

Funktionalisierung von Ölsäuremethylester und Alkydharzen für die photoinduzierte radikalische Polymerisation im UV Bereich

Eingereicht an der

Mathematisch – Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität
Potsdam

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

„doctor rerum naturalium

(Dr. rer. Nat.)

in der Wissenschaftsdisziplin Polymerchemie

vorgelegt von

Sebastian Walther

Gutachter:

1. Prof. Dr. Veronika Strehmel
2. Prof. Dr. André Laschewsky
3. Prof. Dr. Cordt Zollfrank

Tag der mündlichen Prüfung: 23.11.2018

Dieses Werk ist unter einem Creative Commons Lizenzvertrag lizenziert:
Namensnennung – Keine kommerzielle Nutzung 4.0 International
Um die Bedingungen der Lizenz einzusehen, folgen Sie bitte dem Hyperlink:
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>

Online veröffentlicht auf dem
Publikationsserver der Universität Potsdam:
URN urn:nbn:de:kobv:517-opus4-421467
<https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus4-421467>

„Wege entstehen dadurch, dass man sie geht.“

Franz Kafka

Eigenständigkeitserklärung:

Hiermit erkläre ich, dass die hier vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die hier angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt wurden. Die Arbeit wurde bisher an keiner anderen Hochschule zur Begutachtung eingereicht.

Potsdam, 19. 6. 2018.

Walther, Sebastian

Wissenschaftliche Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt die Synthese und Charakterisierung von funktionalisierten Alkydharzen und die photoinduzierte Polymerisation dieser unter Einsatz einer Quecksilberdampflampe oder einer UV LED mit unterschiedlicher Lichtintensität. Der Fokus dieser Arbeit bestand in der gezielten Substitution der internalen Doppelbindungen der Fettsäureester durch reaktivere Gruppen, wie Acrylate oder Methacrylate, welche für Alkydharze in dieser Form so in der Literatur nicht beschrieben sind. Untersuchungen des Polymerisationsverhaltens dieser funktionalisierten Harze wurden mit der Photo DSC durchgeführt, wobei Bis – (4 – methoxybenzoyl) diethylgermanium als Photoinitiator diente. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass die Harze radikalisch polymerisiert werden können und eine geringere Abhängigkeit von der Umgebungsatmosphäre (Luftsauerstoff bzw. Stickstoff) vorliegt. Dies ist so in der Literatur für funktionalisierte Alkydharze nicht bekannt. Abmischungen von unterschiedlichen Monomeren und funktionalisierten Harzen bewirkten eine Steigerung der Viskosität sowie eine Verringerung der Sauerstoffinhibierung im Zuge der photoinduzierten Polymerisation unter Luftsauerstoff für die Quecksilberdampflampe und der UV LED.

Zur Untersuchung der sauerstoffinhibierenden Wirkung der Harze sind Synthesen unterschiedlicher, funktionalisierter Ölsäuremethylester als Modellsubstanzen durchgeführt worden. Ein verbessertes Polymerisationsverhalten und eine geringe Abhängigkeit von der Umgebungsatmosphäre konnte für die Modelle nachgewiesen werden. Zur Aufklärung des verbesserten Polymerisationsverhaltens sind gezielt Substituenten (Imidazol, Brom, Alkohol, Acetat) in den funktionalisierten Ölsäuremethylester eingebaut worden, um den Einfluss dieser aufzuzeigen. Im Rahmen dieser Synthesen sind neuartige Strukturen synthetisiert worden, welche so in der Literatur nicht beschrieben sind. Die Gegenüberstellung der Polymerisationszeit, der Umsatz der (Meth-)Acrylatgruppen sowie die Zeit zum Erreichen der maximalen Polymerisationsgeschwindigkeit unter Verwendung von unterschiedlichen UV Lichtquellen hat einen Einfluss der Substituenten auf das Polymerisationsverhalten gezeigt.

Scientific Abstract

The present work deals with the synthesis and characterization of functionalized alkyl resins and the photoinduced polymerization of them with different UV light sources. The focus of this work was the targeted substitution of the internal double bonds of fatty acid esters by more reactive groups such as acrylates or methacrylates, which are not described in the literature for alkyd resins in this form. Differences in the basic polymerizability of these functionalized resins were carried out with the Photo DSC, with Bis – (4 – methoxybenzoyl) diethylgermane serving as the photoinitiator. The results showed that the resins could be radically polymerized and also had a lower dependence on the ambient atmosphere. This is not described in the literature for functionalized alkyd resins. Blends of different monomers and the functionalized resins also showed that in addition to the increase in viscosity and the polymerizability of the monomers was improved under atmospheric oxygen.

The reference used was methyl oleate, which had been functionalized via the same routes of synthesis and polymerized photochemically. In the context of these syntheses, novel monomers have been synthesized which are thus unknown in the literature.^[1] The reference substances confirmed the behavior of the functionalized resins and showed improved polymerization behavior under atmospheric oxygen. To elucidate these properties, different functionalized methyl oleate have been synthesized to investigate the influence of the substituents on the polymerizability under atmospheric oxygen. In particular, the polymerization time, the conversion of the (meth) acrylate groups and the time to reach the maximum polymerization rate played a decisive role.

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
Abkürzungsverzeichnis	V
1. Einleitung	4
2. Theoretische Grundlagen	4
2.1 Alkydharze	4
2.2 Modifikation von Alkydharzen	8
2.2.1 Vinylische- und (meth-)acrylierte Alkydharze	9
2.2.2 Urethan modifizierte Alkydharze	9
2.2.3 Halogenierte Alkydharze	9
2.2.4 Funktionalisierte Harze via Diels Alder	10
2.2.5 Epoxidierte Alkydharze	10
2.3 Grundlagen der UV induzierten Photopolymerisation	11
2.3.1 Bestrahlungsquellen für die UV induzierte Photopolymerisation	11
2.3.2 Grundlagen der Photoinitiation und Typen von Photoinitiatoren	12
2.3.3 Mechanismus der Sauerstoffinhibierung im Zuge der Photopolymerisation	12
2.4 Methode zur Messung der Oberflächenpolarität	15
3 Ergebnisse und Diskussion	18
3.1 Funktionalisierung von Ölsäuremethylester	18
3.2 Synthese funktionalisierter Ölsäuremethylester und Alkydharze	19
3.2.1 Epoxidierung von Ölsäuremethylester und Alkydharzen	20
3.2.2 Funktionalisierung von Harzen über Oxiran - Ringöffnung mit (Meth-)Acrylsäure	25
3.2.3 Funktionalisierung der Harze mit Methacrylsäureanhydrid	26
3.2.4 Funktionalisierung der Harze mit NBS - Acrylsäure	27
3.3 Polymerisation von funktionalisierten Ölsäuremethylestern mit AIBN	28
3.4 Polymerisation von funktionalisierten Ölsäuremethylestern mit HQL Dampflampe und Ivocerin® als Photoinitiator	30
3.4.1 Ergebnisse der Bestrahlung der synthetisierten Acrylate mit der HQL	30
3.4.2 Ergebnisse der Bestrahlung der synthetisierten Methacrylate mit der HQL	34
3.4.3 Ergebnisse der Bestrahlung der synthetisierten Alkydharze mit der HQL	40

3.5	Ergebnisse der Bestrahlung von Harz - Monomer Abmischungen mit der HQL	43
3.5.1	Ergebnisse der Bestrahlung von Harz - Acrylat Abmischungen mit der HQL	44
3.5.2	Ergebnisse der Bestrahlung von Harz - Methacrylat Abmischungen mit der HQL	46
3.6	Photo DSC Messungen mit der UV LED Lampe	49
3.6.1	Ergebnisse der Bestrahlung der synthetisierten Acrylate mit der UV LED	50
3.6.2	Ergebnisse der Bestrahlung der synthetisierten Methacrylate mit der UV LED	53
3.7	Ergebnisse der Bestrahlung von Harz - Monomer Abmischungen mit der UV LED	58
3.7.1	Ergebnisse der Bestrahlung von Harz - Acrylat Abmischungen mit der UV LED	58
3.7.2	Ergebnisse der Bestrahlung von Harz - Methacrylat Abmischungen mit der UV LED	60
3.8	Ergebnisse der Bestrahlung einer Druckfarben - Harzabmischung	61
3.8.1	Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen mit der OWRK Methode	62
4	Zusammenfassung	64
5	Experimentalteil	66
5.1	Spektroskopische Methoden	66
5.2	Photo DSC Messungen	67
5.3	Weitere Geräte	68
5.4	Kennzahlenbestimmung der Harze	69
5.5	OWRK Methode Probenvorbereitung	70
5.6	Chemikalien	71
5.7	Synthesevorschriften	73
5.7.1	Synthese von Methyl 10 hydroxy – 9 – (1H – imidazol – 1 – yl) oxtadecanoat / Methyl 9 hydroxy – 10 – (1H – imidazol – 1 – yl) oxtadecanoat Isomerengemisch (IMOHMO)	76
5.7.2	Synthese von 1 – (10 – hydroxy – 18 – methoxy – 18 oxooctadecan – 9 – yl) – 3 – (4 – vinylbenzyl) – 1H – imidazol – 3 ium iodid / 1 – (10 – hydroxy – 1 – methoxy – 1 – oxooctadecan – 9 yl) – 3 – (4 – vinylbenzyl) – 1H – imidazol – 3 ium iodid Isomerengemisch (IMOHMO.StI)	77

5.7.3	Synthese von 1 – (10 – hydroxy – 18 – methoxy – 18 oxooctadecan – 9 – yl) – 3 – (4 – vinylbenzyl) – 1H – imidazol – 3 ium bis (trifluormethylsulfonyl) imid / 1 – (10 – hydroxy – 1 – methoxy – 1 – oxooctadecan – 9 yl) – 3 – (4 – vinylbenzyl) – 1H – imidazol – 3 ium bis (trifluormethylsulfonyl) imid Isomerengemisch (IMOHMO.StNTf ₂)	78
5.7.4	Synthese von Methyl 10 – acetoxyl – 9 (methacryloyloxy) octadecanoat / Methyl 9 – acetoxyl – 10 (methacryloyloxy) octadecanoat Isomerengemisch (AcMAMO)	79
5.7.5	Synthese von Methyl 10 – (1H – imidazol – 1 – yl) – 9 – (methacryloyloxy) octadecanoat / Methyl 9 – (1H – imidazol -1 – yl) – 10 – (methacryloyloxy) octadecanoat Isomerengemisch (MAIMMO)	80
5.7.6	Synthese von 3 – Benzyl – 1 – (10 – (methacryloyloxy) – 1 – methoxy – 1 – oxooctadecan – 9 – yl) – 1H – imidazol – 3 – ium bromid / 3 – Benzyl – 1 – (10 – (methacryloyloxy) – 18 – methoxy – 18 oxooctadecan – 9 – yl) 1H imidazol – 3 – ium Bromid Isomerengemisch (MAIMMO.BzBr)	81
5.7.7	Synthese von 3 – Benzyl – 1 – (10 – (methacryloyloxy) – 1 – methoxy – 1 – oxooctadecan – 9 – yl) – 1H – imidazol – 3 – ium bis (trifluormethylsulfonyl) imid / 3 – Benzyl – 1 – (10 – (methacryloyloxy) – 18 – methoxy – 18 oxooctadecan – 9 – yl) 1H imidazol – 3 – ium bis (trifluormethylsulfonyl) imid Isomerengemisch (MAIMMO.BzNTf ₂)	82
5.8	Synthesevorschrift der funktionalisierten Alkydharze	83
5.8.1	Synthesevorschrift AR	83
5.8.2	Synthesevorschrift EAR	84
5.8.3	Synthesevorschrift AROHA	85
5.8.4	Synthesevorschrift AROHMA	86
5.8.5	Synthesevorschrift ARBrA	87
5.9	Polymerisation von funktionalisierten Ölsäuremethylestern mit AIBN	88
5.9.1	Polymerisation von Methyl 9 – hydroxy – 10 (acryloyloxy) octadecanoat / Methyl 10 – hydroxy – 9 (acryloyloxy) octadecanoat Isomerengemisch	88
5.9.2	Polymerisation von Methyl 9 – hydroxy – 10 (methacryloyloxy) octadecanoat / Methyl 10 – hydroxy – 9 (methacryloyloxy) octadecanoat Isomerengemisch	89
5.9.3	Polymerisation von Methyl 10 – (acryloyloxy) – 9 bromooctadecanoat / Methyl 9 – (acryloyloxy) – 10 bromooctadecanoat Isomerengemisch	90

5.9.4	Polymerisation von Methyl 10 – (methacryloyloxy) – 9	91
	bromooctadecanoat / Methyl 9 – (methacryloyloxy) – 10	
	bromooctadecanoat Isomerengemisch	
5.9.5	Polymerisation von Laurylacrylat	92
5.9.6	Polymerisation von Laurylmethacrylat	93
	Literaturverzeichnis	94
	Anhang	105
A	Untersuchung der antimikrobiellen Eigenschaften von	106
	Imidazoliumsalzen	
B	Weitere Tabellen	109
C	Experimente mit NIR	114
D	NMR Spektren	117

