

FG-PEHO wurde mittels Ultraschall (Ultraschallbad Sonorex, Bandelin; 15 min) in Pyridin dispergiert. Dann wurde *p*-Toluolsulfonylchlorid zugegeben und die Mischung für 8 d bzw. 11 d bei Raumtemperatur gerührt (siehe Tabelle 11.27). Anschließend wurde der Feststoff abgesaugt und mit Aceton gewaschen. Das Produkt wurde mittels Ultraschall (Ultraschallbad Sonorex, Bandelin; 10 min) in Aceton redispergiert, abgesaugt und wiederum mit Aceton gewaschen. Dieser Vorgang des Redispergierens und Absaugens wurde noch dreimal wiederholt, wobei zweimal Wasser und zuletzt nochmals Aceton verwendet wurde. Anschließend wurde das Produkt bei 60 °C im Vakuum getrocknet. Erhalten wurde ein schwarzer Feststoff (FG-PEHO-OTs). Tabelle 11.27 und Tabelle 11.28 geben eine Übersicht über die durchgeführten Tosylierungsreaktionen des FG-PEHO und die erhaltenen Produkte.

Tabelle 11.27: Einwaagen und Reaktionsbedingungen bei der Tosylierung von FG-PEHO.

Bezeichnung	FG-PEHO Charge	Einwaage FG-PEHO ^a [mg/mmol]	Einwaage p-TsCl [g/mmol/eq]	V(Pyridin) [ml]	t [d]	V(LM) Reinigung ^b [ml]
FG-PEHO-OTs-1	FG-PEHO-1	54/0.23	2.00/10.5/45	10	8	100
FG-PEHO-OTs-2	FG-PEHO-2	500/2.63	5.00/26.2/10	50	11	200

a) Die Stoffmenge gibt die Anzahl an OH-Gruppen des aufpolymerisierten PEHO an, berechnet unter Annahme einer OH-Gruppe pro Wiederholungseinheit des PEHO; b) Lösungsmittelvolumen bei den einzelnen Redispergiervorgängen.

Tabelle 11.28: Eigenschaften von FG-PEHO-OTs.

Bezeichnung	Ausbeute [mg]	$T_d (N_2)$ (TGA) [°C]	m _{rest} ^a (TGA) [%]
FG-PEHO-OTs-1	72	251	55
FG-PEHO-OTs-2	724	248	38

a) TGA-Restmasse bei 600 °C.

11.7.2 Darstellung von FG-PEHO-C₁ImOTs

$$\begin{array}{c|c}
\hline
 & OTs \\
\hline
 & FG \\
\hline
 & OTs
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 & OTs \\
\hline
 & 7 d, 120 °C
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 & FG \\
\hline
 & OTs
\end{array}$$

FG-PEHO-OTs wurde mittels Ultraschall (Ultraschallbad Sonorex, Bandelin; 15 min) in 1-Methylimidazol dispergiert (siehe Tabelle 11.29). Anschließend wurde die Mischung auf 120 °C erhitzt und für 7 d bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Feststoff abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Produkt wurde mittels Ultraschall (Ultraschallbad Sonorex, Bandelin; 10 min) in Wasser redispergiert, abgesaugt und wiederum mit Wasser gewaschen. Dieser Vorgang des Redispergierens und Absaugens wurde noch zweimal wiederholt, wobei zuerst Wasser und zuletzt Aceton verwendet wurde. Anschließend wurde das Produkt bei 60 °C im Vakuum getrocknet. Erhalten wurde ein schwarzer Feststoff (FG-PEHO-C₁ImOTs). In Tabelle 11.29 und Tabelle 11.30 sind Einwaagen, Reaktionsbedingungen und die erhaltenen Produkte aufgeführt.

Tabelle 11.29: Einwaagen und Reaktionsbedingungen bei der Synthese von FG-PEHO-C₁ImOTs.

Bezeichnung	FG-PEHO-OTs Charge	Einwaage FG-PEHO-OTs [mg]	V(Methylimidazol) [ml]	V(LM) Reinigung ^a [ml]
FG-PEHO-C ₁ ImOTs-1	FG-PEHO-OTs-1	54	10	100
FG-PEHO-C ₁ ImOTs-2	FG-PEHO-OTs-2	250	25	200

a) Lösungsmittelvolumen bei den einzelnen Redispergiervorgängen.

Tabelle 11.30: Eigenschaften von FG-PEHO-C₁ImOTs.

Bezeichnung	Ausbeute [mg]	T _d (N ₂) (TGA) [°C]	Δm ₁ ^a (TGA) [%]	Δm ₂ ^b (TGA) [%]	m _{rest} ^c (TGA) [%]
FG-PEHO-C ₁ ImOTs-1	29	379	6	23	69
FG-PEHO-C ₁ ImOTs-2	179	389	8	38	52

a) Massenverlust beim Aufheizen bis 320 °C; b) Massenverlust zwischen 320 °C und 480 °C; c) TGA-Restmasse bei 600 °C.

11.7.3 Darstellung von FG-PEHO-C₁₈ImOTs

FG-PEHO-OTs (Charge FG-PEHO-OTs-2; 100 mg) und 1-*n*-Octadecylimidazol (2.00 g) wurden vorgelegt. Die Mischung wurde auf 120 °C erhitzt und für 7 d bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die erhaltene feste Mischung mittels Ultraschall (Ultraschallbad Sonorex, Bandelin; 10 min) in Toluol (100 ml) aufgenommen. Das Produkt wurde abgesaugt und mit Toluol nachgewaschen. Der Vorgang des Redispergierens und Absaugens wurde noch vier weitere Male durchgeführt, wobei zweimal Toluol (je 100 ml), dann Wasser (100 ml) und zuletzt Aceton (100 ml) verwendet wurden. Anschließend wurde das Produkt bei 60 °C im Vakuum getrocknet. Erhalten wurde ein schwarzer Feststoff (FG-PEHO-C₁₈ImOTs; siehe Tabelle 11.31).

Tabelle 11.31: Eigenschaften von FG-PEHO-C₁₈ImOTs.

Bezeichnung	Ausbeute [mg]	$T_d (N_2)$ (TGA) [°C]	Δm ₁ ^a (TGA) [%]	Δm ₂ ^b (TGA) [%]	m _{rest} ^c (TGA) [%]
FG-PEHO-C ₁₈ ImOTs	112	259, 360	14	46	38

a) Massenverlust beim Aufheizen bis 320 °C; b) Massenverlust zwischen 320 °C und 480 °C; c) TGA-Restmasse bei 600 °C.

11.8 Synthese niedermolekularer Verbindungen

11.8.1 Synthese von 1-*n*-Octadecyl-*p*-toluolsulfonat

$$\rho$$
-TsCl, Pyridin

5 h, 15 °C

OTS

Die Darstellung von 1-n-Octadecyl-p-toluolsulfonat erfolgte nach einer leicht abgewandelten Vorschrift von *Shirley* und *Reedy*. [302] 1-n-Octadecanol (45.0 g, 166 mmol) wurde in Pyridin (100 ml) gelöst und auf 15 °C gekühlt. Dann wurde p-Toluolsulfonylchlorid (39.6 g, 0.208 mmol, 1.25 eq) zugegeben. Die Mischung wurde zunächst für 3 h gerührt, wobei die Innentemperatur mittels Kühlung im Eisbad zwischen 10 °C und 15 °C gehalten wurde. Die entstandene breiige Mischung wurde mit Pyridin (100 ml) verdünnt und für weitere 2 h bei 10-15 °C rühren gelassen. Anschließend wurde die Mischung in Eiswasser (800 ml) gegossen. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser (4 × 200 ml) gewaschen und mittels Gefriertrocknung getrocknet. Der erhaltene Feststoff wurde mit MeOH (150 ml) versetzt und unter Rühren am Rückfluss erhitzt, bis das Produkt aufgeschmolzen war. Die Mischung wurde mittels Eisbad abgekühlt und für 1 h unter Kühlung im Eisbad gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abgesaugt, mit MeOH (3 × 100 ml) gewaschen und bei Raumtemperatur an Luft trocknen gelassen. Erhalten wurde ein farbloser Feststoff.

Ausbeute: 58.2 g (82%)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K; Probe enthält Spuren von 1-*n*-Octadecanol mit Signalen zwischen 0.5 ppm und 1.8 ppm sowie t bei 3.63 ppm): $\delta = 0.88$ (t, ${}^3J_{H,H} = 6.7$ Hz, 3H, H¹), 1.26 (m, 30H, H²), 1.63 (m, 2H, H³), 2.44 (s, 3H, H⁵), 4.02 (t, ${}^3J_{H,H} = 6.5$ Hz, 2H, H⁴), 7.34 (m, 2H, H⁶), 7.79 (m, 2H, H⁷).

11.8.2 Synthese von 1-Methyl-3-*n*-octadecylimidazolium-*p*-toluolsulfonat (C₁C₁₈ImOTs)

1-*n*-Octadecyl-*p*-toluolsulfonat (2.00 g, 4.71 mmol) wurde mit 1-Methylimidazol (6.0 ml, 6.2 g, 76 mmol, 16 eq) versetzt und für 6 h bei 110 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde eine Mischung aus Cyclohexan und Aceton (2:1; 60 ml) zugegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde durch wiederholte Filtration isoliert, mehrfach mit Cyclohexan/Aceton (2:1) gewaschen und bei Raumtemperatur an Luft trocknen gelassen. Erhalten wurde ein farbloser, kristalliner Feststoff.

Ausbeute: 1.65 g (69%)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 0.88$ (t, ${}^{3}J_{H,H} = 6.7$ Hz, 3H, H¹), 1.25 (m, 30H, H²), 1.84 (m, 2H, H³), 2.34 (s, 3H, H⁵), 4.05 (s, 3H, H⁶), 4.22 (t, ${}^{3}J_{H,H} = 7.5$ Hz, 2H, H⁴), 7.15 (m, 2H, H⁷), 7.17, 7.24 (m, 2H, H^{11,12}), 7.81 (m, 2H, H⁸), 10.11 (s, 1H, H¹³).

T_m: 100-101 °C

11.8.3 Synthese von 1-*n*-Octadecylimidazol

$$N = NH \qquad \frac{C_{18}H_{37}Br, K_2CO_3, Aceton}{4 d, 56 °C} \qquad N = N$$

Die Darstellung von 1-*n*-Octadecylimidazol erfolgte in Anlehnung an eine von *Schüler* beschriebene Methode. [102] 1-*n*-Octadecylbromid (49.0 g, 147 mmol) und Imidazol (20.8 g, 306 mmol, 2.1 eq) wurden mit Aceton (75 ml) versetzt. Unter Rühren bei Raumtemperatur wurde K₂CO₃ (60.9 g, 441 mmol, 3.0 eq) zugegeben. Die Mischung wurde für 4 d am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der erhaltene Rückstand in CHCl₃ (60 ml) aufgenommen, der unlösliche Feststoff abfiltriert und der Filterrückstand mit CHCl₃ (2 × 20 ml) nachgewaschen. Das Filtrat wurde mit NaOH (2 M; 2 × 100 ml) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und am Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in einer Mischung aus Cyclohexan und CHCl₃ (1:1; 20 ml) aufgenommen und über eine mit angefeuchtetem Kieselgel (Cyclohexan/CHCl₃, 1:1) bestückte Fritte abgesaugt. Währenddessen wurde kontinuierlich Cyclohexan/CHCl₃ (1:1) zugegeben und das Filtrat in zwei Fraktionen (Volumen je 2000 ml) aufgefangen. Die Fraktionen wurden am Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Das Produkt wurde aus der zweiten Fraktion als gelber, wachsartiger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 12.3 g (26%)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 0.86$ (t, ${}^{3}J_{H,H} = 6.7$ Hz, 3H, H¹), 1.24 (m, 30H, H²), 1.75 (m, 2H, H³), 3.90 (t, ${}^{3}J_{H,H} = 7.1$ Hz, 2H, H⁴), 6.88 (m, 1H, H⁵), 7.03 (m, 1H, H⁶), 7.44 (s, 1H, H⁷).

11.8.4 Synthese von 1-Propargylimidazol

Die Darstellung von 1-Propargylimidazol erfolgte nach einer leicht abgewandelten Literaturvorschrift. Eine Lösung von Imidazol (8.51 g, 125 mmol) in absolutem THF (100 ml) wurde auf -78 °C gekühlt. Dann wurde bei -78 °C n-BuLi (2.5 M in Hexan; 50 ml, 125 mmol, 1.00 eq) langsam innerhalb von 30 min zugetropft und für weitere 2 h bei -78 °C gerührt. Anschließend wurde ebenfalls unter Kühlung auf -78 °C eine Lösung von Propargylbromid (80 wt.-% in Toluol; 13.5 ml, 14.9 g, 125 mmol, 1.00 eq) in absolutem THF (50 ml) innerhalb von 15 min zugetropft. Die Mischung wurde noch für 1 h bei -78 °C gehalten, dann auf Raumtemperatur erwärmen gelassen und für weitere 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und die erhaltene braune Flüssigkeit in Wasser (50 ml) aufgenommen. Dann wurde mit CHCl₃ (3 × 150 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Anschließend wurde das Rohprodukt mittels Vakuumdestillation (76-86 °C, 5 mbar) gereinigt. Erhalten wurde eine schwach gelbliche Flüssigkeit.

Ausbeute: 8.53 g (64%)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K; enthält Spuren unbekannter Verunreinigungen mit t bei 0.85 ppm, m bei 1.24 ppm, m bei 1.67 ppm, t bei 3.84 ppm, d bei 5.49 ppm, t bei 6.86 ppm, m bei 7.04 ppm und s bei 7.74 ppm): $\delta = 2.44$ (t, ${}^4J_{H,H} = 2.6$ Hz, 1H, H¹), 4.65 (d, ${}^4J_{H,H} = 2.6$ Hz, 2H, H³), 6.95 (m, 1H, H⁴), 6.99 (m, 1H, H⁵), 7.50 (s, 1H, H⁶).

$$N = 1$$

11.8.5 Synthese von 4-Hydroxybenzolsulfonsäure-Dinatriumsalz Dihydrat

HO
$$\stackrel{\circ}{=}$$
 $\stackrel{\circ}{=}$ ONa •2 H₂O $\stackrel{\circ}{=}$ NaO $\stackrel{\circ}{=}$ NaO $\stackrel{\circ}{=}$ $\stackrel{\circ}{=}$ ONa •2 H₂O

Natrium-4-Hydroxybenzolsulfonat Dihydrat (29.02 g, 125 mmol) wurde in Wasser (100 ml) gelöst. Unter Rühren bei Raumtemperatur wurde wässrige Natronlauge (2.5 M; 50 ml; 5.00 g, 125 mmol, 1.00 eq) langsam innerhalb von 15 min zugetropft. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Wasser wurde zunächst größtenteils im Vakuum und anschließend mittels Gefriertrocknung entfernt. Erhalten wurde ein farbloser Feststoff.

Ausbeute: 31.65 g (100%)

¹H-NMR (300 MHz, D₂O, 300 K): $\delta = 6.71$ (m, 2H, H¹), 7.58 (m, 2H, H²).

Elementaranalyse ($C_6H_8Na_2O_6S$; M = 254.17 g/mol):

berechnet: C 28.35% H 3.17% S 12.62% gefunden: C 28.44% H 3.30% S 12.73%

T_{d1} (O₂): 133 °C (14% Massenabnahme durch Verlust des Kristallwassers)

T_{d2} (O₂): 427 °C

11.9 Analytik

11.9.1 NMR-Spektroskopie

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Lösungsspektren wurden bei 25 °C mit einem Bruker ARX 300 Spektrometer (300 MHz und 32 Scans für ¹H-NMR, 75.4 MHz und mehrere 1000 Scans für reguläres ¹³C-NMR) aufgezeichnet. Als Lösungsmittel wurden CDCl₃, Pyridin-*d*₅, DMSO-*d*₆ und D₂O verwendet. Zur Kalibrierung der Spektren wurden die Lösungsmittelsignale herangezogen (CDCl₃: 7.26 ppm für ¹H und 77.0 ppm für ¹³C; Pyridin-*d*₅: 8.71 ppm für ¹H und 149.9 ppm für ¹³C, jeweils am weitesten tieffeldverschobenes Signal; DMSO-*d*₆: 2.49 ppm für ¹H und 39.5 ppm für ¹³C; D₂O: 4.79 ppm für ¹H). Zur Aufzeichnung quantitativ auswertbarer ¹³C-NMR-Spektren im Falle des PEHO-TFA wurden die Proben unter Zusatz von Chrom(III)acetylacetonat nach der "inverse gated" (IG) Methode bei einer Relaxationszeit von 3.1 s mit einem 30°-Puls und mit bis zu 10000 Scans gemessen.

11.9.2 Infrarot-Spektroskopie (IR)

Die Infrarotspektren der PEHO-Derivate wurden an den reinen Polymerproben mit einem Bruker Vector 22 FTIR-Spektrometer mit Golden Gate ATR-Einheit aufgezeichnet. Die Aufzeichung der Infrarotspektren von FG-PEHO-OTs und FG-PEHO-C₁ImOTs erfolgte ebenfalls mit einem Bruker Vector 22 FTIR-Spektrometer, allerdings unter Verwendung von KBr-Presslingen.

11.9.3 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektren wurden an den festen Polymerproben mit einem FTIR-Spektrometer (Bruker IFS66V) mit Raman-Modul (Bruker FRA106) aufgezeichnet. Bei dem verwendeten Laser handelte es sich um einen Nd:YAG-Laser (Anregungswellenlänge 1064 nm).

11.9.4 UV/VIS-Spektroskopie

Die UV/VIS-Spektren der (P)IL-Polyolefin-Farbstoff-Blends wurden unter Verwendung der mittels Mikrospritzguss angefertigten Prüfkörper an einem Perkin Elmer Lambda 2 Spektralfotometer gemessen. Dazu wurden die Prüfkörper exakt senkrecht zum Strahlengang

platziert, so dass die Weglänge des Lichts durch die Prüfkörper 2 mm betrug. Im Falle der Blends aus PEHO-C₁₈ImOTs, Methylrot Natriumsalz und dem Ethen-Octen Copolymer wurden die Prüfkörper vor der Messung für 20 min dem Gasmilieu über konz. HCl, neutralem Wasser oder wässriger Ammoniaklösung ausgesetzt.

11.9.5 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Bestimmung der Molmassen und Polydispersitäten mittels GPC erfolgte an Lösungen der Polymere in CHCl₃ (2-5 mg/ml) gegen PS-Standards. Die Lösungen wurden vor der Messung filtriert (Minisart SRP 4 Filter, Sartorius, 0.45 μ m). Die Messungen wurden bei 30 °C unter Verwendung von PSS-SDVB-Säulen (5 μ m Partikel, Porengröße 10³, 10⁴, 10⁵, 10⁶ Å) durchgeführt. Als Detektoren dienten ein UV-Detektor (1200 UV 254 nm) und ein Differentialrefraktometer (Knauer RI K-2301).

11.9.6 Dampfdruckosmose (VPO)

Zur Bestimmung der Molmassen mittels Dampfdruckosmose wurde ein Knauer K-7000 Dampfdruckosmometer verwendet. Als Lösungsmittel diente CHCl₃, die Messtemperatur betrug 35 °C. Zur Gerätekalibrierung wurde eine Verdünnungsreihe der Eichsubstanz Benzil vermessen. Die Eichkonstante wurde durch Auftragung der Messwerte gegen den Quotienten aus Stoffmenge der Eichsubstanz und Masse des Lösungsmittels sowie Extrapolation auf 0 erhalten. Die Messung der Proben erfolgte ebenfalls anhand von Verdünnungsreihen. Die Messwerte wurden gegen den Quotienten aus Probenmasse und Masse des Lösungsmittels aufgetragen und auf 0 extrapoliert. Die Molmasse des Polymers wurde durch Division der Eichkonstante durch den y-Achsenabschnitt der vermessenen Probe erhalten.