Abkürzungsverzeichnis

Alkyd	acid + alcohol
DB	Doppelbindung
DH	Wasserstoffdonor
DIN	Deutsche Industrienorm
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EEW	Epoxid Equivalent Weight
EN	Europäische Norm
EU	Europa
FT IR	Fourier Transformation Infrarot Spektroskopie
GPC	Gelpermerationschromatographie
HQL	Hochdruck - Quecksilberdampfampe
Ils	Ionic Liquids
IZ	Iodzahl
LED	light emitting diode
Min	Minute
M_n	Zahlenmittlere Molmasse
M_w	Gewichtsmittlere Molmasse
M_z	Zentrifugenmittlere Molmasse
OHZ	Hydroxylzahl
PI	Photoinitator
PVA	Polyvinylalkohol
R	Radikal
RI	Refractiv Index
R_p^{\max}	Maximale Polymerisationsgeschwindigkeit
RT	Raumtemperatur
S	Sekunde
SZ	Säurezahl
TEA	Triethylamin
θ	Kontakt-/Randwinkel
UP	Ungesättigte Polyesterharze
UV VIS	Ultra Violett Visible Spektroskopie
UV	Ultra violett
V	Volumen
VOC	volatile organic compound
X_i	Umsatz i
Y_i	Grenzflächenenergie induzierter Dipole (dispers, polar)

γ_L	Oberflächenenergie der Flüssigkeit
γ_s	Oberflächenenergie des Festkörpers
γ_{sL}	Grenzflächenspannung der Phasengrenze flüssig/fest
γ_{sv}	Oberflächenenergie des Festkörpers unter Luftsauerstoff
W_a	Adhäsionsarbeit

Substanzen und Chemikalien

AIBN	Azobis(isobutyronitril)
ARMA	Alkyd resin Methacrylated
AROHMA	Alkyd resin Hydroxyl Methacrylated
AcMAMO	Synthese von Methyl 10 – acetoxyl – 9 (methacryloyloxy) octadecanoat / Methyl 9 – acetoxyl – 10 (methacryloyloxy) octadecanoat Isomerengemisch
ABrMO	Methyl 10 – (acryloyloxy) – 9 bromooctadecanoat / Methyl 9 – (acryloyloxy) – 10 bromooctadecanoat Isomerengemisch
AOHMO	Methyl 9 – hydroxy – 10 (methacryloyloxy) octadecanoat / Methyl 10 – hydroxy – 9 (methacryloyloxy) octadecanoat Isomerengemisch
AROHMA	Alkyd resin Hydroxyl Acrylated
ARBrA	Alkyd resin Bromine Acrylated
EMO	Methyl – 9, 10 – oxirane octadecanoat
HDDA	1, 6 - Hexandioldiacrylat
HDDMA	1, 6 - Hexandioldimethacrylat
IMOHMO	Synthese von Methyl 10 hydroxy – 9 – (1H – imidazol – 1 – yl) octadecanoat / Methyl 9 hydroxy – 10 – (1H – imidazol – 1 – yl) octadecanoat Isomerengemisch
IMOHMO.Stl	Synthese von 1 – (10 – hydroxy – 18 – methoxy – 18 oxooctadecan – 9 – yl) – 3 – (4 – vinylbenzyl) – 1H – imidazol – 3 ium iodid / 1 – (10 – hydroxy – 1 – methoxy – 1 – oxooctadecan – 9 yl) – 3 – (4 – vinylbenzyl) – 1H – imidazol – 3 ium iodid Isomerengemisch

IMOHMO.StNTf ₂	Synthese von 1 – (10 – hydroxy – 18 – methoxy – 18 oxooctadecan – 9 – yl) – 3 – (4 – vinylbenzyl) – 1H – imidazol – 3 ium bis (trifluormethylsulfonyl) imid / 1 – (10 – hydroxy – 1 – methoxy – 1 – oxooctadecan – 9 yl) – 3 – (4 – vinylbenzyl) – 1H – imidazol – 3 ium bis (trifluormethylsulfonyl) imid Isomerengemisch
Ivocerin®	Bis – (4 – methoxybenzoyl) diethylgermanium
LA	Laurylacrylat
LMA	Laurylmethacrylat
MABrMO	Methyl 10 – bromo – 9 – (methacryloyloxy) octadecanoat / Methyl 9 – bromo – 10 – (methacryloyloxy) octadecanoat Isomerengemisch
MAIMMO	Synthese von Methyl 10 – (1H – imidazol – 1 – yl) – 9 – (methacryloyloxy) octadecanoat / Methyl 9 – (1H – imidazol -1 – yl) – 10 – (methacryloyloxy) octadecanoat Isomerengemisch
MAIMMO.BzBr	Synthese von 3 – Benzyl – 1 – (10 – (methacryloyloxy) – 1 – methoxy – 1 – oxooctadecan – 9 – yl) – 1H – imidazol – 3 – ium bromid / 3 – Benzyl – 1 – (10 – (methacryloyloxy) – 18 – methoxy – 18 oxooctadecan – 9 – yl) 1H imidazol – 3 – ium Bromid Isomerengemisch
MAIMMO.BzNTf ₂	Synthese von 3 – Benzyl – 1 – (10 – (methacryloyloxy) – 1 – methoxy – 1 – oxooctadecan – 9 – yl) – 1H – imidazol – 3 – ium bis (trifluormethylsulfonyl) imid / 3 – Benzyl – 1 – (10 – (methacryloyloxy) – 18 – methoxy – 18 oxooctadecan – 9 – yl) 1H imidazol – 3 – ium bis (trifluormethylsulfonyl) imid Isomerengemisch
MAOHMO	Methyl 10 – hydroxy – 9 – (methacryloyloxy) octadecanoat / Methyl 9 – hydroxy – 10 – (methacryloyloxy) oxtadecanoat
TMPTA	Trimethylolpropantriacylat
TMPTMA	Trimethylolpropantrimethacrylat

1 Einleitung

Chemische Verfahren, die Herstellung von spezifischen Chemikalien sowie die Anforderung an die Industrie sind in den vergangenen Jahrzehnten stets anspruchsvoller geworden. Das ist auf die abnehmenden fossilen Ressourcen, aber auch auf das erhöhte Umweltbewusstsein zurückzuführen. Dabei ist es nicht verwunderlich, dass eine Reduzierung der Abfallprodukte, sowie eine Wiederverwertung von Nebenprodukten oder eine Weiterarbeitung dieser hoch im Kurs stehen. [Vac, 06], [Nay, 01], [Ray, 98], [Sou, 00], [Sou, 01] Es besteht weiterhin Interesse, chemische Verfahren zu optimieren, besonders in Hinsicht auf die Reduzierung von leicht flüchtigen Komponenten (VOC – volatile organic compound) und hinsichtlich der Energieeffizienz. [Hol, 03], [All, 99], [Sal, 02]

Auf Grund des Verbrauches der fossilen Rohstoffe wachsen die Kosten für jene Monomere, Harze und Lacke, die solche als Grundlage verwenden. Viele Monomere, welche zur Kunststoffherstellung Anwendung finden, basieren auf fossilen Ausgangsmaterialien.

Nachwachsende Rohstoffe, wie Öle und Fette, können bereits zur Herstellung von Monomeren Anwendung finden. Sie stellen eine kostengünstige und nachhaltige Ressource dar, welche mit geringem Aufwand in die gewünschten Komponenten umgesetzt werden können.

Möglichkeiten zur Herstellung einiger Monomere bestehen in der Veresterung der Säurefunktion, Metathesereaktion [Mol, 02], [Mol, 04] der internalen Doppelbindung zur Ausbildung von vinylischen Endgruppen [Bie, 88], [Gun, 01] sowie der Epoxidierung [Sha, 07], [Swe, 54] und der Michael Additionsreaktion. [Mal, 96] Die Epoxide stellen hierbei bereits Monomere für die kationische Polymerisation dar. [San, 14], [Wal, 16]

Alkydharze, welche bereits seit Jahrzehnten Anwendungen als Bindemittel finden, basieren auf nachwachsenden Rohstoffen wie Sojabohnenöl und Rapsöl. Diese sind nicht so stark von den steigenden Kosten betroffen und können so eine Alternative für jene Ausgangsmaterialien darstellen, die künftig nicht mehr erhältlich sein werden. [Sou, 12]

Die freie radikalische Polymerisation stellt eine der am bekanntesten Polymerisationsarten dar, welche eine breite Anwendung in der Industrie zur Herstellung von Oberflächenbeschichtungen oder Kunststoffen findet. [Mat, 02], [Eli, 09]

Die Initiierung kann dabei thermisch oder photochemisch erfolgen. Der wesentliche Vorteil der photochemisch induzierten Polymerisation, gegenüber der thermisch initiierten, liegt in der Orts- und Zeitauflösung, der geringeren Arbeitstemperatur sowie der schnellen photolytischen Radikalbildung. Als Strahlungsquellen finden hier besonders die Hochdruck - Quecksilberdampflampen (HQL) Anwendung. Eine EU Richtlinie von 2004 [EU, 04] fordert den Austausch von gängigen Halogenmetalllampen durch Alternativen, wie z. B. UV LED

Lampen. Hierbei spielt, neben Umweltaspekten, besonders die Reduzierung des Energieverbrauches eine entscheidende Rolle.

Der wesentliche Vorteil der LED Strahlungsquellen liegt im schmalen Wellenlängenbereich in der Einstrahlung, welcher es erlaubt, gezielt Photoinitiatoren für den gewünschten Wellenlängenbereich auszuwählen. Somit können insgesamt die Energiekosten gesenkt und der Prozess verbessert werden. [Any, 07]

Motivation und Zielsetzung

Alkydharze finden breite Anwendung als Beschichtungsmaterial im Außenbereich auf Grund der Witterungsbeständigkeit. [Sep, 08], [Pot, 05], [Kir, 63] Die autooxidativen Eigenschaften der ungesättigten Fettsäuren im Harz bewirken eine Vernetzung und es erfolgt eine Aushärtung des Materials. [Pot, 05] Über die Zugabe von Metalladditiven kann dieser Prozess stark beschleunigt werden. [Gor, 05], [Hag, 16], [Wat, 70] Dieser Prozess verläuft dennoch langsam und ist für schnelle Anwendungen in der Industrie, wie z. B. dem Offsetdruck, nicht geeignet. [Pot, 05] Die Überführung der internalen Doppelbindungen der ungesättigten Fettsäureester im ölmodifizierten Polyesterharz in (Meth-)Acrylat - Gruppen führt zu einer Verbesserung der Polymerisierbarkeit. [Sou, 12^a] Ergebnisse für Trimethylolpropantrimethacrylat (TMPTMA) funktionalisierte Harze über Diels Alder Reaktionen sind in der Literatur beschrieben. [Sou, 12^a] Es ist dabei zu beachten, dass das Ausgangsmaterial als Dien fungieren muss, um eine solche Funktionalisierung zu ermöglichen. Tungöl enthält etwa 80 % α - Elaeostearinsäure und somit konjugierte Doppelbindungen, welches als mäßig aktives Dien fungieren kann. [Sou, 12^b] Weitere Funktionalisierungen zur Generierung von (Meth-)Acrylaten an ölmodifizierten Alkydharzen sind nicht bekannt.

Die Motivation dieser Arbeit besteht darin, weitere Alternativen zur Funktionalisierung von Alkydharzen aufzuzeigen, welche eine Verbesserung der Polymerisierbarkeit bewirken. Dabei sollen insbesondere (Meth-)Acrylatgruppen generiert werden, da diese radikalisch polymerisiert werden können.

Ein wichtiger Aufgabenbereich dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Herausforderung, neue Möglichkeiten zur Funktionalisierung ungesättigter Fettsäureester in Alkydharzen aufzuzeigen, wobei Acrylat- oder Methacrylatgruppen eingebracht werden sollen.

In der Literatur sind Methoden zur Funktionalisierung an Beispielen wie Ölsäuremethylester als Modellschubstanz beschrieben, jedoch ist eine Übertragung auf Makromoleküle wie Alkydharze nicht bekannt.

Ein wichtiger Aspekt dieser Arbeit behandelt die Synthese von Modellsubstanzen ausgehend von Ölsäuremethylester und deren Funktionalisierung. Ziel ist es, die Eigenschaften dieser Modelle zu charakterisieren, um eine Vergleichbarkeit der Eigenschaften der Monomere und der Harze zu untersuchen. Im Zuge dessen sind auch literaturunbekannte Substanzen synthetisiert worden.