11.9.7 MALDI-TOF-Massenspektrometrie

Die MALDI-TOF-Massenspektrometrie wurde mit einem Bruker Autoflex III MALDI-TOF-Massenspektrometer durchgeführt. Als Matrix wurde 2,5-Dihydroxybenzoesäure oder DCTB verwendet, die Messungen erfolgten unter Zusatz von Lithium- oder Natriumsalzen.

11.9.8 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die Untersuchung der Polymere mittels DSC erfolgte standardmäßig unter Verwendung der Wärmeflusskalorimeter DSC 7 oder Pyris 1 von Perkin Elmer im Temperaturbereich von mindestens -50 °C bis 200 °C. Die Polymerblends aus PEHO-C₁₈ImOTs und PP wurden mit dem Wärmeflusskalorimeter Seiko 6200 (Seiko / Perkin Elmer) vermessen. Es wurden immer Aufheizkurve, Abkühlkurve und zweite Aufheizkurve aufgenommen. Aufheiz- und Abkühlrate betrugen 10 K/min. Zur Bestimmung von Glasübergangstemperatur (mittels Tangententechnik) und Schmelzpunkt wurde die zweite Aufheizkurve herangezogen.

11.9.9 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die TGA-Messungen wurden an einem STA 409 der Firma Netsch durchgeführt. Zur Messung wurden 8-15 mg Probe verwendet, die in einen Korundtiegel eingewogen wurden. Die Messungen erfolgten im Temperaturbereich von 50 °C bis 650 °C bei einer Aufheizrate von 10 K/min unter konstantem N₂- oder Luftstrom (75 ml/min). Bei Messungen unter N₂ wurde die Messkammer vor der Messung evakuiert und mit N₂ belüftet.

11.9.10 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die TEM-Aufnahmen wurden mit dem Transmissionselektronenmikroskop LEO 912 Omega der Firma Zeiss bei einer Beschleunigungsspannung von 120 kV gemacht. Zur Charakterisierung der FG- und Fe₃O₄-Dispersionen wurden diese auf ein TEM-Grid aufgebracht und das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt. Die Untersuchung der PIL-Polyolefin-Blends erfolgte anhand von Ultradünnschnitten, die bei -120 °C an einem Leica Ultramikrotom (Ultracut UCT) mit Kryokammer (Leica EM FCS) unter Verwendung eines Diamantmessers aus den spritzgegossenen Prüfkörpern angefertigt wurden. Zur Untersuchung der FG-PS-Komposite wurden Ultradünnschnitte verwendet, die bei Raumtemperatur mit dem Ultramikrotom Ultracut E (Firma Reichert und Jung) mit einem Diamantmesser aus den schmelzgepressten Prüfkörpern hergestellt wurden.

11.9.11 Atomic Force Microscopy (AFM)

Für die AFM-Messungen wurden die spritzgegossenen Prüfkörper der PIL-Polyolefin-Blends verwendet. Dazu wurden mit Hilfe eines Leica Ultramikrotoms (Ultracut UCT) mit Kryokammer (Leica EM FCS) bei -120 °C unter Verwendung eines Diamantmessers Probenstümpfe mit glatten Oberflächen angefertigt. Vor der Messung wurden diese mit heißem Wasser behandelt. Die AFM-Aufnahmen wurden mit einem Veeco NanoScope III gemacht.

11.9.12 Scanning Electron Microscopy (SEM)

Die SEM-Aufnahmen wurden mit dem Gerät Quanta 250 FEG von FEI angefertigt. Die Untersuchung der PIL-Polyolefin-Blends erfolgte unter Verwendung der spritzgegossenen Prüfkörper. Dazu wurden an einem Leica Ultramikrotom (Ultracut UCT) mit Kryokammer (Leica EM FCS) bei -120 °C mit Hilfe eines Diamantmessers Probenstümpfe mit glatten und sauberen Oberflächen präpariert. Die mittleren Durchmesser der PIL-Phasen wurden anhand der SEM-Aufnahmen unter Verwendung der Software ImageJ durch manuelles Ausmessen und Mittelwertbildung bestimmt. Zur Untersuchung der FG- und FG-PIL-Dispersionen wurde ein Tropfen der jeweiligen Dispersion auf einen Silizium-Wafer aufgebracht und das Lösungsmittel vor der Messung verdampfen gelassen.

11.9.13 Optische Mikroskopie

Die lichtmikroskopischen Untersuchungen der (P)IL-PP-E133-Blends wurden an den spritzgegossenen Prüfkörpern unter Verwendung eines Olympus-Vanox AH2 Mikroskops durchgeführt. Mit einer Digitalkamera wurden Bilder der Prüfkörper aufgenommen.

11.9.14 Analytische Ultrazentrifugation

Die Untersuchung der Stabilität und des Sedimentationsverhaltens der FG- und FG-PIL-Dispersionen erfolgte an einem LUMiSizer (LUM GmbH) unter Verwendung von Polyamid-Küvetten. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur bei 500 rpm durchgeführt. Zur Korrektur der Messwerte wurde zusätzlich eine Küvette mit reinem Wassser vermessen, deren Transmission auf einen Wert von 100% gesetzt wurde.

11.9.15 Leitfähigkeitsmessungen

Die elektrische Bulkleitfähigkeit der FG-PS-Komposite wurde unter Verwendung der schmelzgepressten Prüfkörper mit einem Keithley 617 Elektrometer bestimmt. Zur Verbesserung der Kontaktierung wurden die Enden der Prüfkörper mit Leitsilber beschichtet. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit wurde aus dem gemessenen elektrischen Widerstand unter Berücksichtigung der Abmessungen der Probenkörper ($\sim 15 \times 2 \times 5$ mm) berechnet. Jede Probe wurde viermal vermessen, aus den Ergebnissen wurde der Mittelwert gebildet. Die relative Standardabweichung betrug in allen Fällen weniger als 1.5%.

11.9.16 Zug-Dehnungs-Versuche

Die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der PEHO-C₁₈ImOTs-PP-Blends erfolgte an einer Zwick Z005 Zug-Dehnungs-Maschine unter Verwendung der mittels Mikrospritzguss angefertigten Zug-Dehnungs-Prüfkörper (ISO 527 Typ 5A). Der Abstand der Spannköpfe betrug 40 mm, zur Messung wurde eine 5 kN-Kraftmessdose verwendet. Die Traversengeschwindigkeit zur Messung des E-Moduls betrug 1 mm/min. Der E-Modul wurde mit einem Extensiometer nach der Sekantenmethode aus dem Messbereich von 0.05% bis 0.25% Dehnung ermittelt. Nach der Bestimmung des E-Moduls wurde die Traversengeschwindigkeit automatisch auf 20 mm/min erhöht. Pro Additivkonzentration wurden mindestens 5 Prüfkörper vermessen, aus den Messwerten wurden Mittelwert und Standardabweichung berechnet. Zur Messung und Datenauswertung wurde die Zwick testXpert Software verwendet.

11.9.17 Elementaranalyse

Die Charakterisierung der Verbindung 4-Hydroxybenzolsulfonsäure-Dinatriumsalz Dihydrat mittels Elementaranalyse erfolgte unter Verwendung des Geräts VarioEL der Firma Elementaranalysensysteme GmbH.

11.9.18 Schmelzpunktbestimmung

Der Schmelzpunkt der Verbindung 1-Methyl-3-octadecylimidazolium Tosylat wurde mit dem Schmelzpunktbestimmungsapparat Büchi Melting Point B-540 bestimmt.

12 Literatur

- [1] A. Hult, M. Johansson, E. Malmström, Adv. Polym. Sci. 1999, 143, 1-34.
- [2] D. A. Tomalia, *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 294-324.
- [3] B. I. Voit, A. Lederer, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5924-5973.
- [4] A. Sunder, R. Mülhaupt, R. Haag, H. Frey, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 235-239.
- [5] D. Hölter, A. Burgath, H. Frey, Acta Polym. 1997, 48, 30-35.
- [6] P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. **1941**, 63, 3083-3090.
- [7] P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. **1941**, 63, 3091-3096.
- [8] P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. **1941**, 63, 3096-3100.
- [9] F. Vögtle, G. Richardt, N. Werner, *Dendritische Moleküle: Konzepte, Synthesen, Eigenschaften, Anwendungen*, Teubner Verlag, Wiesbaden, **2007**.
- [10] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, Synthesis 1978, 155-158.
- [11] R. G. Denkewalter, J. F. Kolc, W. J. Lukasavage, U.S. Pat. Nr. 4289872 (1981), U.S. Pat. Nr. 4360646 (1982), U.S. Pat. Nr. 4410688 (1983).
- [12] D. A. Tomalia, J. R. Dewald, M. J. Hall, S. J. Martin, P. B. Smith, in: Preprints of the 1st SPSJ international polymer conference, society of polymer science, August, Kyoto, Japan, 1984.
- [13] D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J.* **1985**, *17*, 117-132.
- [14] G. R. Newkome, Z. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2003-2004.
- [15] C. Hawker, J. M. J. Fréchet, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1990, 1010-1013.
- [16] C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 7638-7647.
- [17] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendrimers and Dendrons: Concepts, Syntheses, Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [18] I. In, S. Y. Kim, *Macromolecules* **2005**, *38*, 9399-9401.
- [19] Y. H. Kim, O. W. Webster, *Polym. Prepr.* **1988**, 29, 310-311.
- [20] Y. H. Kim, O. W. Webster, J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 4592-4593.
- [21] P. A. Gunatillake, G. Odian, D. A. Tomalia, *Macromolecules* **1988**, *21*, 1556-1562.
- [22] B. Voit, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2005**, 43, 2679-2699.
- [23] M. G. McKee, S. Unal, G. L. Wilkes, T. E. Long, *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 507-539
- [24] M. Scholl, Z. Kadlecova, H.-A. Klok, *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 24-61.
- [25] P. Froehling, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2004, 42, 3110-3115.
- [26] C. Gao, D. Yan, *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29, 183-275.
- [27] J. M. J. Fréchet, M. Henmi, I. Gitsov, S. Aoshima, M. R. Leduc, R. B. Grubbs, *Science* **1995**, *269*, 1080-1083.
- [28] S. G. Gaynor, S. Edelman, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1079-1081.
- [29] M. Bednarek, T. Biedron, J. Helinski, K. Kaluzynski, P. Kubisa, S. Penczek, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 369-372.
- [30] G. Rokicki, P. Rakoczy, P. Parzuchowski, M. Sobiecki, *Green Chemistry* **2005**, 7, 529-539.
- [31] M. Schömer, C. Schüll, H. Frey, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 995-1019.
- [32] T. Higashihara, Y. Segawa, W. Sinananwanich, M. Ueda, *Polym. J.* **2012**, *44*, 14-29.
- [33] P. G. de Gennes, H. Hervet, *J. Physique Lett.* **1983**, *44*, 351-360.

- [34] J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, I. Gitsov, J. W. Leon, *Journal of Macromolecular Science, Part A* **1996**, *33*, 1399-1425.
- [35] F. Schallausky, M. Erber, H. Komber, A. Lederer, *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, 209, 2331-2338.
- [36] D. Schmaljohann, L. Häußler, P. Pötschke, B. I. Voit, T. J. A. Loontjens, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 49-57.
- [37] Y. H. Kim, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1998, 36, 1685-1698.
- [38] K. Inoue, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, 453-571.
- [39] I. Sendijarevic, A. J. McHugh, *Macromolecules* **2000**, *33*, 590-596.
- [40] A. Luciani, C. J. G. Plummer, T. Nguyen, L. Garamszegi, J.-A. E. Månson, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2004**, *42*, 1218-1225.
- [41] C. Tonhauser, D. Wilms, Y. Korth, H. Frey, C. Friedrich, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 2127-2132.
- [42] K. L. Wooley, J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, *Polymer* **1994**, *35*, 4489-4495.
- [43] S. R. Turner, B. I. Voit, T. H. Mourey, *Macromolecules* **1993**, *26*, 4617-4623.
- [44] J. M. J. Fréchet, Science **1994**, 263, 1710-1715.
- [45] J. M. J. Fréchet, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2003, 41, 3713-3725.
- [46] S. Hecht, J. M. J. Fréchet, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 6959-6960.
- [47] M. E. Piotti, F. Rivera, R. Bond, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9471-9472.
- [48] K. Esumi, A. Suzuki, A. Yamahira, K. Torigoe, *Langmuir* **2000**, *16*, 2604-2608.
- [49] M. Ooe, M. Murata, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *Nano Lett.* 2002, 2, 999-1002.
- [50] R. M. Crooks, M. Zhao, L. Sun, V. Chechik, L. K. Yeung, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 181-190.
- [51] A. Adronov, J. M. J. Fréchet, Chem. Commun. 2000, 1701-1710.
- [52] J. M. Serin, D. W. Brousmiche, J. M. J. Fréchet, *Chem. Commun.* **2002**, 2605-2607.
- [53] M. Kawa, J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 286-296.
- [54] M. Kawa, J. M.J. Fréchet, *Thin Solid Films* **1998**, *331*, 259-263.
- [55] D. C. Tully, J. M. J. Fréchet, Chem. Commun. 2001, 1229-1239.
- [56] D. A. Tomalia, S. Uppuluri, D. R. Swanson, J. Li, Pure Appl. Chem. 2000, 72, 2343-2358.
- [57] J. Li, D. R. Swanson, D. Qin, H. M. Brothers, L. T. Piehler, D. Tomalia, D. J. Meier, *Langmuir* **1999**, *15*, 7347-7350.
- [58] S. Uppuluri, D. R. Swanson, H. M. Brothers II, L. T. Piehler, J. Li, D. J. Meier, G. L. Hagnauer, D. A. Tomalia, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1999**, *80*, 55-56.
- [59] C. D. Simpson, J. D. Brand, A. J. Berresheim, L. Przybilla, H. J. Räder, K. Müllen, *Chemistry A European Journal* **2002**, *8*, 1424-1429.
- [60] C. D. Simpson, G. Mattersteig, K. Martin, L. Gherghel, R. E. Bauer, H. J. R\u00e4der, K. M\u00fcllen, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 3139-3147.
- [61] K. Mańczyk, P. Szewczyk, Prog. Org. Coat. 2002, 44, 99-109.
- [62] J. Xu, H. Wu, O. P. Mills, P. A. Heiden, J. Appl. Polym. Sci. 1999, 72, 1065-1076.
- [63] C. R. Yates, W. Hayes, Eur. Polym. J. **2004**, 40, 1257-1281.
- [64] A. M. Tomuta, X. Ramis, S. de la Flor, A. Serra, *Express Polymer Letters* **2013**, 7, 595-606.
- [65] J. Zhang, C. P. Hu, Eur. Polym. J. 2008, 44, 3708-3714.
- [66] L. Boogh, B. Pettersson, J.-A. E. Månson, *Polymer* **1999**, *40*, 2249-2261.
- [67] Y. H. Kim, O. W. Webster, *Macromolecules* **1992**, 25, 5561-5572.
- [68] Y. Hong, S. J. Coombs, J. J. Cooper-White, M. E. Mackay, C. J. Hawker, E. Malmström, N. Rehnberg, *Polymer* **2000**, *41*, 7705-7713.
- [69] S. Santra, C. Kaittanis, J. M. Perez, *Langmuir* **2009**, *26*, 5364-5373.

- [70] A. L. Sisson, D. Steinhilber, T. Rossow, P. Welker, K. Licha, R. Haag, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7540-7545.
- [71] C. Xia, X. Fan, J. Locklin, R. C. Advincula, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2067-2070.
- [72] C. Xia, X. Fan, J. Locklin, R. C. Advincula, A. Gies, W. Nonidez, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8735-8743.
- [73] C.-Q. Ma, E. Mena-Osteritz, T. Debaerdemaeker, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1709-1713.
- [74] T. V. Richter, S. Link, R. Hanselmann, S. Ludwigs, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, 30, 1323-1327.
- [75] M. P. Kutyreva, G. S. Usmanova, N. A. Ulakhovich, O. I. Medvedeva, V. V. Syakaev, S. A. Ziganshina, G. A. Kutyrev, *Polymer Science Series B* **2013**, *55*, 201-212.
- [76] R. Salazar, L. Fomina, S. Fomine, *Polym. Bull.* **2001**, *47*, 151-158.
- [77] Z. Shen, Y. Chen, H. Frey, S.-E. Stiriba, *Macromolecules* **2006**, *39*, 2092-2099.
- [78] S. Mecking, R. Thomann, H. Frey, A. Sunder, *Macromolecules* **2000**, *33*, 3958-3960.
- [79] C. Aymonier, U. Schlotterbeck, L. Antonietti, P. Zacharias, R. Thomann, J. C. Tiller, S. Mecking, *Chem. Commun.* **2002**, 3018-3019.
- [80] D. Tabuani, O. Monticelli, H. Komber, S. Russo, *Macromol. Chem. Phys.* 2003, 204, 1576-1583.
- [81] U. Schlotterbeck, C. Aymonier, R. Thomann, H. Hofmeister, M. Tromp, W. Richtering, S. Mecking, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 999-1004.
- [82] M. Irfan, M. Seiler, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, 49, 1169-1196.
- [83] Y. Shen, M. Kuang, Z. Shen, J. Nieberle, H. Duan, H. Frey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2227-2230.
- [84] R. Tokar, P. Kubisa, S. Penczek, A. Dworak, *Macromolecules* **1994**, 27, 320-322.
- [85] A. Dworak, W. Walach, B. Trzebicka, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 1963-1970.
- [86] A. Sunder, R. Mülhaupt, Ger. Pat. Appl. DE-A 19859300.7 (1998), Int. Pat. WO 00/37532 (2000).
- [87] A. Sunder, R. Hanselmann, H. Frey, R. Mülhaupt, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4240-4246.
- [88] H. Kautz, A. Sunder, H. Frey, Macromolecular Symposia 2001, 163, 67-73.
- [89] D. Wilms, F. Wurm, J. Nieberle, P. Böhm, U. Kemmer-Jonas, H. Frey, *Macromolecules* **2009**, *42*, 3230-3236.
- [90] R. K. Kainthan, E. B. Muliawan, S. G. Hatzikiriakos, D. E. Brooks, *Macromolecules* **2006**, *39*, 7708-7717.
- [91] K. Iaych, S. Dumarçay, E. Fredon, C. Gérardin, A. Lemor, P. Gérardin, *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *120*, 2354-2360.
- [92] T. J. Smith, L. J. Mathias, *Polymer* **2002**, *43*, 7275-7278.
- [93] A. Morita, H. Kudo, T. Nishikubo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 3739-3750.
- [94] H. Magnusson, E. Malmström, A. Hult, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 453-457.
- [95] M. Bednarek, P. Kubisa, S. Penczek, *Macromolecules* **2001**, *34*, 5112-5119.
- [96] P. Kubisa, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2003, 41, 457-468.
- [97] M. Bednarek, P. Kubisa, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2004, 42, 245-252.
- [98] T. Biedroń, M. Bednarek, P. Kubisa, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 878-881.
- [99] M. Bednarek, *Polym. Int.* **2003**, *52*, 1595-1599.
- [100] Y. Mai, Y. Zhou, D. Yan, H. Lu, *Macromolecules* **2003**, *36*, 9667-9669.
- [101] Y. Chen, M. Bednarek, P. Kubisa, S. Penczek, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 1991-2002.
- [102] F. Schüler, Dissertation Universität Freiburg 2009.