Der Hauptfokus dieser Arbeit besteht in der Untersuchung der photochemischen Eigenschaften der Modelle sowie der Harze bei der Verwendung unterschiedlicher Strahlungsquellen. Hierfür wurde eine Omnicure Series 2000 – XLA als Quecksilberdampf Lampe und eine UV LED von Roithner Lasertechnik im Bereich von 395 nm verwendet. Eine EU – Richtlinie von 2009 sieht den Austausch sämtlicher Metalldampflampen vor, weshalb eine Umstellung auf UV LED Technologie durchgeführt wird. Die hiesige Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung dieser beiden Strahlungsquellen, um einen Vergleich des Polymerisationsverhaltens unterschiedlicher Komponenten aufzuzeigen. Hierbei soll eine Gegenüberstellung der Polymerisationsgeschwindigkeit, der Zeit zur Aushärtung sowie der prinzipiellen Polymerisierbarkeit bei unterschiedlichen Atmosphären (Luft bzw. Stickstoff) gemacht werden.

2 Theoretische Grundlagen

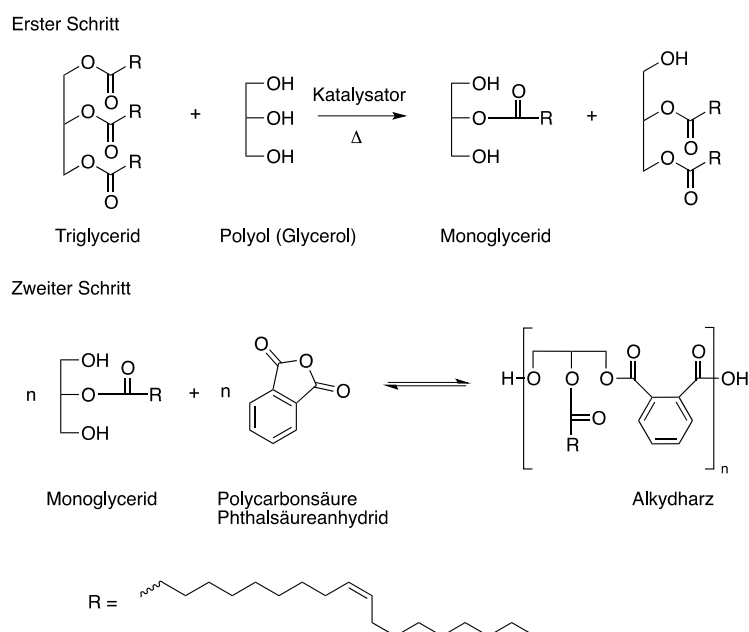
2.1 Alkydharze

Die Entdeckung der Polyesterharze (UP – Harze; ungesättigte Polyesterharze (UP)) begann Mitte der 20er Jahre des 20. Jahrhunderts, basierend auf den Erkenntnissen von Carothers auf dem Gebiet der Polykondensationsreaktion. [Car,29]^a, [Car,29]^b, [Baj,00] Dabei beschreibt er die Umsetzung von Diolen und Dicarbonsäuren zur Synthese der ersten Polyester. Auf Grund der geringen Löslichkeit und Verträglichkeit mit Lackrohstoffen fanden diese keine breite Anwendung in der Industrie. Mit der Erfindung der Alkydharze, ölmodifizierte Polyester, 1925 durch Kienle [Kie,29], [Kie,49],[Gor, 05], entwickelte sich eine spezielle Stoffklasse mit breitem Anwendungsbereich in der Lackindustrie. Der Begriff Alkydharz leitet sich von alcohol und acid (schreibt sich im angloamerikanischen mit „k“) aus dem englischen ab und beschreibt das Reaktionsprodukt aus Alkohol und Carbonsäure. [Pot,05] Die Definition des Begriffes Alkyd ist nach DIN 55958, DIN 53138 [Mül,11], festgelegt: „Alkydharze sind durch Polykondensation von mehrbasischen Carbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen und Ölen oder Fettsäuren hergestellte modifizierte Polyesterharze.“ [Pot,05]

Nach der Entdeckung durch Kienle in den 1920 Jahren ist der Markt an Alkydharzen gewaltig gewachsen. Bereits früh sind die Unterscheidungen von kurz- bis langölige Harze eingeführt worden. Dies ist auf die eingesetzten Rohstoffe zurückzuführen. [Soy, 98] Die Einsatzmöglichkeiten sind jedoch erst nach und nach aufgekommen. So haben die Alkydharze ihren Erfolg durch das Verdrängen gängiger Bindemittel wie Mineralöle in den Anfängen verzeichnet. Das ist auf die besonderen Eigenschaften zurück zu führen, aber auch auf die attraktiv geringen Kosten. Ein wichtiger Punkt, welcher für die Alkydharze spricht, ist die Tatsache, dass mit der gleichen Chemie Produkte mit unterschiedlichen Eigenschaften erhalten werden können. Ein Wechsel der Kettenlänge der eingesetzten Öle, der Anteil an ungesättigten Ölen, aber auch der Wechsel der Dicarbonsäuren und Alkohole führt zu unterschiedlichen Harzen. Desweiteren sind Modifikationen mit Acrylaten, Vinyltoluol oder Silikonen möglich, die eine breite Anwendung der Harze bietet. Ihre Verträglichkeit mit gängigen Polymeren wie Nitrocellulose, chloriertem Gummi, Epoxidharzen und mehr sind weitere Attribute, welche für die Anwendung von Alkydharzen als Bindemittel sprechen. Diese Bindemittel finden Anwendungen in Farben, Lacken und Beschichtungen für den Außenbereich, als Weichmacher in Polymeren, in Druckfarben, als Klebstoffe [Bor, 14] aber vor allem als Ausgangsmaterial für Industrie- und Haushaltslacke. [Kir, 63] Der Begriff Polyesterharz ist nach DIN 55958, [Mül,11] definiert: „Polyesterharze sind Kunstharze auf Basis von Polyestern, deren Struktureinheiten Estergruppen in der Kette tragen.“ [Pot,05]

Von ölmodifizierten Alkydharzen, oder generell von modifizierten Alkydharzen spricht man, wenn bei der Herstellung dieser weitere Komponenten zugegeben wurden, die nicht Polycarbonsäuren, Polyalkoholen oder Monocarbonsäuren entsprechen. Diese Bestandteile können unter anderem Styrol [Pot,05], [Wu,99], [Lam, 87], Acrylate [Maj,98], [Pot,05], [Wan,96], [Sar,05] Polyamide, Urethane [Pot,05], [Pap,17], [Lam, 87] Epoxide [Pot,05], [Pap,17], [Lam, 87] oder Silikone [Pot,05], [Pap,17], [Lam, 87] sein.

Wenn man von Alkydharzen spricht, unterscheidet man im Wesentlichen zwischen lufttrocknenden und nicht lufttrocknenden Harzen. [Pap,17]. Dabei spielt besonders der verwendete Anteil sowie die Art an Fettsäureester eine entscheidende Rolle, um welches Harz es sich letztendlich handelt. Hierbei definiert man zwischen kurzölig (30 – 42 %), mittelölig (43 – 54 %), langölig (55 – 68 %) und sehr langölig bei > 68 % [Pot,05] bezogen auf die eingesetzte Menge an verwendetem Öl bei der Synthese des Harzes. Die Herstellung dieser Harze kann über zwei Wege erfolgen. [Pap,17], [Man,14] Diese sind der Fettsäureprozess und der Monoglyceridprozess. Der wesentliche Unterschied besteht zum einen in der Auswahl der Ausgangsmaterialien und zum anderen in der Anzahl an Stufen, in welchen das Harz hergestellt wird.

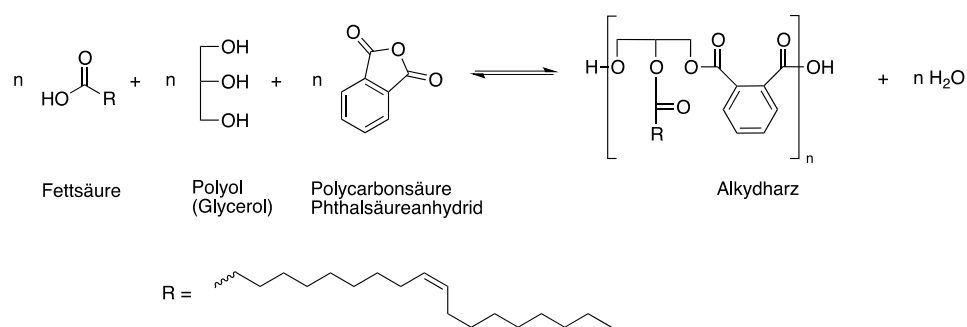


Schema 1: Darstellung des Monoglyceridprozesses zur Herstellung eines Alkydharzes, welcher über zwei Schritte verläuft. 1. Umesterung eines natürlichen Öles mit Glycerol zum Monoglycerid. 2. Veresterung mit Phthalsäureanhydrid zum gewünschten Alkydharz. (R = Fettsäurerest: C₁₇ – C₁₉, gesättigt bis mehrfach ungesättigt, je nach verwendetem Triglycerid, hier am Beispiel von Ölsäureester C₁₈, einfach ungesättigt)

Im Monoglyceridprozess wird ein Gemisch aus natürlichen Ölen mit Polyol (für gewöhnlich Glycerol) über Umesterung zum Monoglycerid umgesetzt. In einem weiteren Schritt wird

durch Zugabe einer Polycarbonsäure (am Beispiel von Phthalsäureanhydrid) via Veresterung das gewünschte Alkydharz erhalten. (Schema 1)

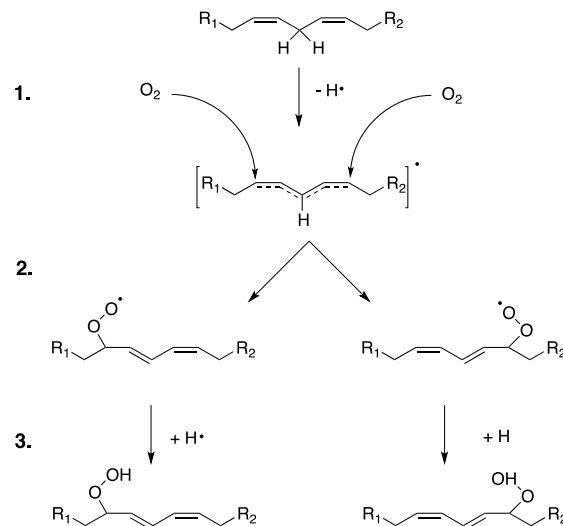
Der Fettsäureprozess unterscheidet sich vom Monoglyceridprozess insofern, dass als Ausgangsmaterialien keine Öle sondern Fettsäuren verwendet werden. Alle Komponenten werden dann in einem Schritt zum gewünschten Alkydharz umgesetzt, wobei alle Reaktionen simultan ablaufen. Der große Vorteil des Fettsäureprozesses gegenüber des Monoglyceridprozesses besteht in der Kontrolle der Molekulargewichtsverteilung des resultierenden Harzes. Somit können High Performance Harze mit Hilfe dieses Prozesses hergestellt werden.



Schema 2: Darstellung des Fettsäureprozesses am Beispiel einer Fettsäure mit Glycerol und Phthalsäureanhydrid zur Darstellung eines Alkydharzes über eine Stufe, mit Wasser als Nebenprodukt.

Der Monoglyceridprozess hingegen ist ökonomisch betrachtet der bessere Prozess, da als Ausgangsmaterialien direkt die natürlichen Öle verwendet werden, welche nicht zuvor in die Fettsäuren umgesetzt werden müssen. In Schema 2 ist ein Überblick vom Fettsäureprozess dargestellt.

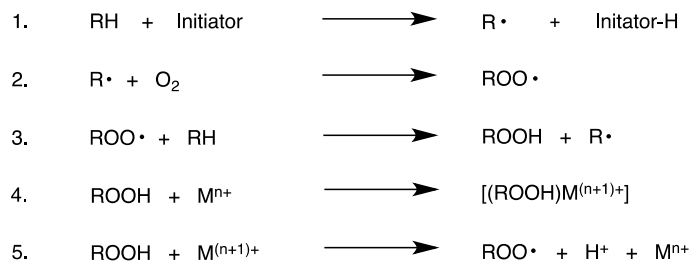
Ihren Einsatz finden Alkydharze bevorzugt als Bindemittel in Farben, Lacken und Beschichtungen [Hof,12], wobei man sich die Autooxidationseigenschaften dieser zu Nutze macht, welche eine Vernetzung des Materials bewirkt und somit eine Aushärtung initiiert. Dieser Prozess wird durch Zugabe von Metallsalzen, basierend auf z. B. Kobalt [Gor, 05], [She, 81], [She, 91], Mangan [Lis, 01], Vanadium und Eisen [Cha, 05] als Additive stark beschleunigt. [Bou,05], [Bel, 87], [Tum, 05], [Osa, 88] Ein gängiger Komplex ist Kobalt 2 - ethylhexanoat [Bie, 00], welcher auf Grund der Giftigkeit von Kobaltkomplexen durch andere Metallsalze ersetzt werden musste. [Lis, 01]



Schema 3: Mechanismus der Autooxidation am Beispiel einer Methylengruppe an einem zweifach ungesättigten Modell.