- [103] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, M. J. Saunders, S. H. Grossman, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1207-1209.
- [104] V. M. Garamus, T. Maksimova, W. Richtering, C. Aymonier, R. Thomann, L. Antonietti, S. Mecking, *Macromolecules* **2004**, *37*, 7893-7900.
- [105] S. Gupta, R. Tyagi, V. S. Parmar, S. K. Sharma, R. Haag, *Polymer* 2012, 53, 3053-3078.
- [106] R. Haag, Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 278-282.
- [107] R. Haag, F. Kratz, Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 1198-1215.
- [108] M. Krämer, M. Kopaczynska, S. Krause, R. Haag, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 2287-2303.
- [109] H. Liu, Y. Chen, D. Zhu, Z. Shen, S.-E. Stiriba, React. Funct. Polym. 2007, 67, 383-395.
- [110] T. Satoh, Soft Matter 2009, 5, 1972-1982.
- [111] A. Sunder, M. Krämer, R. Hanselmann, R. Mülhaupt, H. Frey, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3758-3761.
- [112] S.-E. Stiriba, H. Kautz, H. Frey, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 9698-9699.
- [113] S. Xu, M. Krämer, R. Haag, Journal of Drug Targeting 2006, 14, 367-374.
- [114] S. Xu, Y. Luo, R. Haag, Macromol. Rapid Commun. 2008, 29, 171-174.
- [115] H. Burt, D. Brooks, J. Kizhakkedathu, R. Liggins, D. Guan, L. Ye, C. Mugabe, A. So, M. Gleave, J. K. Jackson, *Int. Pat. WO 2011/106877 A1 (2011)*.
- [116] M. Hu, M. Chen, G. Li, Y. Pang, D. Wang, J. Wu, F. Qiu, X. Zhu, J. Sun, *Biomacromolecules* **2012**, *13*, 3552-3561.
- [117] X. Zhang, X. Zhang, P. Yu, Y. Han, Y. Li, C. Li, J. Pharm. Sci. 2013, 102, 145-153.
- [118] M. Q. Slagt, S.-E. Stiriba, R. J. M. Klein Gebbink, H. Kautz, H. Frey, G. van Koten, *Macromolecules* **2002**, *35*, 5734-5737.
- [119] T. Mizugaki, Y. Miyauchi, M. Murata, K. Ebitani, K. Kaneda, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 286-287.
- [120] A. Mueller, T. Kowalewski, K. L. Wooley, *Macromolecules* **1998**, *31*, 776-786.
- [121] Y. Thomann, R. Haag, R. Brenn, R. Delto, H. Weickman, R. Thomann, R. Mülhaupt, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 135-141.
- [122] H. Cheng, X. Yuan, X. Sun, K. Li, Y. Zhou, D. Yan, *Macromolecules* **2010**, *43*, 1143-1147.
- [123] H. Cheng, S. Xie, Y. Zhou, W. Huang, D. Yan, J. Yang, B. Ji, *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 6291-6299.
- [124] Y. Mai, Y. Zhou, D. Yan, *Macromolecules* **2005**, *38*, 8679-8686.
- [125] G. Jiang, L. Wang, W. Chen, Eur. Polym. J. 2006, 42, 3333-3340.
- [126] H. Cheng, H. Deng, L. Zhou, Y. Su, S. Yu, X. Zhu, Y. Zhou, D. Yan, *J. Controlled Release* **2011**, *152*, *Supplement 1*, e187-e188.
- [127] T. Herrlich, Dissertation Universität Freiburg 2010.
- [128] T. V. Richter, F. Schüler, R. Thomann, R. Mülhaupt, S. Ludwigs, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 579-583.
- [129] F. Schüler, B. Kerscher, F. Beckert, R. Thomann, R. Mülhaupt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 455-458.
- [130] N. V. Plechkova, K. R. Seddon, Chem. Soc. Rev. 2008, 37, 123-150.
- [131] P. Hapiot, C. Lagrost, Chem. Rev. 2008, 108, 2238-2264.
- [132] P. Walden, Bull. Acad. Imp. Sci. Saint-Pétersbourg 1914, 8, 405-422.
- [133] T. Welton, Chem. Rev. 1999, 99, 2071-2084.
- [134] C. Chiappe, D. Pieraccini, J. Phys. Org. Chem. 2005, 18, 275-297.
- [135] S. Aparicio, M. Atilhan, F. Karadas, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, *49*, 9580-9595.
- [136] P. Wasserscheid, W. Keim, Angew. Chem. Int. Ed. 2000, 39, 3772-3789.

- [137] R. D. Rogers, K. R. Seddon, *Science* **2003**, *302*, 792-793.
- [138] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan, *Applied Catalysis A: General* **2010**, *373*, 1-56.
- [139] J. P. Hallett, T. Welton, Chem. Rev. 2011, 111, 3508-3576.
- [140] R. Hagiwara, J. S. Lee, *Electrochemistry* **2007**, *75*, 23-34.
- [141] D. R. MacFarlane, M. Forsyth, P. C. Howlett, J. M. Pringle, J. Sun, G. Annat, W. Neil, E. I. Izgorodina, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1165-1173.
- [142] A. Guerfi, M. Dontigny, P. Charest, M. Petitclerc, M. Lagacé, A. Vijh, K. Zaghib, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 845-852.
- [143] G. P. Pandey, S. A. Hashmi, Y. Kumar, J. Electrochem. Soc. 2010, 157, A105-A114.
- [144] J. Lu, F. Yan, J. Texter, Prog. Polym. Sci. 2009, 34, 431-448.
- [145] O. Green, S. Grubjesic, S. Lee, M. A. Firestone, *Polymer Reviews* **2009**, *49*, 339-360.
- [146] C. Tiyapiboonchaiya, D. R. MacFarlane, J. Sun, M. Forsyth, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 1906-1911.
- [147] D. Bansal, F. Cassel, F. Croce, M. Hendrickson, E. Plichta, M. Salomon, *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 4492-4496.
- [148] J. Le Bideau, L. Viau, A. Vioux, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 907-925.
- [149] D. Mecerreyes, Prog. Polym. Sci. 2011, 36, 1629-1648.
- [150] J. Yuan, M. Antonietti, *Polymer* **2011**, *52*, 1469-1482.
- [151] J. Yuan, D. Mecerreyes, M. Antonietti, Prog. Polym. Sci. 2013, 38, 1009-1036.
- [152] R. Marcilla, J. A. Blazquez, R. Fernandez, H. Grande, J. A. Pomposo, D. Mecerreyes, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 299-304.
- [153] R. L. Weber, Y. Ye, S. M. Banik, Y. A. Elabd, M. A. Hickner, M. K. Mahanthappa, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2011**, *49*, 1287-1296.
- [154] N. Matsumi, K. Sugai, M. Miyake, H. Ohno, *Macromolecules* **2006**, *39*, 6924-6927.
- [155] P. Dimitrov-Raytchev, S. Beghdadi, A. Serghei, E. Drockenmuller, *J. Polym. Sci.*, *Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 34-38.
- [156] X. Li, X. Ni, Z. Liang, Z. Shen, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 2037-2044.
- [157] M. Yoshizawa, M. Hirao, K. Ito-Akita, H. Ohno, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1057-1062.
- [158] Y. Gu, T. P. Lodge, *Macromolecules* **2011**, *44*, 1732-1736.
- [159] Y. Ye, J.-H. Choi, K. I. Winey, Y. A. Elabd, *Macromolecules* **2012**, *45*, 7027-7035.
- [160] Z. Wang, H. Lai, P. Wu, Soft Matter 2012, 8, 11644-11653.
- [161] H. Ohno, K. Ito, Chem. Lett. 1998, 27, 751-752.
- [162] H. Ohno, *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 1407-1411.
- [163] H. Ohno, M. Yoshizawa, W. Ogihara, *Electrochim. Acta* **2004**, *50*, 255-261.
- [164] H. Ohno, Macromolecular Symposia 2007, 249-250, 551-556.
- [165] A.-L. Pont, R. Marcilla, I. De Meatza, H. Grande, D. Mecerreyes, *J. Power Sources* **2009**, *188*, 558-563.
- [166] G. B. Appetecchi, G.-T. Kim, M. Montanino, M. Carewska, R. Marcilla, D. Mecerreyes, I. De Meatza, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 3668-3675.
- [167] M. Li, S. Dong, S. Fang, L. Yang, S.-i. Hirano, J. Hu, X. Huang, *J. Appl. Electrochem.* **2012**, *42*, 851-856.
- [168] J. H. Lee, J. S. Lee, J.-W. Lee, S. M. Hong, C. M. Koo, Eur. Polym. J. 2013, 49, 1017-1022.
- [169] M. Döbbelin, I. Azcune, M. Bedu, A. Ruiz de Luzuriaga, A. Genua, V. Jovanovski, G. Cabañero, I. Odriozola, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1583-1590.
- [170] Y. Xiong, Y. Wang, H. Wang, R. Wang, *Polymer Chemistry* **2011**, 2, 2306-2315.
- [171] J. Tang, H. Tang, W. Sun, H. Plancher, M. Radosz, Y. Shen, *Chem. Commun.* **2005**, 3325-3327.