Die Reaktion wird initiiert durch H – Abstraktion an der doppelt aktivierten Methylengruppe (Schema 3, Stufe 1). Das resultierende Radikal reagiert mit dem Disauerstoff (Schema 3, Stufe 2), welcher den literaturbekannten Autooxidationsmechanismus [Gor,05], [Muk,07], [Pot,05], [Pap,17] durch Ausbildung von Hydroperoxid (ROOH) einleitet (Schema 3, Stufe 3). Das Metall dient zur Beschleunigung der Zersetzung dieser recht stabilen Peroxide zur Ausbildung von Alkoxyradikalen und Peroxidradikalen, welche Ihrerseits rekombinieren können, was zur Ausbildung einer dreidimensionalen Struktur führt und somit zum Aushärten der Harzmischung. Schema 4 gibt einen Überblick über Parallelreaktionen der Radikale mit Luftsauerstoff und inwiefern die Metallsalze auf diese wirken können, um die Aushärtung zu beschleunigen. Dabei beschreibt Schritt 1 die Initiierung des Radikalbildners. Der Luftsauerstoff reagiert mit dem Radikal zu einem weniger reaktiven Peroxylradikal, welches seinerseits via H – Abstraktion in ein Hydroperoxid überführt werden kann. Diese Hydroperoxide können mit Hilfe der Metallsalze in Alkoxyradikale überführt werden. (Schritt 4 und Schritt 5). [Gor, 05]

Alkydharze finden, auf Grund ihrer autooxidativen Eigenschaften, aber auch als nicht flüchtige Komponente Einsatz als Bindemittel in Farben und Lacken. Darüber hinaus beeinflusst die Auswahl des Harzes die mechanische Festigkeit, die Chemikalienbeständigkeit, die Trocknungsgeschwindigkeit sowie die Verfilmbarkeit der resultierenden Filme.



Schema 4: Übersicht wichtiger Reaktionspfade, in welchen Metalladditive die Bildung von reaktiven Alkoxyradikalen fördern, nachdem Sauerstoff als Radikalfänger weniger reaktive Peroxylradikale gebildet hat.

Tabelle 1 zeigt eine typische Zusammensetzung eines Lackes, um darzustellen, welche Mengen an Bindemittel in Farben und Lacken Anwendung finden. Mit einem Bestandteil von 30 wt% in Farben und Lacken stellen die Bindemittel den größten Anteil dar. Verdünner stellen polymerisierbare Komponenten dar wie z. B. Styrol, Acrylate oder Methacrylate, welche im Zuge der Aushärtung ihre mechanischen Eigenschaften, aber insbesondere ihre zügige Aushärtung, mit einbringen.

Tabelle 1: Übersicht über eine gängige Zusammensetzung einer Druckfarbe mit Gewichtsanteilen. [Kip, 00], [Büh, 04]

Komponente	Gewichtsanteil %
Bindemittel	30
Verdünner	27
Wasser	10
Pigmente	19
Füllstoff	12
Additive	2

Alkydharze stellen mit 30 wt% einen der größten Anteile in Farben und Lacken dar, können jedoch nicht photochemisch ausgehärtet werden. [Ang, 12] Hierfür werden Abmischungen mit Reaktivverdünnern oder Modifikationen mit polymerisierbaren Gruppen am Harz benötigt.

2.2 Modifizierung von Alkydharzen

Modifizierte Alkydharze bezeichnen die Stoffklasse der Alkydharze, welche zusätzlich zu den verwendeten Polyolen und Polycarbonsäuren, noch weitere Zusätze in der Synthese verwenden. Am häufigsten Verwendung finden hierbei Styrol und (Meth-)Acrylsäureester [Pot,05], [Wu,99], da diese im späteren Verlauf der Aushärtung positive Eigenschaften in die resultierenden Produkte mit einbringen. Im Falle von (meth-)acrylierten Harzen wird die Aushärtegeschwindigkeit, Farbechtheit und Chemikalienresistenz deutlich verbessert. Beim

Einsatz von vinylischen Komponenten werden die Chemikalienresistenz gegenüber Wasser und Alkalien erhöht sowie die Aushärtegeschwindigkeit und Farbechtheit der Harze. [Pot,05], [Wu,99], [Pot,05], [Pap,17], [Maj,98]

2.2.1 Vinylische- und (meth-)acrylierte Alkydharze

Wenn vinylisch modifizierte Harze hergestellt werden sollen, verwendet man hierbei zumeist Styrol als Komponente. Sollen (meth-)acrylierte Harze hergestellt werden, verwendet man zumeist (Meth-)Acrylsäureester.[Pot,05], [Pap,17], [Maj, 98] ,[Arm, 52] ,[Sol, 62], [Fle, 63] ,[Sol, 46],[Red, 60], [Wan, 96], [Nab, 96]

Der verwendete Anteil an Additiv kann von 40 bis 15 wt% schwanken und ist abhängig von dem gewünschten Reaktionsprodukt. Alternative Monomere für die Modifikation sind Methylstyrol oder Divinylbenzol [Hof, 12], da diese einen höheren Siedepunkt haben und somit einen geringen Anteil an flüchtiger Komponente (VOC – volatile organic compound) darstellen.

2.2.2 Urethan modifizierte Alkydharze

Von Urethan modifizierten Alkydharzen spricht man, wenn im Zuge der Synthese des Harzes ein Teil des üblich verwendeten Phthalsäureanhydrids durch ein Diisocyanat ersetzt wird (Bsp. 2,4 bzw. 2,6 Toluol Diisocyanat, Bis(4 - isocyanat phenylmethan). [Wic,05]

Der wesentliche Vorteil dieses Harzes besteht in dem resultierenden Produkt, welches eine höhere Viskosität aufweist als die oxidativ aushärtenden Alkydharze. Ein weiterer Vorteil besteht in der deutlich höheren Trocknungsgeschwindigkeit im Vergleich zu den nichtmodifizierten Harzen. Das Ergebnis sind harte, aber gleichzeitig zähelastische Filme mit hoher Abriebfestigkeit. Desweiteren weisen sie deutlich bessere Beständigkeit gegenüber Wasser und Chemikalien auf, besonders gegenüber Alkalien. [Pot,05], [Wic,05], [Pap,17]

Anwendung finden Sie daher in der Beschichtungsindustrie für Holzbeschichtungen oder im Parkettlack und ähnlichen Bodenbeschichtungen.

2.2.3 Halogenierte Alkydharze

Eine weitere Möglichkeit zur Funktionalisierung von Alkydharzen besteht in der Umsetzung der internalen Doppelbindungen mit Halogenen zur Erhöhung des Flammsschutzes dieser Harze. [Ikh, 07] Hierbei werden die unreaktiven Doppelbindungen im Harz in Halogene

umgesetzt, welche ihrerseits im Zuge eines Brandfalles als Radikalinhibitor wirken und somit den Brand hemmen bzw. als Flammschutzmittel wirken können. [Gun, 99]

2.2.4 Funktionalisierte Alkydharze via Diels Alder Reaktion

Die Funktionalisierung von Alkydharzen kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Die Diels Alder Reaktion ist eine Möglichkeit, funktionelle Gruppen an das Harz zu binden. Dabei sind jedoch die eingesetzten Fettsäureester im Zuge der Herstellung der Harze limitierend für den Einsatz dieser Modifizierung, da einzig Tungöl die notwendigen Doppelbindungen besitzt, welche im Zuge der Diels Alder Reaktion als Dien fungieren können. [Bru,51], [Sou,12^a], [Xu, 17]

Soucek et al. beschreibt hierbei unterschiedliche Umsetzungen zum Einbringen von polymerisierbaren Gruppen wie Trimethylolpropantrimethacrylat (TMPTMA) oder Tris(allyloxy)methylacrylat, sowie die Umsetzung mit 3 – 3 – (Trimethoxysilyl)propyl methacrylat oder 2,2,2 – Trifluorethylacrylat. Die resultierenden Harze können thermisch wie photochemisch polymerisiert werden, ohne den Einsatz von Reaktivverdünnern.

2.2.5 Epoxidierte Alkydharze

Zur Erhöhung der Reaktivität von Ölen und Fetten bedient man sich der Epoxidierung der internalen, unreaktiven Doppelbindungen. Diese können in einer Folgereaktion via Ringöffnung in polymerisierbare Gruppen überführt werden. Beispiele für Öle sind in der Literatur weit verbreitet [Pet, 02], [Bis, 08], [Gog, 14], [Sai, 13], [Mah, 12], [Sou, 02],[Jeb, 17], wohingegen dies für Alkydharze weniger bekannt ist [Zha, 15], [Pea, 57]. Dabei wird im Zuge der Funktionalisierung anstatt des Öles direkt das Harz verwendet, das partiell oder vollständig epoxidiert werden kann. [Pro, 15], [Pap,17]

Eine Alternative zur Funktionalisierung besteht in der Umsetzung der Hydroxy- und Säurefunktionalität der hergestellten Harze mit Epoxiden. Am Beispiel von Glycidylmethacrylat [Goi, 10] werden z. B. direkt Methacrylatgruppen am Harz gebunden. Diese Methacrylate können, im Gegensatz zum Ausgangsharz, anschließend thermisch oder photochemisch polymerisiert werden. [Ang, 12] Zur Untersuchung der photochemischen Polymerisation von modifizierten Alkydharzen ist in der Literatur wenig bekannt [Sou, 12^a], da überwiegend Reaktivverdünner zum Einsatz kommen. Die Grundlagen der photoinduzierten Polymerisation werden in den nachfolgenden Kapiteln vorgestellt.

2.3 Grundlagen der UV induzierten Photopolymerisation

Die UV Härtung beschreibt ein Verfahren, in welchem UV Licht zur Aushärtung von Beschichtungen via Polymerisation verwendet wird. Der wesentliche Unterschied zur thermischen Polymerisation besteht darin, dass die photoinduzierten Polymerisationen bei Raumtemperatur verlaufen, sowie eine sehr geringe Polymerisationszeit benötigen. Es werden zwei Klassen von Polymerisationsreaktionen in der UV Aushärtung unterschieden: Freie radikalische Polymerisation sowie kationisch initiierte Kettenwachstumsreaktion. Die freie radikalische Polymerisation zeichnet sich durch eine erhöhte Polymerisationsgeschwindigkeit aus und zeigt geringere Anfälligkeit gegenüber Verunreinigungen im System. Als Ausgangsmaterial können sämtliche vinyllischen- und (meth-)acrylierten Monomere verwendet werden. Die kationische Polymerisation erzeugt hohe Kosten für Ausrüstung und Rohstoffe und verläuft langsamer und soll in dieser Arbeit nicht weiter behandelt werden.

2.3.1 Bestrahlungsquellen für die UV induzierte Photopolymerisation

Die UV Quecksilberdampflampe stellt eine in der Industrie weit verbreitete Bestrahlungsquelle für unterschiedliche Anwendungen dar. Rezepturen und Anwendungen sind bereits auf diese Technologie angepasst. Die EU – Richtlinie mit der Nr. 245/2009 von 2009 [EU, 09] schreibt vor, diese Technologie auszutauschen. Ab dem 15. April 2015 dürfen keine Quecksilberdampflampen mehr in Umlauf gebracht werden.

Die Alternative für die Halogen- und Metaldampflampen stellen die UV LEDs dar. Dabei spielt besonders die Energieeinsparung sowie die erhöhte Lebensdauer der LEDs eine entscheidende Rolle. Darüber hinaus erzeugt die UV LED im Zuge der Bestrahlung kein Ozon, erwärmt nicht die zu bestrahlende Probe und zeigt eine geringe Bandbreite an Emission. [Any, 07] Die UV Quecksilberdampflampe, als Beispiel, weist eine hohe Bandbreite an Emissionen auf, welche durch Filter gerichtet eingestellt werden können, jedoch bedeutet dies ein Energieverlust auf die zu bestrahlende Probe. UV LED Lampen weisen eine schmale Bandbreite auf, welche gezielt für die Probe ausgewählt werden kann. Dabei spielt der Initiator eine wesentliche Rolle, da ausgelegt auf die Absorption des Initiators die Lichtquelle ausgewählt werden kann. Insgesamt steigt somit die Effizienz der LED trotz geringerer eingestrahelter Lichtenergie.

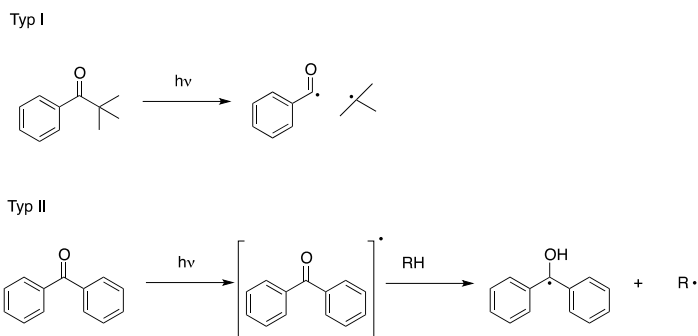
2.3.2 Grundlagen der Photoinitierung und Typen von Photoinitiatoren

Die Aushärtung mittels UV photoinduzierter Polymerisation erfordert drei Bedingungen, welche erfüllt werden müssen. Zunächst benötigt man eine UV Lichtquelle mit hoher Intensität. Desweiteren werden polymerisierbare Gruppen, wie Vinylgruppen, benötigt sowie ein Photoinitiator, der das UV Licht absorbiert und sich in Radikale spaltet. Es werden zwei Formen von Photoinitiator unterschieden (Typ I und Typ II Initiatoren).