- [172] S. Supasitmongkol, P. Styring, Energy & Environmental Science 2010, 3, 1961-1972.
- [173] J. López-Darias, J. L. Anderson, V. Pino, A. M. Afonso, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2011**, *401*, 2965-2976.
- [174] H. Han, Q. Wang, X. Liu, S. Jiang, J. Chromatogr. A 2012, 1246, 9-14.
- [175] J. Feng, M. Sun, X. Wang, X. Liu, S. Jiang, J. Chromatogr. A 2012, 1245, 32-38.
- [176] T. Kim, M. Suh, S. J. Kwon, T. H. Lee, J. E. Kim, Y. J. Lee, J. H. Kim, M. Hong, K. S. Suh, *Macromol. Rapid Commun.* 2009, 30, 1477-1482.
- [177] A. Wolfson, I. F. J. Vankelecom, P. A. Jacobs, *Tetrahedron Lett.* 2003, 44, 1195-1198.
- [178] P. Zhao, Y. Leng, J. Wang, Chem. Eng. J. 2012, 204-206, 72-78.
- [179] S. Ghazali-Esfahani, H. Song, E. Paunescu, F. D. Bobbink, H. Liu, Z. Fei, G. Laurenczy, M. Bagherzadeh, N. Yan, P. J. Dyson, *Green Chemistry* **2013**, *15*, 1584-1589.
- [180] J. Huang, C.-a. Tao, Q. An, W. Zhang, Y. Wu, X. Li, D. Shen, G. Li, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 967-969.
- [181] M. Tokuda, H. Minami, Y. Mizuta, T. Yamagami, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 1130-1134.
- [182] J. Yuan, M. Antonietti, *Macromolecules* **2011**, *44*, 744-750.
- [183] J. Yuan, S. Soll, M. Drechsler, A. H. E. Müller, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17556-17559.
- [184] M. Koebe, M. Drechsler, J. Weber, J. Yuan, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 646-651.
- [185] K. Hoshino, M. Yoshio, T. Mukai, K. Kishimoto, H. Ohno, T. Kato, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41*, 3486-3492.
- [186] X. Lu, S. Xiao, X. Chen, Q. Lu, Polymer Chemistry 2011, 2, 2528-2535.
- [187] K. Vijayakrishna, S. K. Jewrajka, A. Ruiz, R. Marcilla, J. A. Pomposo, D. Mecerreyes, D. Taton, Y. Gnanou, *Macromolecules* **2008**, *41*, 6299-6308.
- [188] J. Texter, Macromol. Rapid Commun. 2012, 33, 1996-2014.
- [189] M. Tokuda, H. Minami, J. Colloid Interface Sci. 2013, 398, 120-125.
- [190] Q. Zhao, S. Soll, M. Antonietti, J. Yuan, *Polymer Chemistry* **2013**, *4*, 2432-2435.
- [191] X.-d. Mu, J.-q. Meng, Z.-C. Li, Y. Kou, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 9694-9695.
- [192] J. Yang, L. Qiu, B. Liu, Y. Peng, F. Yan, S. Shang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 4531-4538.
- [193] M. Salsamendi, J. Abad, R. Marcilla, C. Pozo-Gonzalo, A. Urbina, H. Grande, J. Colchero, D. Mecerreyes, *Polym. Adv. Technol.* **2011**, 22, 1665-1672.
- [194] T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Yamamoto, T. Aimiya, S. Notazawa, T. Takigawa, T. Inabe, T. Aida, *Small* **2006**, *2*, 554-560.
- [195] V. Georgakilas, M. Otyepka, A. B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K. C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril, K. S. Kim, *Chem. Rev.* 2012, 112, 6156-6214.
- [196] X. Zhou, T. Wu, K. Ding, B. Hu, M. Hou, B. Han, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 386-388.
- [197] M. Tunckol, S. Fantini, F. Malbosc, J. Durand, P. Serp, *Carbon* **2013**, *57*, 209-216.
- [198] R. Marcilla, M. L. Curri, P. D. Cozzoli, M. T. Martínez, I. Loinaz, H. Grande, J. A. Pomposo, D. Mecerreyes, *Small* **2006**, *2*, 507-512.
- [199] T. Kim, H. Lee, J. Kim, K. S. Suh, ACS Nano 2010, 4, 1612-1618.
- [200] S. H. Hong, T. T. Tung, L. K. Huyen Trang, T. Y. Kim, K. S. Suh, *Colloid. Polym. Sci.* **2010**, 288, 1013-1018.
- [201] Y.-S. Ye, C.-Y. Tseng, W.-C. Shen, J.-S. Wang, K.-J. Chen, M.-Y. Cheng, J. Rick, Y.-J. Huang, F.-C. Chang, B.-J. Hwang, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 10448-10453.
- [202] T. T. Tung, T. Y. Kim, J. P. Shim, W. S. Yang, H. Kim, K. S. Suh, *Org. Electron.* **2011**, *12*, 2215-2224.

- [203] T. Y. Kim, H. W. Lee, M. Stoller, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, K. S. Suh, *ACS Nano* **2011**, *5*, 436-442.
- [204] Q. Zhang, S. Wu, L. Zhang, J. Lu, F. Verproot, Y. Liu, Z. Xing, J. Li, X.-M. Song, Biosens. Bioelectron. 2011, 26, 2632-2637.
- [205] T. T. Tung, M. Castro, T. Y. Kim, K. S. Suh, J.-F. Feller, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 21754-21766.
- [206] H. Chen, G. Zhao, J. Solid State Electrochem. 2012, 16, 3289-3297.
- [207] B. Wu, D. Hu, Y. Kuang, B. Liu, X. Zhang, J. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4751-4754.
- [208] X. Bo, J. Bai, B. Qi, L. Guo, Biosens. Bioelectron. 2011, 28, 77-83.
- [209] H. J. Limbach, Dissertation Universität Mainz 2001.
- [210] H. J. Limbach, C. Holm, K. Kremer, Europhys. Lett. 2002, 60, 566-572.
- [211] G. A. Sorci, W. F. Reed, *Macromolecules* **2004**, *37*, 554-565.
- [212] A. V. Dobrynin, M. Rubinstein, Prog. Polym. Sci. 2005, 30, 1049-1118.
- [213] N. Beyth, I. Yudovin-Farber, R. Bahir, A. J. Domb, E. I. Weiss, *Biomaterials* **2006**, 27, 3995-4002.
- [214] I. Yudovin-Farber, N. Beyth, E. Weiss, A. Domb, *J. Nanopart. Res.* **2010**, *12*, 591-603.
- [215] S. Monmoton, H. Lefebvre, F. Costa-Torro, A. Fradet, *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, 209, 2382-2389.
- [216] A. S. Amarasekara, B. Callis, B. Wiredu, *Polym. Bull.* **2012**, *68*, 901-908.
- [217] N. Tomioka, D. Takasu, T. Takahashi, T. Aida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1531-1534.
- [218] S. Hernández-Ainsa, J. Barberá, M. Marcos, J. L. Serrano, *Soft Matter* **2011**, *7*, 2560-2568.
- [219] E. Schwab, S. Mecking, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2005, 43, 4609-4617.
- [220] E. Schwab, S. Mecking, *Organometallics* **2005**, 24, 3758-3763.
- [221] M. Tamaki, T. Taguchi, Y. Kitajyo, K. Takahashi, R. Sakai, T. Kakuchi, T. Satoh, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 7032-7042.
- [222] T. V. Richter, C. Bühler, S. Ludwigs, J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 43-46.
- [223] K. K. Schadt, Diplomarbeit Universität Freiburg 2011.
- [224] K. Schadt, B. Kerscher, R. Thomann, R. Mülhaupt, *Macromolecules* **2013**, *46*, 4799-4804.
- [225] B. Kerscher, Diplomarbeit Universität Freiburg 2010.
- [226] A.-K. Appel, Diplomarbeit Universität Freiburg 2010.
- [227] C. Gillig, Diplomarbeit Universität Freiburg 2010.
- [228] D. Wiedmeier, Bachelorarbeit Universität Freiburg 2012.
- [229] G. Höfle, W. Steglich, H. Vorbrüggen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 569-583.
- [230] V. Percec, S. C. Guhaniyogi, J. P. Kennedy, B. Ivan, *Polym. Bull.* **1982**, *8*, 25-32.
- [231] A. Sudo, H. Yamashita, T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 3631-3636.
- [232] S. Roller, H. Zhou, R. Haag, *Molecular Diversity* **2005**, *9*, 305-316.
- [233] E. Lieber, C. N. R. Rao, T. S. Chao, C. W. W. Hoffman, *Anal. Chem.* **1957**, 29, 916-918.
- [234] P. Klaeboe, C. J. Nielsen, H. Priebe, S. H. Schei, C. E. Sjøgren, *J. Mol. Struct.* **1986**, *141*, 161-172.
- [235] S. Hayashi, H.-o. Hamaguchi, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1590-1591.
- [236] R. E. Del Sesto, T. M. McCleskey, A. K. Burrell, G. A. Baker, J. D. Thompson, B. L. Scott, J. S. Wilkes, P. Williams, *Chem. Commun.* **2008**, *0*, 447-449.

- [237] T. Peppel, M. Köckerling, M. Geppert-Rybczyńska, R. V. Ralys, J. K. Lehmann, S. P. Verevkin, A. Heintz, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7270-7274.
- [238] Z.-L. Xie, A. Taubert, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 364-368.
- [239] J. Tang, M. Radosz, Y. Shen, *Macromolecules* **2008**, *41*, 493-496.
- [240] M. Döbbelin, V. Jovanovski, I. Llarena, L. J. Claros Marfil, G. Cabañero, J. Rodriguez, D. Mecerreyes, *Polymer Chemistry* **2011**, *2*, 1275-1278.
- [241] K. Bica, P. Gaertner, Org. Lett. 2006, 8, 733-735.
- [242] G. Wang, N. Yu, L. Peng, R. Tan, H. Zhao, D. Yin, H. Qiu, Z. Fu, D. Yin, *Catal. Lett.* **2008**, *123*, 252-258.
- [243] M. D. Nguyen, L. V. Nguyen, E. H. Jeon, J. H. Kim, M. Cheong, H. S. Kim, J. S. Lee, *J. Catal.* **2008**, 258, 5-13.
- [244] Z.-L. Xie, A. Jeličić, F.-P. Wang, P. Rabu, A. Friedrich, S. Beuermann, A. Taubert, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9543-9549.
- [245] M. S. Sitze, E. R. Schreiter, E. V. Patterson, R. G. Freeman, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2298-2304.
- [246] A. Chowdhury, S. T. Thynell, *Thermochim. Acta* **2006**, *443*, 159-172.
- [247] J. S. Avery, C. D. Burbridge, D. M. L. Goodgame, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1968**, 24, 1721-1726.
- [248] M. C. Smith, Y. Xiao, H. Wang, S. J. George, D. Coucouvanis, M. Koutmos, W. Sturhahn, E. E. Alp, J. Zhao, S. P. Cramer, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5562-5570.
- [249] T. Peppel, Dissertation Universität Rostock 2010.
- [250] S. Bodendorfer, Diplomarbeit Universität Freiburg 2012.
- [251] P. Gode, A. Hult, P. Jannasch, M. Johansson, L. E. Karlsson, G. Lindbergh, E. Malmström, D. Sandquist, *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 787-794.
- [252] W. Dong, Y. Zhou, D. Yan, H. Li, Y. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1255-1262.
- [253] T. L. Greaves, C. J. Drummond, Chem. Rev. 2007, 108, 206-237.
- [254] J. M. Altimari, J. P. Delaney, L. Servinis, J. S. Squire, M. T. Thornton, S. K. Khosa, B. M. Long, M. D. Johnstone, C. L. Fleming, F. M. Pfeffer, S. M. Hickey, M. P. Wride, T. D. Ashton, B. L. Fox, N. Byrne, L. C. Henderson, *Tetrahedron Lett.* 2012, 53, 2035-2039.
- [255] L. Timperman, P. Skowron, A. Boisset, H. Galiano, D. Lemordant, E. Frackowiak, F. Béguin, M. Anouti, *PCCP* **2012**, *14*, 8199-8207.
- [256] X. Wang, K. M. Beers, J. B. Kerr, N. P. Balsara, Soft Matter 2011, 7, 4446-4452.
- [257] M. Moreno, M. Ali Aboudzadeh, M. J. Barandiaran, D. Mecerreyes, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 1049-1053.
- [258] Y. Schneider, M. A. Modestino, B. L. McCulloch, M. L. Hoarfrost, R. W. Hess, R. A. Segalman, *Macromolecules* **2013**, *46*, 1543-1548.
- [259] X. Liang, H. Xiao, C. Qi, Fuel Process. Technol. 2013, 110, 109-113.
- [260] R. Marcilla, M. Sanchez-Paniagua, B. Lopez-Ruiz, E. Lopez-Cabarcos, E. Ochoteco, H. Grande, D. Mecerreyes, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 3958-3965.
- [261] T. D. Ho, H. Yu, W. T. S. Cole, J. L. Anderson, *Anal. Chem.* **2012**, *84*, 9520-9528.
- [262] T. Fried, G. Shemer, G. Markovich, Adv. Mater. 2001, 13, 1158-1161.
- [263] S. Stankovich, R. D. Piner, X. Chen, N. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 155-158.
- [264] K. Erickson, R. Erni, Z. Lee, N. Alem, W. Gannett, A. Zettl, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 4467-4472.
- [265] F. J. Tölle, M. Fabritius, R. Mülhaupt, Adv. Funct. Mater. 2012, 22, 1136-1144.
- [266] H. Zweifel, *Plastics Additives Handbook*, 5th ed., Hanser Verlag, München, **2001**.
- [267] K. Schulte, F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, J. Sumfleth, B. Fiedler, *Materialwiss. Werkstofftech.* **2006**, *37*, 698-703.

- [268] F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, R. E. Gorga, *J. Compos. Mater.* **2006**, *40*, 1511-1575.
- [269] D. Galpaya, M. Wang, M. Liu, N. Motta, E. Waclawik, C. Yan, *Graphene* **2012**, *1*, 30-49.
- [270] D. J. Massa, K. A. Shriner, S. R. Turner, B. I. Voit, *Macromolecules* **1995**, 28, 3214-3220.
- [271] I. Novák, I. Krupa, A. S. Luyt, J. Appl. Polym. Sci. 2004, 94, 529-533.
- [272] S. Z. D. Cheng, J. J. Janimak, A. Zhang, E. T. Hsieh, *Polymer* **1991**, *32*, 648-655.
- [273] G. Pfaff, Chem. unserer Zeit 1997, 31, 6-16.
- [274] R. Abrams, M. Ali, P. Denton, J. Igualada, M. Groen, E. Gschwind, *Plastics, Additives and Compounding* **2001**, *3*, 18-25.
- [275] J. Markarian, Plastics, Additives and Compounding 2009, 11, 12-15.
- [276] J. T. Lutz, Jr., *Thermoplastic Polymer Additives*, Marcel Dekker, New York, **1989**.
- [277] X. E. Zhao, K. C. Suddeth, P. D. Moore, R. Batlaw, U.S. Pat. Nr. 5948152 (1999).
- [278] D. Schmaljohann, P. Pötschke, R. Hässler, B. I. Voit, P. E. Froehling, B. Mostert, J. A. Loontjens, *Macromolecules* **1999**, *32*, 6333-6339.
- [279] E. M. M. de Brabander-van den Berg, P. E. Froehling, S. Stevelmans, J. C. M. Van Hest, *Int. Pat. WO 97/19987 (1997), U.S. Pat. Nr. 5998565 (1999)*.
- [280] M. Müller, T. W. Mathers, A. P. Davis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3813-3815.
- [281] J. Wu, W. Pisula, K. Müllen, Chem. Rev. 2007, 107, 718-747.
- [282] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, *Science* **2008**, *321*, 385-388.
- [283] P. Steurer, R. Wissert, R. Thomann, R. Mülhaupt, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, 30, 316-327.
- [284] T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao, N. H. Kim, S. Bose, J. H. Lee, *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 1350-1375.
- [285] J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, *Polymer* **2011**, *52*, 5-25.
- [286] N. G. Sahoo, S. Rana, J. W. Cho, L. Li, S. H. Chan, Prog. Polym. Sci. 2010, 35, 837-867.
- [287] H. J. Salavagione, G. Martínez, G. Ellis, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 1771-1789.
- [288] H. Yang, C. Shan, F. Li, D. Han, Q. Zhang, L. Niu, *Chem. Commun.* **2009**, 3880-3882
- [289] N. Karousis, S. P. Economopoulos, E. Sarantopoulou, N. Tagmatarchis, *Carbon* **2010**, *48*, 854-860.
- [290] M. Quintana, K. Spyrou, M. Grzelczak, W. R. Browne, P. Rudolf, M. Prato, ACS Nano 2010, 4, 3527-3533.
- [291] M. Quintana, E. Vazquez, M. Prato, Acc. Chem. Res. 2013, 46, 138-148.
- [292] D. Katsigiannopoulos, E. Grana, A. Avgeropoulos, P. M. Carrasco, I. Garcia, I. Odriozola, E. Diamanti, D. Gournis, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 1181-1186.
- [293] X. Pei, Y. Xia, W. Liu, B. Yu, J. Hao, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 7225-7237.
- [294] J. Yang, X. Yan, F. Chen, P. Fan, M. Zhong, *J. Nanopart. Res.* **2013**, *15*, Article: 1383.
- [295] M. Quintana, A. Montellano, A. E. del Rio Castillo, G. V. Tendeloo, C. Bittencourt, M. Prato, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9330-9332.
- [296] A.-K. Appel, Dissertation Universität Freiburg 2013.
- [297] A.-K. Appel, R. Thomann, R. Mülhaupt, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 1249-1255.
- [298] B. Kerscher, A.-K. Appel, R. Thomann, R. Mülhaupt, *Macromolecules* **2013**, *46*, 4395-4402.

Literatur

- [299] Y. Xu, C. Gao, H. Kong, D. Yan, Y. Z. Jin, P. C. P. Watts, *Macromolecules* **2004**, *37*, 8846-8853.
- [300] A.-K. Appel, R. Thomann, R. Mülhaupt, *Polymer* **2012**, *53*, 4931-4939.
- [301] P. Rademacher, W. Wiegräbe, W. Lüttke, Chem. Ber. 1967, 100, 1213-1229.
- [302] D. A. Shirley, W. H. Reedy, J. Am. Chem. Soc. 1951, 73, 458-459.
- [303] K. Bouchmella, B. Boury, S. G. Dutremez, A. van der Lee, *Chemistry A European Journal* **2007**, *13*, 6130-6138.

13 Kurzzusammenfassung

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stehen nanostrukturierte polyionische Flüssigkeiten (PILs) auf Basis von hyperverzweigtem Poly(3-ethyl-3-hydroxymethyloxetan) (PEHO). Diese PILs mit zwiebelartiger Topologie bestehen aus einem kompakten Polyoxetan-Kern, einer polaren inneren Schale aus polymergebundenen Imidazolium-Kationen und niedermolekularen Anionen sowie einer unpolaren äußeren Schale aus Alkylketten. Ein Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung einiger bereits bekannter sowie zahlreicher neuer Mitglieder dieser Familie hyperverzweigter Polyelektrolyte. Ein weiteres Thema bestand in der Evaluierung neuer Anwendungen dieser PILs, wobei der Fokus auf der mit einer ausgeprägten äußeren Octadecylschale ausgestatteten PIL ruhte. Ein weiteres Ziel der Arbeit bestand in der Herstellung neuartiger Hybridmaterialien aus funktionalisiertem Graphen (FG) mit aufgepfropften hyperverzweigten PILs.