Typ I Photoinitiatoren bilden Radikale durch α - Spaltung. Dabei sind insbesondere aromatische Carbonylverbindungen bekannt, einen homolytischen C – C Bindungsbruch im Zuge der UV Bestrahlung einzugehen. Ein Beispiel hierfür stellt Ivocerin[®] (Bis – (4 – methoxybenzoyl) diethylgermanium) dar, welches im Rahmen dieser Arbeit als Photoinitiator Anwendung findet. [Lis, 13], [Lis, 08], [Mos, 08]

Typ II Photoinitiatoren basieren auf Verbindungen, deren angeregte Triplett – Zustände mit einem Wasserstoffdonor umgesetzt werden können und dabei initiierende Radikale erzeugt werden. [Dav, 93] Beispiele für Typ II Initiatoren stellen Xanhone, Thioxanhone, aromatische Diketone, Phenylglyoxalate und Camphorchinonen etc. dar. [Dav, 99], [Hag, 89], [Lis, 14]

Die zur Polymerisation benötigten Radikale werden durch Wasserstoffabstraktion vom Cointiator gebildet oder durch Elektrontransferreaktion. [Hag, 89], [And, 01][Lis, 00], [Kna, 95] Schema 5 zeigt die beiden unterschiedlichen Initiator Typen, welche für die photochemische Initiierung verwendet werden können.



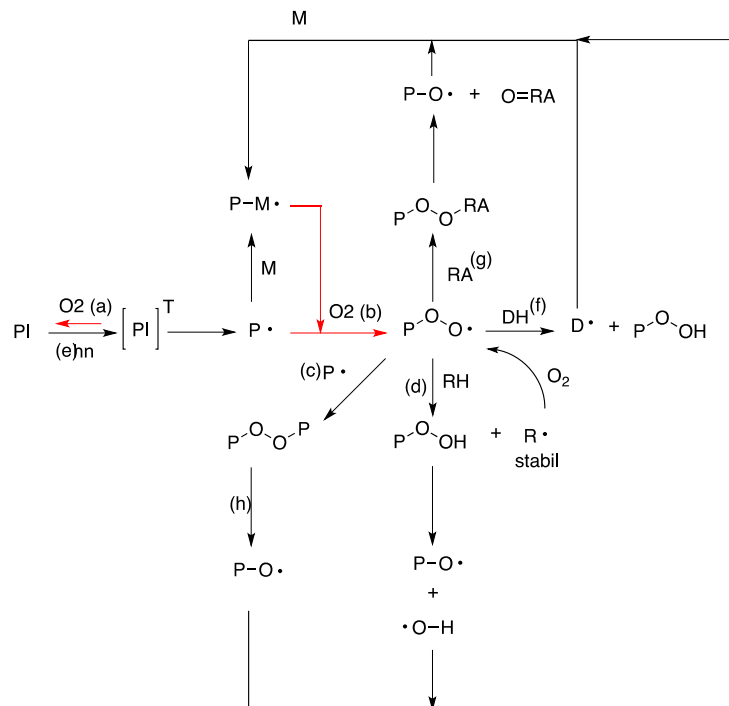
Schema 5: Übersicht über den Zerfall eines Photoinitiators Typ I und Typ II (unimolekularer und bimolekularer Initiator)

2.3.3 Mechanismus der Sauerstoffinhibierung im Zuge der Photopolymerisation

Der Sauerstoff stellt im Zuge der radikalischen Photopolymerisation ein großes Problem dar, da dieser auf unterschiedliche Weise die Bildung von Radikalen, sowie das Wachstum der Polymerketten inhibieren kann. Sauerstoff stellt einen hervorragenden Radikalfänger dar. Der angeregte Singulett und Triplett Zustand vom Photoinitiator (PI) wird von O₂ gequench, was eine Minimierung der Ausbeute an Radikalen bedeutet, wobei auch die wachsende

Polymerkette durch Sauerstoff gequenchet werden kann. In einer freien radikalischen Polymerisation beträgt die Geschwindigkeitskonstante zum Quenchen der Initiatorradikale bzw. der Kettenwachstumspezies durch Luftsauerstoff $\sim 5 \cdot 10^8$ und 10^9 L/mol/s und ist somit extrem schnell. [Fou, 95], [Ans, 95], [Klo, 88], [Tur, 91] Die Gleichgewichtskonzentration von gelöstem, molekularem Sauerstoff im Monomer, am Beispiel des Acrylats, liegt bei 10^{-3} mol/L. [Dec, 85] [Gou, 04], [And, 01]

Schema 6 gibt einen Eindruck, auf welche Weise der Sauerstoff Einfluss auf die Initiierung bzw. das Kettenwachstum nehmen kann. [Odi, 91], [Rab, 93], [Fou, 12], [Cri, 03]



Schema 6: a) Quenchen des angeregten Zustandes des Photoinitiators, b) Bildung der inaktiven Peroxylradikale (entweder ausgehend von der Initiierung oder der wachsenden Kette), c) Terminierung durch Radikal – Radikal Rekombination, d) Terminierung durch H – Abstraktion, e) Initiierungsstrategie: (Inertgas, Laminierung, bessere Lichtquelle, erhöhte Absorption des Photoinitiators, Sauerstoffradikalfänger, f) Wasserstoffdonatoren, g) reduzierende Zusätze, h) Peroxid Zersetzung. [Lis, 14]

Im ersten Schritt kann der Sauerstoff den angeregten Zustand des Photoinitiators (PI) quenchen. (Schritt a, Schema 6) Im darauffolgenden Schritt reagiert der Luftsauerstoff mit dem primären Radikal ($P\cdot$) oder der wachsenden Polymerkette ($P-M\cdot$) um die weniger reaktiven Peroxylradikale ($POO\cdot$) zu bilden, welche nicht mehr zur Initiierung der (Meth-)Acrylatpolymerisation zur Verfügung stehen. Diese können ihrerseits eine Abbruchreaktion via Radikal – Radikalrekombination durchführen (Schritt c). Dabei bilden sich Peroxobrücken POOP. Eine alternative Möglichkeit besteht in der Abstraktion eines benachbarten Wasserstoffatoms. ($POO\cdot + RH \rightarrow POOH + R\cdot$), wobei das neugebildete Radikal seinerseits weniger reaktiv gegenüber (Meth-)Acrylaten ist und somit die Polymerisation nicht initiieren

wird. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Reaktion von Luftsauerstoff mit der wachsenden Polymerkette selbst um das Kettenwachstum zu inhibieren. Die Sauerstoff / Radikal Reaktion ist nahezu vollständig bestimmt durch die Diffusion von Sauerstoff im Material, weshalb eine hohe Viskosität oder Schichtdicke Einfluss auf die Polymerisierbarkeit haben kann, vorausgesetzt dass der gelöste Sauerstoff im Material vollständig aufgebraucht ist. Im Gegenzug dazu sind niedrig viskose Materialien oder dünne Schichten massiv vom Sauerstoff inhibiert. Methacrylate zeigen insgesamt eine geringere Abhängigkeit von Sauerstoff als Acrylate. [Klo, 89] Einen weiteren Einfluss auf die Sauerstoffinhibierung hat die Lichtintensität der Bestrahlungsquelle. Je niedriger die Lichtintensität ist, desto geringer ist der O₂ Verbrauch in der Anfangsperiode der Bestrahlung. [Fou, 12]

Es bestehen mehrere Möglichkeiten, den Einfluss von Sauerstoff auf die Polymerisation zu mindern. Zu den physikalischen Optionen zählen der Einsatz von Inertgas als Reaktionsmedium (z. B. Stickstoff oder Kohlendioxid [Stu, 03^a], [Stu, 03^b]), sowie Laminierung mit Polyvinylalkohol (PVA) [Ran, 98], [Ran, 99] und die Erhöhung der Lichtintensität, um die Bildung von reaktiven Spezies zu fördern.

Die Möglichkeiten, chemisch den Einfluss von Sauerstoff zu mindern, bestehen in der Optimierung von Lichtabsorption der reaktiven Komponenten oder der Verbesserung der Radikalbildung der Initiatoren sowie der Zugabe von Additiven, welche als Wasserstoff Donatoren dienen können, welche die Bildung von reaktiven Radikalen fördern. Beispiele hierfür sind Amine [Col, 79], [Mil, 03] Thiole [Cra, 01] und Etherverbindungen [Lee, 04]. Weiterhin bekannt sind Stannane [Roz, 09], Silane [Lal, 11], Hydrogenphosphite [Xia, 00] und Aldehyde [Gue, 09].

Es können reduzierende Komponenten (RA – reducing agent) eingesetzt werden, die einen Kettentransfer mit einem Peroxoradikal eingehen und somit die reaktiven Spezies R• oder PO• bilden und somit neue Radikale für das Kettenwachstum zur Verfügung stellen. Beispiele hierfür sind Phosphine [Bel, 10], Phosphite [Sch, 80] und Borane [Fed, 07].

Darüber hinaus besteht die Möglichkeit in der Reinitiierung der Polymerisation durch gezielte Zersetzung von Hydroperoxo- und Alkylperoxoverbindungen unter Ausbildung von reaktiven Alkoxy- und Hydroperoxoradikalen. [Sav, 97]

Es besteht auch die Möglichkeit, die Diffusion von Sauerstoff in die Filme gezielt durch den Einsatz von strukturellen Einheiten der Monomere zu minimieren. Langkettige Kohlenwasserstoffe zeigen wachsähnliches Verhalten, welches in Kombination mit Polyolefinen in Beschichtungen die Diffusion von Sauerstoff reduziert und somit den Einfluss von Sauerstoff auf die Polymerisation minimiert. [Hef, 99], [Chu, 00], [Cha, 08], [Wal, 16]

2.4 Methode zur Messung der Oberflächenpolarität

Die Oberfläche eines Verbundwerkstoffes weist, je nach Herstellung und Behandlung, unterschiedliche Haftfestigkeit auf. Dies ist auf die unterschiedliche Wechselwirkung der Materialien an der Phasengrenze bestimmt. Über eine Kontaktwinkelmessung ist eine indirekte Bestimmung der Oberflächenenergie und somit eine Beurteilung genau dieser Wechselwirkung an der Phasengrenze möglich.[DOD, 18]

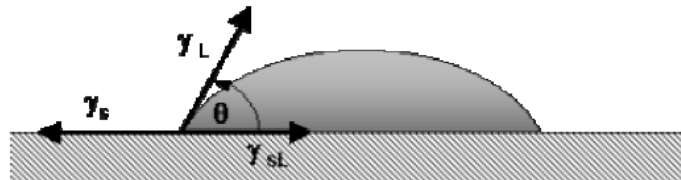


Abbildung 1: Darstellung der gemessenen Winkel für die Kontaktwinkelmessungen am Beispiel eines gespreizten Tropfens auf der Oberfläche. [DOD, 18]

Einen Zusammenhang des Kontaktwinkels und der jeweiligen Oberflächenenergie liefert die Young – Gleichung. [Kwo, 98],[Ma, 00.]

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad [1]$$

γ_s = Oberflächenenergie des Festkörpers

γ_L = Oberflächenenergie der Flüssigkeit

γ_{SL} = Grenzflächenspannung der Phasengrenze flüssig/fest

γ_{SV} = Oberflächenenergie des Festkörpers unter Luftsauerstoff

θ = Kontakt-/Randwinkel

In Gleichung 2 stellt γ_s die Oberflächenenergie eines Festkörpers im Vakuum dar. Gemessen wird γ_{SV} unter Luftatmosphäre, wobei die Differenz als Spreitungsdruck π bezeichnet wird. ($\pi = \gamma_s - \gamma_{SV}$). Für Polymeroberflächen gilt näherungsweise $\gamma_s = \gamma_{SV}$. Die Energie, welche nötig ist, um den Tropfen von der Festkörperoberfläche zu lösen, wird Adhäsionsarbeit W_a bezeichnet.[Kwo, 98],[Ma, 00.] Es gilt:

$$W_a = \gamma_s + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad [2]$$

Aus Gleichung (1) und (2) ergibt sich:

$$W_a = \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad [3]$$

Gleichung 3 zeigt, dass es möglich ist Adhäsionsenergien zu berechnen, wenn der Kontaktwinkel und die Oberflächenspannung γ_L bekannt sind. Die Adhäsionsenergie wird massgeblich von den Wechselwirkungen an der Phasengrenze bestimmt. Können Veränderungen der Oberfläche durch Korrosion, Lösungsvorgänge und Quellung ausgeschlossen werden, so entstehen die Wechselwirkungen ausschließlich durch elektrostatische Anziehungskräfte zwischen Dipolen. Man unterscheidet hierbei zwischen induzierten und permanenten Dipolen. Die Wechselwirkung zwischen induzierten Dipolen wird auch Dispersionswechselwirkung genannt, oder auch London 'sche Kräfte. Die Adhäsionsarbeit kann in polare und disperse Anteile zerlegt werden.[Kwo, 98],[Ma, 00.]

$$W_a = W_a^{dispers} + W_a^{polar} \quad [4]$$

$W_a^{dispers}$ beschreibt den Anteil der London 'schen Kräfte und ist an jeder Phasengrenze vorhanden. W_a^{polar} ist beim Vorhandensein von polaren Molekülen zu finden. Analog der Adhäsionsarbeit lassen sich die Grenzflächenenergien zerlegen. Es gilt:

$$\gamma_i = \gamma_i^{dispers} + \gamma_i^{polar} \quad [5]$$

γ_i = Grenzflächenenergie induzierte Dipole (dispers, polar)

Unter der Annahme, dass die Adhäsionsarbeit sich aus den Funktionen der einzelnen Anteile der Grenzflächenenergien zusammensetzt, gilt: (Am Beispiel von zwei Grenzflächenenergien)

$$W_a = f(\gamma_1^{dispers}, \gamma_2^{dispers}) + f(\gamma_1^{polar}, \gamma_2^{polar}) \quad [6]$$

Nach Fowkes beeinflussen lediglich die dispersen Anteile der Oberflächenenergie die Haftung an der Phasengrenze. Die Adhäsionsarbeit W_a kann über ein geometrisches Mittel wie folgt berechnet werden:

$$W_a = 2\sqrt{(\gamma_S^d \gamma_L^d)} \quad [7]$$

Die dispersen Anteile werden mit dem Index „d“ und die polaren Anteile mit dem Index „p“ gekennzeichnet.

Durch die Oberflächenvorbehandlung von Polymeren sind auch polare Wechselwirkungen an der Phasengrenze für das veränderte Adhäsionsverhalten verantwortlich. Der Ansatz von Owens, Wendt, Rabel und Kälble (OWRK) unterscheidet zwischen dispersen und polaren Anteilen. Es ergibt sich:

$$W_a = 2\sqrt{(\gamma_S^d \gamma_L^d)} + 2\sqrt{(\gamma_S^p \gamma_L^p)} \quad [8]$$

Ersetzt man W_a aus Gleichung 8 so erhält man:

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{(\gamma_S^d \gamma_L^d)} + 2\sqrt{(\gamma_S^p \gamma_L^p)} \quad [9]$$

Stellt man diese Gleichung um, erhält man eine Geradengleichung. Ist die Oberflächenspannung der Flüssigkeit bekannt, so kann aus der Steigung der Geraden γ_S^p und aus dem Achsenabschnitt γ_S^d berechnet werden. Hierfür werden die Kontaktwinkel von mindestens zwei Flüssigkeiten unterschiedlicher Oberflächenspannung gemessen. Tabelle 2 gibt eine Übersicht über unterschiedliche Flüssigkeiten, die für die OWRK Methode Anwendung finden. [Kwo, 98], [Ma, 00.]

Tabelle 2: Übersicht über die verwendeten Testflüssigkeiten für die Randwinkelmessungen und die verwendeten Literaturquellen für die verwendeten Lösungsmittel Dimethylformamid, Ethylenglykol, Formamid, Wasser und Glycerin.

Flüssigkeit	γ_L [mJ/m ²]*	γ_L^p [mJ/m ²]	γ_L^d [mJ/m ²]	Literatur
Dimethylformamid	37.3	4.9	32.4	[Com, 96 ^a], [Com, 96 ^b]
Ethylenglykol	48	19	29	[Bus, 84], [Bus, 84 ^a]
Formamid	58.2	18.7	39.5	[Kae, 70], [Bus, 84 ^b]
Wasser	72.8	26.4	37	[Kae, 70], [Bus, 84 ^b]
Glycerin	63.4	26.4	37	[Han, 07], [Sha, 63]

* γ_L = Oberflächenenergie der Flüssigkeit (p = polar, d = dispers)

3 Ergebnisse und Diskussion

Wie bereits aufgeführt, existieren nur wenige Möglichkeiten, Alkydharze soweit zu modifizieren, dass sie als Monomer in thermisch oder photochemisch initiierten Polymerisationen genutzt werden können. Ausgehend von den bestehenden Methoden werden hier weitere Möglichkeiten aufgezeigt, wie Alkydharze, welche ungesättigte Fettsäureester tragen, modifiziert werden können, sodass sie als Monomer fungieren können. Ziel sind Produkte, welche licht- und thermisch initiiert aushärten und somit als polymerisierbares Monomer dienen können.

Als Modellsubstanz dient Ölsäuremethylester, welcher auf unterschiedliche Weise funktionalisiert wird. Die so gewonnenen Erkenntnisse werden auf die Harze übertragen, um auch hier die Funktionalisierungsreaktionen durchzuführen. So wurden im Zuge dieser Arbeit Strukturen basierend auf Ölsäuremethylester und basierend auf den Alkydharzen synthetisiert, welche thermisch und/oder photochemisch polymerisiert worden sind und nicht in der Literatur beschrieben sind.

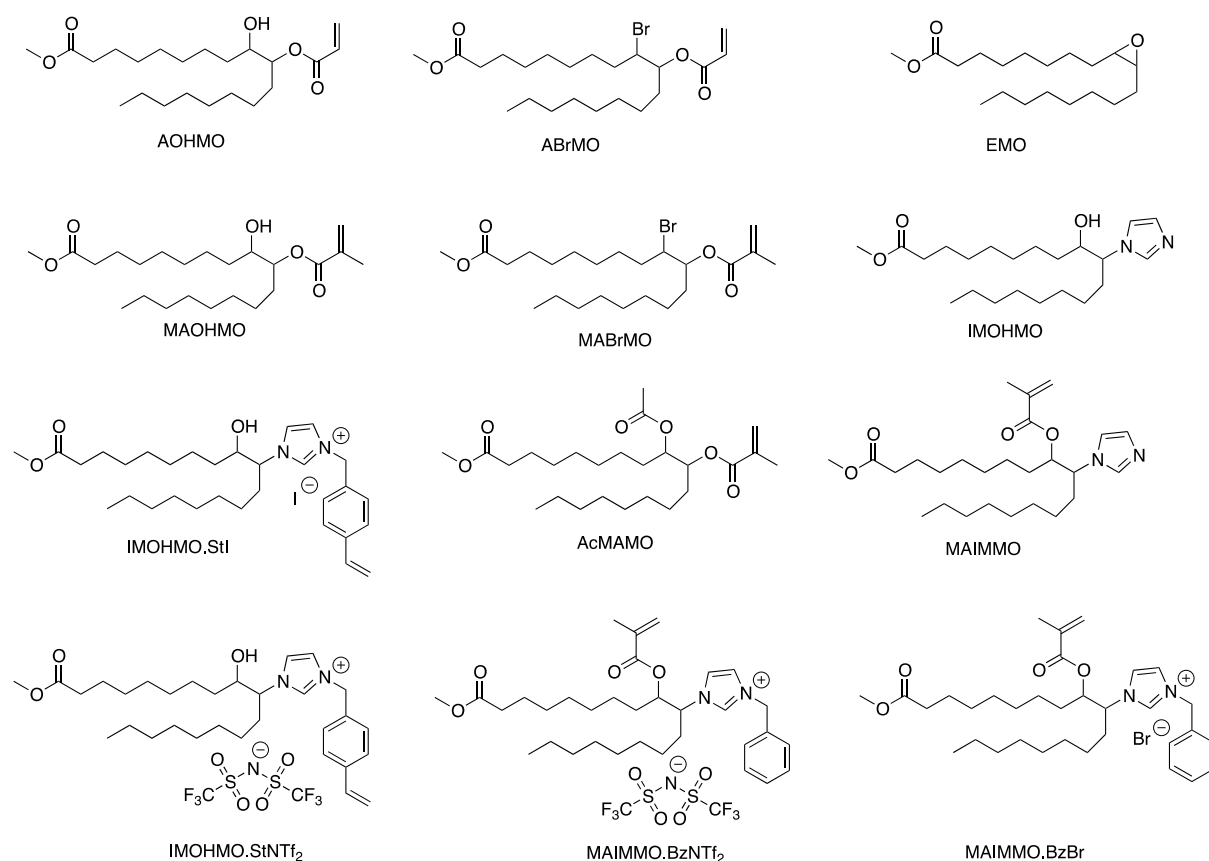
Zur Untersuchung der Polymerisierbarkeit der jeweiligen Harze und funktionalisierten Ölsäuremethylester werden Photo – DSC Experimente durchgeführt. Dabei werden insbesondere die Polymerisationsgeschwindigkeit, die Umsätze der vinylischen Gruppen sowie die Zeit zum Erreichen der maximalen Polymerisationsgeschwindigkeit ermittelt und untereinander verglichen. Experimente unter Luftsauerstoff oder Stickstoff sollen Aufschluss darüber geben, inwieweit die Polymerisation einer Sauerstoffinhibierung unterliegt. Abmischungen von modifizierten Harzen und Monomeren sollen zeigen, inwieweit die Harze als Additive die Polymerisation unter Luftsauerstoff und Stickstoff beeinflussen.

3.1 Funktionalisierung von Ölsäuremethylester

Fettsäuren können auf unterschiedliche Weise funktionalisiert werden. Es bestehen unterschiedliche Möglichkeiten, die olefinische Doppelbindung in polymerisierbare Gruppen zu überführen, [Mei, 11] sowie die Funktionalisierung über die Carbonsäuregruppe. [Mia, 13] Im Zuge dieser Arbeit wird Ölsäuremethylester als Ausgangsmaterial verwendet, sodass Funktionalisierungen über Veresterung nicht durchgeführt werden können. Dieses Vorgehen ist insoweit wichtig, dass eine Übertragung der Funktionalisierung auch auf die Harze durchgeführt werden kann, da hier keine freien Fettsäuren vorliegen.

3.2 Synthese funktionalisierter Ölsäuremethylester und Alkydharze

Die Funktionalisierung des Ölsäuremethylesters erfolgt über zwei Syntheserouten. Die erste Syntheseroute beschreibt ein mehrstufiges Verfahren, welches zunächst über die Epoxidierung [Sal, 11], [Dol, 07], [Ahn, 11], [Dai, 09] und anschließende Ringöffnung verläuft [Bun, 02], [Bun, 03], [Jen, 14], [Var, 13], [Por, 13], [Boc, 11]. Diese kann entweder säure- oder basenkatalysiert durchgeführt werden. Die zweite Syntheseroute verläuft über eine Einstufensynthese unter Verwendung von *N*-Bromosuccinimid (NBS) und (Meth-)Acrylsäure. Die Ergebnisse mit NBS und (Meth-)Acrylsäure sind bereits in einer Veröffentlichung [Wal, 16] zusammengefasst. Die Strukturen MAOHMO und MABrMA waren bis dato noch nicht beschrieben. Das Polymerisationsverhalten der funktionalisierten Ölsäuremethylester unter Luftsauerstoffbedingungen hat gezeigt, dass hier eine geringere Sauerstoffinhibierung vorliegt und hohe Polymerisationsgeschwindigkeiten neben hohen Doppelbindungsumsätzen erreicht werden können. Auch hier führt die Funktionalisierung zu einem Isomergemisch.



Schema 7: Strukturübersicht aller funktionalisierten Ölsäuremethylester und der verwendeten Abkürzung. AOHMO, ABrMO und EMO sind in der Literatur beschrieben. Alle anderen Strukturen sind literaturunbekannt und werden im Rahmen dieser Arbeit charakterisiert.

In Schema 7 sind sämtliche funktionalisierten Ölsäuremethylester aufgeführt, wobei einzig EMO (epoxidierter Ölsäuremethylester) in der Literatur bereits bekannt war. AOHMO, ABrMO, MAOHMO und MABrMO sind in einer eigenen Publikation [Wal, 16] zum ersten Mal vorgestellt worden. IMOHMO wird in der Literatur erwähnt, jedoch wird keine Synthesevorschrift vorgestellt oder eine Charakterisierung beschrieben. [Fel, 01] Ausgehend hiervon wurden IMOHMO.St, MAIMMO, MAIMMO.BzBr, MAIMMO.BzNTf₂, sowie IMOHMO.StNTf₂ synthetisiert und charakterisiert. Diese Komponenten sind so in der Literatur nicht beschrieben.

3.2.1 Epoxidierung von Ölsäuremethylester und Alkydharzen

Die Herstellung von epoxidierten Ölsäuremethylester (EMO) verläuft mit hohen Ausbeuten, doch steigt die Anzahl an Nebenreaktionen durch Vorhandensein von Alkohol- oder Säuregruppen. Es handelt sich hierbei um Oligomerisierung im Zuge der Ringöffnung der neu gebildeten Epoxidringe. [Pet,02], [Ahn, 11] Somit wird die Ausbeute an Epoxidgruppen auf Grund von Folgereaktionen gesenkt.