Mittels kationischer Polymerisation wurde hyperverzweigtes PEHO mit Molmassen von 2000-2500 g/mol und hohen Verzweigungsgraden von bis zu 51% erhalten. Durch Tosylierung der OH-Gruppen wurde tosyliertes PEHO hergestellt, welches als Edukt für weitere Funktionalisierungen diente. Ausgehend von tosyliertem PEHO konnten zwei interessante, bislang unbekannte neutrale PEHO-Derivate hergestellt werden: das mit NH₂-Gruppen dekorierte PEHO-Amin und das mit ungeladenen Imidazolringen ausgestattete PEHO-Imidazol. Sowohl das tosylierte PEHO als auch das Imidazol-funktionalisierte PEHO wurden als Ausgangsmaterialien zur Synthese diverser nanostrukturierter PILs eingesetzt. Neben den bereits bekannten PEHO-Alkylimidazolium-Tosylaten mit äußerer Schale aus Methyl-, *n*-Butyl- und *n*-Octadecylresten wurden verschiedene neue PILs hergestellt, wodurch die Produktpalette dieser hyperverzweigten Polyelektrolyte enorm erweitert werden konnte. So wurden erstmals PEHO-Imidazolium-PILs mit ungesättigten Allyl- und Propargylresten, mit magnetischen FeCl₄-Anionen und mit protischen Imidazoliumringen synthetisiert. Die Umsetzung von PEHO-Imidazol mit Polyethylenglykol-Ditosylat bewirkte eine Vernetzung, wodurch neuartige kovalente polyionische Netzwerke erhalten wurden, die sich durch eine starke und reversible Quellbarkeit in Wasser auszeichneten. Weiterhin wurde ein neues PEHO-Polyanion mit einer Schale aus Natriumbenzolsulfonat-Gruppen hergestellt.

Die Untersuchung potentieller Anwendungen des PEHO-Octadecylimidazolium-Tosylats offenbarte zahlreiche und vielseitige neue Einsatzmöglichkeiten dieser mizellartigen PIL als Nanotransporter und Dispergiermittel. Transportexperimente zeigten, dass sich die amphiphile PIL nicht nur zum Phasentransfer hydrophiler Moleküle, sondern auch zum Transport und zur Solubilisierung von Nanopartikeln einschließlich FG-Nanoplättchen in unpolaren Lösungsmitteln einsetzen lässt. Zudem erwies sich diese PIL aufgrund der organophilen n-Octadecylketten als hochkompatibles Additiv für unpolare Polyolefine. Durch Einarbeitung in Polypropylen und ein Ethen-Octen Copolymer mittels Schmelzextrusion wurden PIL-Polyolefin-Blends erhalten, in denen die hyperverzweigte PIL in Form von Nanophasen dispergiert ist. Diese Nanokompartimente ermöglichten eine Solubilisierung hydrophiler Farbstoffe, wodurch homogen und intensiv leuchtend gefärbte Materialien erhalten wurden. Dies offenbart die hervorragende Eignung der PEHO-Octadecylimidazolium-PIL zum Transport hydrophiler Moleküle in unpolaren Polymerschmelzen, wohingegen sich die analoge n-butylsubstituierte PIL und eine amphiphile niedermolekulare IL als nur wenig effektiv erwiesen. Die amphiphile PIL konnte weiterhin vorteilhaft bei der Herstellung von Nanokompositen aus FG und Polystyrol (PS) eingesetzt werden. Verglichen mit den reinen FG-PS-Kompositen bewirkte die PIL eine deutlich gleichmäßigere Dispergierung des FG unter Ausbildung leitfähiger Netzwerke, woraus eine signifikante Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit resultierte.

Ausgehend von FG mit aufgepfropftem hyperverzweigtem PEHO wurden neuartige Hybridmaterialien aus FG und kovalent angebundenen PEHO-Alkylimidazolium-PILs hergestellt. Mittels polymeranaloger Reaktionen wurden die aufpolymerisierten PEHO-Bäumchen mit Methylimidazolium- sowie Octadecylimidazolium- Tosylat-Gruppen ausgestattet. Die FG-PIL-Hybridmaterialien mit kovalent angebundener hydrophiler bzw. organophiler PIL zeigten eine ausgezeichnete Dispergierbarkeit in Wasser bzw. unpolaren Medien. Der Vergleich mit bloßen Mischungen aus FG und entsprechender hyperverzweigter PIL belegte den positiven Effekt der kovalenten Verknüpfung von FG und PIL auf die Dispersionsstabilität. Darüber hinaus zeichneten sich die neuen FG-PIL-Materialien durch das Vorliegen hauptsächlich einzelner FG-Nanoplättchen und die Fähigkeit zur Bildung dünner Filme mit flach orientierten Graphen-Schichten aus.

14 Lebenslauf

Diese Seite enthält persönliche Daten. Sie ist deshalb nicht Bestandteil der Online-Veröffentlichung.

15 Anhang

Nachfolgend sind die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Proben und Versuche mitsamt den zugehörigen Bezeichnungen im Laborjournal aufgelistet. Die mit "MB" bezeichneten Proben wurden zusammen mit *Mathias Braun* im Rahmen eines Mitarbeiterpraktikums hergestellt. Die Synthese der mit dem Kürzel "DW" beginnenden Proben erfolgte gemeinsam mit *Daniel Wiedmeier* im Rahmen seiner Bachelorarbeit. Die Proben mit dem Kürzel "FB" wurden in Zusammenarbeit mit *Fabian Beckert* hergestellt.

PEHO-1	BK 39
РЕНО-2	BK 156
РЕНО-3	DW 2
PEHO-TFA-1	BK 40
PEHO-TFA-2	BK 157
PEHO-TFA-3	DW 6
PEHO-OTs-1	BK 57
PEHO-OTs-2	DW 13
PEHO-N ₃	MB 13
PEHO-NH ₂	BK 274
PEHO-Im-1	BK 253
PEHO-Im-2	BK 261
PEHO-Im-3	BK 276
PEHO-C ₁ ImOTs-1	BK 149
PEHO-C ₁ ImOTs-2	BK 265
PEHO-C ₁ ImOTs-3	BK 273-1
PEHO-C ₄ ImOTs	BK 100
PEHO-C ₁₈ ImOTs	BK 147
PEHO-AllImOTs	BK 145
PEHO-PaImOTs	BK 190
PEHO-C ₁ ImCl-1	BK 207
PEHO-C ₁ ImCl-2	BK 223

Anhang

PEHO-C ₁ ImFeCl ₄ -1	BK 212
PEHO-C ₁ ImFeCl ₄ -2	BK 211
PEHO-C ₁ ImFeCl ₄ -3	BK 229
PEHO-OPhSO ₃ Na	BK 185
PEHO-HImOTs	BK 263
PEHO-PaImBr-1	BK 275
PEHO-PaImBr-2	BK 277
PIL-Hex _{0.25} ^{RT}	BK 272
PIL-PEG _{0.25} ^{RT}	BK 285A
$PIL-PEG_{0.50}^{RT}$	BK 285B
PIL-PEG _{0.50} -1	BK 293D
PIL-PEG _{0.25}	BK 313 A
PIL-PEG _{0.50} -2	BK 313 B
PIL-PEG _{0.75}	BK 313 C
PIL-PEG _{1.00}	BK 313 D
PEHO-C ₂ ImOTs _{0.50}	BK 295
E133/PIL _{Transfer}	BK 162
Fe ₃ O ₄ -NPs	BK 245
Fe ₃ O ₄ /PIL _{Transfer}	BK 245-2
FG/PIL _{Transfer}	BK 283
FG/PIL _{Disp.}	BK 258
PP	BK 160-Ref
PP/PEHO-C ₁₈ ImOTs-0.25	BK 160-1
PP/PEHO-C ₁₈ ImOTs-0.5	BK 160-2
PP/PEHO-C ₁₈ ImOTs-1.0	BK 160-3
PP/PEHO-C ₁₈ ImOTs-2.0	BK 160-4
PP/PEHO-C ₄ ImOTs-0.25	MB 3-1
PP/PEHO-C ₄ ImOTs-0.5	MB 3-2
PP/PEHO-C ₄ ImOTs-1.0	MB 3-3
PP/PEHO-C ₄ ImOTs-2.0	MB 3-4
TPE	MB 5-Ref
TPE/PEHO-C ₁₈ ImOTs-0.25	MB 5-1
TPE/PEHO-C ₁₈ ImOTs-0.5	MB 5-2
TPE/PEHO-C ₁₈ ImOTs-1.0	MB 5-3

TPE/PEHO-C ₁₈ ImOTs-2.0	MB 5-4
PEHO-C ₁₈ ImOTs/E133(7:1)	BK 165 a
PEHO-C ₁₈ ImOTs/E133(14:3)-1	BK 165 b
PEHO-C ₁₈ ImOTs/E133(14:3)-2	MB 10
PEHO-C ₄ ImOTs/E133(14:3)	MB 4
C ₁ C ₁₈ ImOTs/E133(14:3)	BK 268
PEHO-C ₁₈ ImOTs/MeRot(7:1)	MB 11
PP/PEHO-C ₁₈ ImOTs/E133-0.04	BK 168-1
PP/PEHO-C ₁₈ ImOTs/E133-0.11	BK 168-2
PP/PEHO-C ₄ ImOTs/E133-0.11	MB 18
PP/C ₁ C ₁₈ ImOTs/E133-0.11	BK 269
PP/E133-0.11	BK 160-F1
TPE/PEHO-C ₁₈ ImOTs/E133-0.11	MB 17-4
TPE/E133-0.11	MB 6-1
TPE/PEHO-C ₁₈ ImOTs/MeRot-0.04	MB 17-1
TPE/MeRot-0.04	MB 6-3
PS/FG/PIL-1.0	FB 157-A
PS/FG/PIL-2.5	FB 157-B
PS/FG/PIL-5.0	FB 162-B
PS/FG-1.0	FB 142-B
PS/FG-2.5	FB 153-A
PS/FG-5.0	FB 153-B
FG-PEHO-OTs-1	BK 301
FG-PEHO-OTs-2	BK 310
FG-PEHO-C ₁ ImOTs-1	BK 308
FG-PEHO-C ₁ ImOTs-2	BK 315
FG-PEHO-C ₁₈ ImOTs	BK 316
1- <i>n</i> -Octadecyl- <i>p</i> -toluolsulfonat	BK 146
1-Methyl-3-octadecylimidazolium Tosylat	BK 252
4-Hydroxybenzolsulfonsäure-Dinatriumsalz	BK 180
Dihydrat	
1- <i>n</i> -Octadecylimidazol	BK 143-F2
1-Propargylimidazol	BK 187