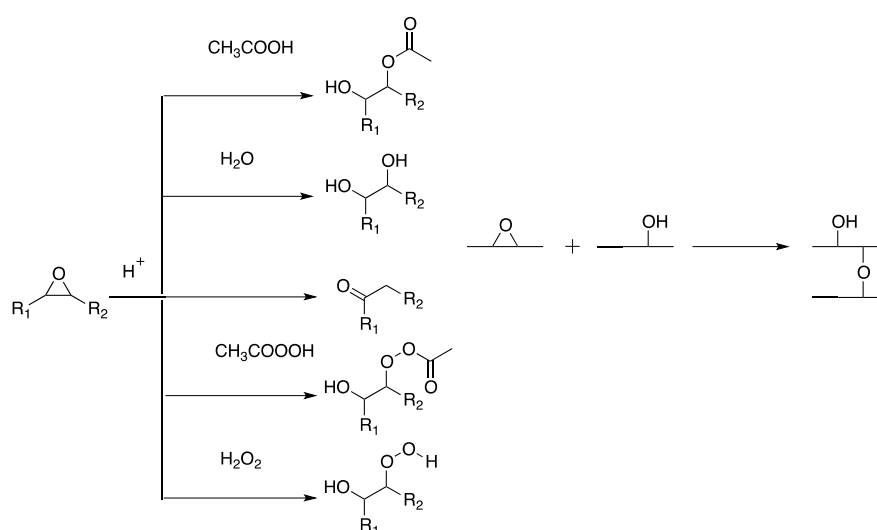


Abbildung 2: Schematische Aufführung von Nebenreaktionen die im Zuge der Epoxidierung auftreten können. [Pet,02] Neben der Oligomerisierung können unter anderem auch die Ringöffnung mit Alkoholen, Wasser oder Säure die Ausbeute der Epoxide minimieren.

Abbildung 2 gibt einen Überblick über mögliche Folgereaktionen, welche im Zuge der Epoxidierung ablaufen können. Eine Möglichkeit zur Senkung der Oligomerisierungsreaktion liegt in der Verwendung von AMC – 2 als Katalysator. [Sca, 05], [Sca, 00] Dieser Chromkomplex, bestehend aus Phthalsäureestern, unterdrückt dabei die Dimerisierung der Epoxide im Zuge der Ringöffnung und sorgt somit für einen höheren Umsatz. [Ese, 07] Eine Übertragung auf die Harze ist mit diesem Katalysator jedoch nicht möglich, da die

Verwendung von Chromkomplexen im Zuge der Herstellung zu Problemen bei der Aufarbeitung der Harze führt, da der Komplex nicht vollständig entfernt werden kann.

Der Oxiranring kann in einem weiteren Schritt säurekatalysiert geöffnet werden. Zur Funktionalisierung wird (Meth-)Acrylsäure verwendet. Dabei wird stets ein Isomergemisch aus Methyl 10 – hydroxy – 9 – (acryloyloxy) octadecanoat / Methyl 9 – hydroxy – 10 – (methacryloyloxy) octadecanoat für Acrylsäure und Methyl 10 – hydroxy – 9 – (methacryloyloxy) octadecanoat / Methyl 9 – hydroxy – 10 – (methacryloyloxy) octadecanoat für Methacrylsäure erhalten. Die Ergebnisse sind in einer Veröffentlichung [Wal, 16] zusammengefasst.

Die nächste Möglichkeit besteht darin, das Epoxid in einem Folgeschritt mit Imidazol über eine S_N2 Reaktion basisch katalysiert zum IMO HMO umzusetzen. [Sep, 08] Auch hier kann eine Nebenreaktion zur Etherbildung führen, was zur Folge hat, dass die gewünschte Umsetzung zum Imidazol nicht erfolgt. [Par,96], [Par,98]. Gründe hierfür liegen besonders in den unerwünschten Nebenreaktionen, sowie in der Aufarbeitung. Die Charakterisierung zeigt, dass das Material kristallisationsgehemmt ist. Die DSC Untersuchungen zeigen einen einzigen Schmelzvorgang bei 63.1 °C im ersten Heizdurchlauf, sowie einen Glasübergang T_g bei -54.9 °C im zweiten Heizdurchlauf.

Im Zuge einer Veresterung der Hydroxygruppe von IMO HMO mit Methacrylsäureanhydrid, analog der Vorschrift von C. Zandanel et al. [Zan,09], kann eine Methacrylatgruppe generiert werden. Dabei wird der Alkohol mit Dimethylamionopyridin (DMAP) katalysiert zum entsprechenden Methacrylat MAIMMO umgesetzt. MAIMMO dient als Ausgangsmaterial für die Quarternisierungsreaktion, wobei Benzylbromid als Reagenz verwendet wird. Begründet ist dieses Vorgehen darin, dass die Phenylprotonen im 1H – NMR Spektrum deutlich zugeordnet werden können und somit eine Charakterisierung erleichtert wird. In diesem Schritt können jedoch sämtliche Alkyl- und Arylhalogenide als Quarternisierungsreagenz dienen. [Lia, 05], [Fei, 05], [Jin, 02], [Fre, 10] Diese Methode ermöglicht es, funktionelle Gruppen wie Hydroxyl- [Bra, 02], Carboxyl- [Fra, 01], Thiol- [Kim, 04], Alkin- [Sch, 03], Alken- [Zha, 05], und Diene [Gel, 04] einzuführen.

Zur Herstellung von polymerisierbaren Strukturen wird mindestens eine Vinylgruppe an der Struktur benötigt. Die einfachste Methode ist die Quarternisierung des Imidazolsubstituenten. Die gewünschten Anionen können dann vor oder nach der Polymerisation ausgetauscht werden. [Oho, 98], [Tan, 81] Es besteht weiterhin die Möglichkeit, polymerisierbare Gruppen über einen Anionenaustausch einzubauen. Der Anwendungsbereich hierfür ist allerdings eingeschränkt, weshalb bisher nur wenige Beispiele bekannt sind. [Yos, 02], [Sha, 11^a], [Sha, 11^b] Im Zuge dieser Arbeit sind Benzylbromid und 4 - Vinylbenzyljodid [Hag, 13] untersucht worden. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Die

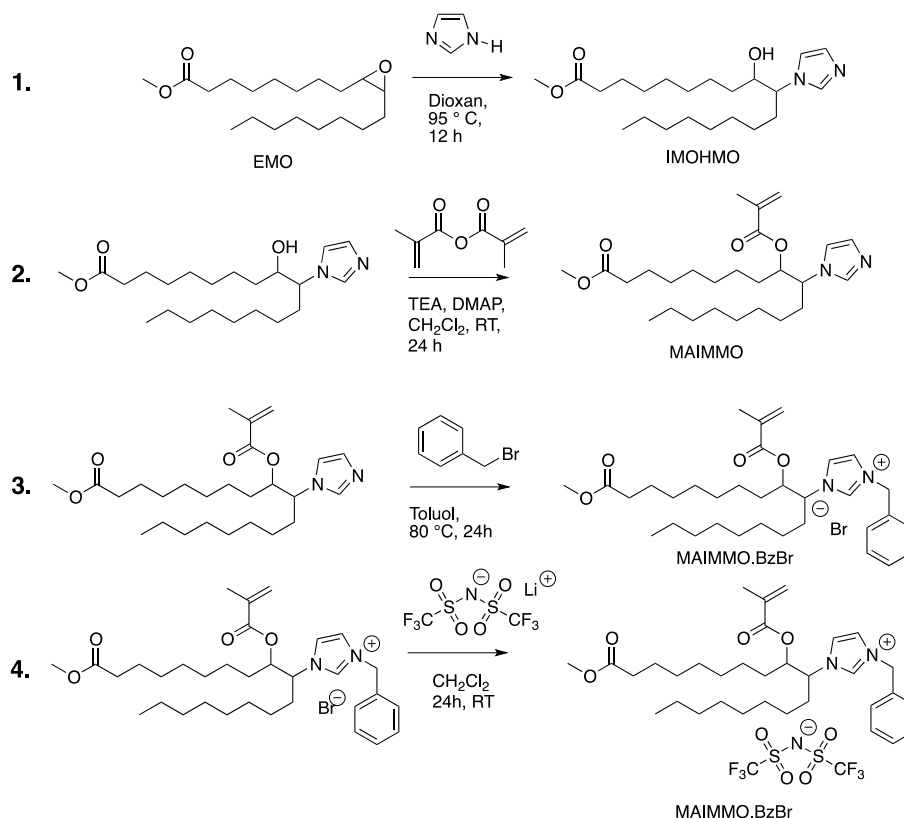
Quarternisierungsreaktion der Imidazolsubstituenten generiert MAIMMO.Bz.Br. Ein Anionenaustausch mit Lithium bis(trifluormethylsulfonylimid) führt zur Synthese von MAIMMO.BzNTf₂. Diese neuen Produkte stellen Ausgangsmaterialien zur Synthese neuartiger ionischer Strukturen dar, welche basierend auf nachwachsenden Rohstoffen, gewonnen werden können.

Die Quarternisierungsreaktion von IMOHMO mit 4 - Vinylbenzyljodid führt zur Generierung von IMOHMO.StI, welches über einen Anionenaustausch zum IMOHMO.StNTf₂ umgesetzt werden kann. Neben der zuvor beschriebenen Funktionalisierung mit Epoxiden oder NBS und (Meth-)Acrylsäure, bietet auch die Quarternisierungsreaktion die Möglichkeit, polymerisierbare Gruppen in die Ölsäuremethylester zu übertragen, sofern diese über einen Imidazolsubstituenten verfügen.

Beachtet werden muss hierbei jedoch, dass Imidazoliumsalze nicht basenstabil sind [Sow, 09] und somit sämtliche Funktionalisierungsreaktionen, welche basische Bedingungen aufweisen, mit dem funktionalisierten Ölsäuremethylester zuvor durchgeführt werden müssen. Diese neuen Strukturen können zur Synthese von neuartigen ionischen Strukturen verwendet werden, wobei polymerisierbare wie sterisch anspruchsvolle Moleküle entwickelt werden können. Hierbei sind mögliche Anwendungsfelder die Synthese von Flüssigkristallen und ionische Flüssigkeiten, aber auch antimikrobielle Additive für Beschichtungen und Harze. Darüber hinaus können diese Strukturen zur Synthese neuartiger Liganden für die Organometallchemie dienen. Diese Form der Imidazoliumsalze ist in der Literatur bisher noch nicht beschrieben.

Die Alkoholgruppe in IMOHMO ist mit Acrylsäureanhydrid und Methacrylsäureanhydrid umgesetzt worden. Dabei hat sich gezeigt, dass die Acrylate nicht stabil sind unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen und es zu keiner Produktisolierung kommt. Gründe hierfür können in der Reaktivität des Produktes und dem Acrylsäureanhydrid liegen, die zur möglichen Polymerisation geführt haben. Eine Charakterisierung der Produkte war mit Kernresonanzspektroskopie nicht möglich, da diese in keinem Lösungsmittel löslich waren.

In Tabelle 3 werden die Glasübergangstemperaturen sowie die erzielten Ausbeuten an Produkt aufgeführt. Insgesamt zeigen alle funktionalisierten Ölsäuremethylester einen Glasübergang zwischen -60 °C bis -29 °C. Dies ist besonders auf die langen aliphatischen Reste zurückzuführen. Im Falle von AOHMO, ABrMO, MAOHMO und MABrMO werden nochmal niedrigere T_g im Bereich von -82 °C bis -72 °C (Tabelle 6) erreicht. Die resultierenden Polymere zeigen ebenfalls niedrige Glasübergangstemperaturen von -45 °C bis -31 °C. (Tabelle A2, Anhang)



Schema 8: Reaktionspfad zur Darstellung neuer funktionalisierter Ölsäuremethylester ausgehend von epoxidiertem Ölsäuremethylester. Schritt 1: Umsetzung EMO mit Imidazol zu IMO HMO mit DMAP und Triethylamin (TEA), Schritt 2: Umsetzung der Alkoholgruppe von IMO HMO mit Methacrylsäureanhydrid zum MAIMMO, Schritt 3: Quarternisierung der Imidazolderivate mit Benzylbromid zur Synthese eines Imidazoliumsalzes MAIMMO.BzBr, Schritt 4: Anionenaustausch mit Lithium bis(trifluorsulfonyl)imid zum MAIMMO.BzNTf₂.

Die gewonnenen Erkenntnisse aus der Epoxidierung der Modellsubstanzen ist auf die Harze übertragen worden, was zur Isolierung von EAR, einem epoxidiertem Harz führt. (Schema 9) Sämtliche Doppelbindungen sind im Harz umgesetzt worden, welche ihrerseits als Ausgangsmaterial für die Funktionalisierung mit polymerisierbaren Gruppen dienen.

Tabelle 3: Übersicht über die ermittelten Ausbeuten und Glasübergangstemperaturen sämtlicher funktionalisierter Ölsäuremethylester ausgehend von IMO HMO.

Struktur	Molmasse (g/mol)	T _g (°C)	Ausbeute (%)
IMO HMO	380.3	-54.9	30
MAIMMO	448.3	-62.8	85
MAIMMO.BzBr	618.3	-29	92
MAIMMO.BzNTf ₂	819.3	-43	71
IMO HMO.StI	624.28	-60.6	93
IMO HMO.StNTf ₂	777.29	-50.6	71

Die Molmassenverteilung von EAR liegt deutlich höher als vom Ausgangsmaterial, was auf eine Reihe von Nebenreaktionen im Zuge der Synthese zurück zu führen ist. Wie bereits im Kapitel 3.2.1 beschrieben, sind Neben- und Folgereaktionen der Epoxide verantwortlich für die Molmassensteigerung auf Grund der Di- und Oligomerisierung. Das Vorhandensein von Säure- und Alkoholgruppen im Harz begünstigen die Bildung dieser Nebenprodukte noch weiter und führen somit zur massiven Steigerung der Molmassenverteilung. Die Ergebnisse in Tabelle 4 zeigen eine Verdopplung von M_n und M_z . Der Anstieg des PDIs auf über 154 zeigt deutlich, dass Oligomerisierungsreaktionen vorliegen.

Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum zeigt im Bereich von 2.8 - 3.1 ppm eine Vielzahl neuer Signale. Die Signale bei 2.94 ppm entsprechen den resultierenden Epoxidgruppen. Bei 3.0 ppm und 3.1 ppm können eine Vielzahl neuer Signale auf Grund der auftretenden Nebenreaktionen erscheinen. ($\text{CH}_2\text{-C=O-}$, $\text{H}_2\text{C-CO-C}_2\text{H}$, $\text{C-CH}_2\text{-O}$, $\text{O-CH}_2\text{-O}$).[Pet, 02]

Über das Verhältnis von Phthalsäureanhydrid und den internalen Doppelbindungen aus dem Ausgangsmaterial kann über das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum Rückschlüsse auf die Stoffmenge an Epoxidgruppen pro 100 g Harz geschlossen werden.

Das Verhältnis von 1:1 ist erfüllt, wenn die Protonen 4 : 2 vorliegen (4H des Aromaten gegenüber den 2H der Epoxidgruppe). Die $^1\text{H-NMR}$ Spektren zeigen ein Verhältnis von 4:0.65, was bedeutet, dass insgesamt etwa 0.33 Mol Epoxidgruppen im Harz vorhanden sind. Die Bestimmung der Epoxid Äquivalent Zahl (EEW – Epoxide equivalent weight) zeigt, dass 0.29 mol Epoxidgruppen pro 100 Gramm Harz vorliegen. Die Ergebnisse sind somit vergleichbar und lassen eine Charakterisierung über $^1\text{H-NMR}$ Spektren zu.

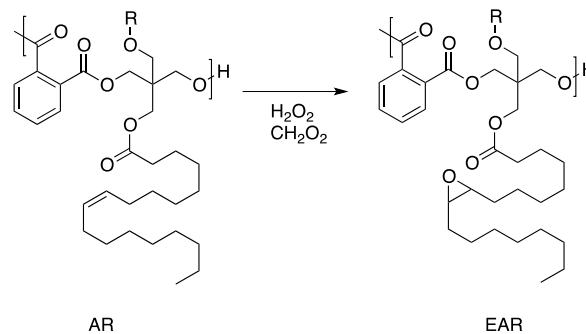
Tabelle 4 Übersicht über die gemessenen M_n , M_w , M_z und der Molmassenverteilung sämtlicher Alkydharze, welche im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden. ARBrA ist unlöslich in THF, weshalb eine Charakterisierung mittels GPC nicht erfolgen konnte.

Struktur	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	PDI (M_w/M_n)
AR	$2.4 \cdot 10^3$	$43 \cdot 10^3$	$299 \cdot 10^3$	19
EAR	$4.7 \cdot 10^3$	$733 \cdot 10^3$	$7.6 \cdot 10^6$	154
AROHMA	$3.9 \cdot 10^3$	$111 \cdot 10^3$	$7.2 \cdot 10^6$	28
AROHA	$4.8 \cdot 10^3$	$276 \cdot 10^3$	$1.0 \cdot 10^6$	58
ARBrA	-	-	-	-

Alle Messungen sind gegen PS Standard in THF ermittelt worden: Gelpermationschromatographie für funktionalisierter Alkydharze 5.3

Die Ergebnisse zeigen, dass eine vollständige Epoxidierung an Alkydharzen am Beispiel von AR durchgeführt werden kann, jedoch unter Berücksichtigung der Molmassensteigerung sowie dem Anstieg des PDIs. Die so synthetisierten Epoxide können in Folgereaktionen zu den entsprechenden (Meth-)Acrylaten umgesetzt werden, analog der Versuchsvorschriften

der Modellsubstanzen, wie es am Beispiel von AOHMO und MAOHMO bereits gezeigt wurde.



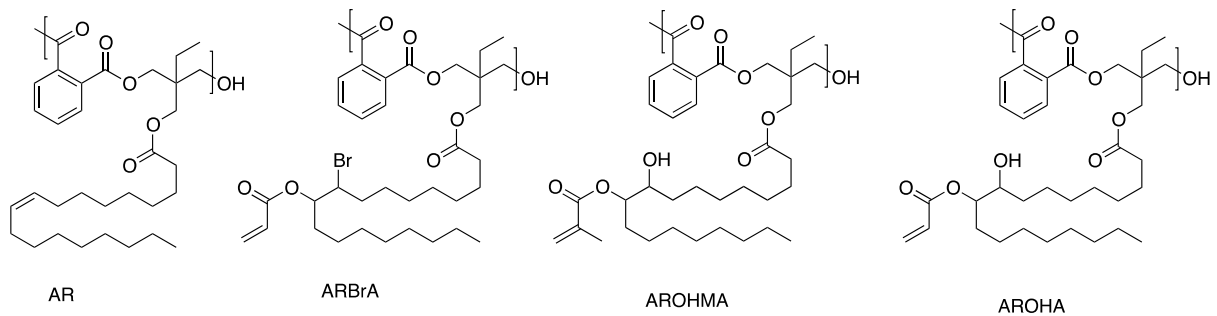
Schema 9: Darstellung der Epoxidierungsreaktion ausgehend von AR als Alkydharz mit Wasserstoffperoxid und Ameisensäure zur Synthese des vollständig epoxidierten Alkydharzes EAR.

3.2.2 Funktionalisierung von Harzen über Oxiran – Ringöffnung mit (Meth-)Acrylsäure

Die Ringöffnungsreaktion der Epoxide mit einer ungesättigten Carbonsäure eröffnet die Synthese von funktionalisierten Alkydharzen, welche z. B. direkt polymerisierbare Gruppen tragen. Der Nachweis dieser Gruppen erfolgt mit Hilfe der ^1H -NMR Spektroskopie, wobei die Region 2.9 ppm keine Signale der Epoxide mehr aufzeigen darf. FT-IR Spektren können nicht verwendet werden, da die Signale der Epoxide bei 1250 cm^{-1} und 900 cm^{-1} sowie 800 cm^{-1} [Hes, 05] meist überlagert werden. Die neuen Signale der (Meth-)Acrylate bei 5.5 - 6.5 ppm im ^1H -NMR Spektrum zeigen, dass eine erfolgreiche Umsetzung mit Methacrylsäure erfolgt ist. Die Signale im FT-IR Spektrum bei 1650 cm^{-1} bestätigen das Vorliegen dieser Gruppen. Die Verhältnisse der generierten (Meth-)Acrylate ist deutlich gesunken und gibt wieder, dass Nebenreaktionen die Bildung der gewünschten (Meth-)Acrylate verringert haben. Wie zuvor bei den Modellsubstanzen verläuft die Ringöffnung der Epoxide nicht ohne Nebenreaktionen. [Pet,02] Veretherung, Dimerisierung und Ringöffnung unter Ausbildung von Diolen sind nur einige mögliche Nebenreaktionen. Auf Grund der Reaktionsbedingungen kann darüber hinaus eine Oligomerisierung der gebildeten Monomere und (Meth-)Acrylate stattfinden. All diese Faktoren beeinflussen das Verhältnis von (Meth-)Acrylat zur Phthalsäureanhydrideinheit. Die Aufarbeitung, insbesondere die Fällung des Materials, beeinflusst weiterhin das Verhältnis von Aromat zu (Meth-)Acrylat.

Zur Charakterisierung der Harze werden Kennzahlen bestimmt, wie z. B. die Iodzahl (IZ), die Hydroxylzahl (OHZ) und EEW. IZ kann für die hier aufgeführten Harze nicht titrimetrisch

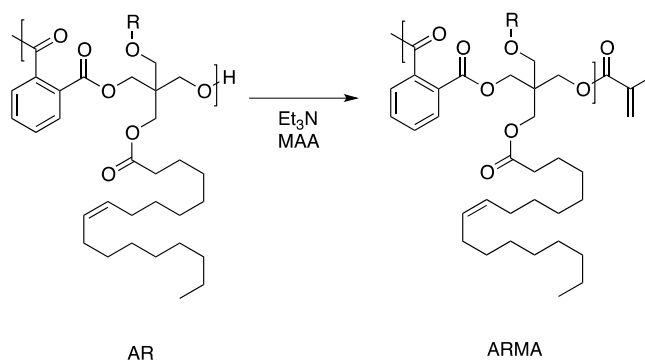
bestimmt werden, da im Zuge der Bestimmung mittels Wjislösung das Harz ausfällt, mit Ausnahme von AR, dem Ausgangsmaterial. Um die Iodzahl über ^1H -NMR Spektroskopie zu bestimmen, muss ein Standard mit geeigneten Signalen zugegeben werden. Die Signale werden untereinander ins Verhältnis gesetzt um den Stoffmengenanteil der Probe zu ermitteln. Über die Definition der Iodzahl und der bekannten Stoffmenge kann dann der Anteil der DB ((Meth-)Acrylate) in der Probe berechnet werden. Schema 10 zeigt mögliche Wiederholungseinheiten sämtlicher funktionalisierter Harze, ausgehend von AR, dem Ausgangsmaterial.



Schema 10: Übersicht der Harze, welche im Zuge der Funktionalisierung der internalen Doppelbindungen synthetisiert wurden, ausgehend von AR, dem Ausgangsharz. ARBrA wird über die Umsetzung von NBS, Acrylsäure und AR erhalten. AROHMA und AROHA sind Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von EAR, dem epoxidierten Ausgangsharz und Methacrylsäure (AROHMA) oder Acrylsäure (AROHA).

3.2.3 Funktionalisierung der Harze mit Methacrylsäureanhydrid

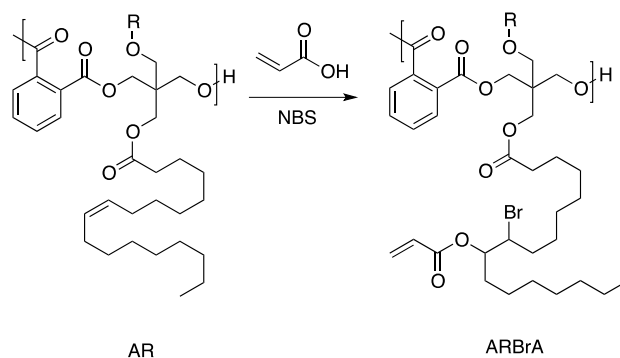
Neben der Epoxidierung besteht die Möglichkeit, ölmodifizierte Harze mit Methacrylsäureanhydrid direkt zu funktionalisieren, sofern das Harz noch über Alkoholgruppen verfügt. Die Hydroxylzahl der Harze gibt einen Überblick darüber, ob und wieviele Säure- bzw. Alkoholgruppen nach der Synthese des Harzes noch übrig sind. Diese können in einer Umsetzung mit Methacrylsäureanhydrid zu den entsprechenden Methacrylaten umgesetzt werden. Dabei erhält man ein Harz, welches einerseits über interne Doppelbindungen verfügt, und zum anderen über Methacrylatgruppen, welche radikalisch polymerisiert werden können. Schema 11 gibt einen Überblick wie eine mögliche Wiederholungseinheit aussehen kann.



Schema 11: Übersicht über die Synthese von ARMA, ausgehend von AR. Hierbei werden sämtliche OH – Gruppen im Harz mit Methacrylsäure zum entsprechenden Methacrylat umgesetzt. Schema 11 gibt nur eine mögliche Wiederholungseinheit wider. ARMA verfügt nach der Funktionalisierung über interne Doppelbindungen und vinyliche Gruppen.

3.2.4 Funktionalisierung der Harze mit NBS - Acrylsäure

Alternativ können die Harze über den Reaktionspfad mit NBS und einer ungesättigten Carbonsäure (Acrylsäure/Methacrylsäure) funktionalisiert werden. Dabei wird ein bromiertes, polymerisierbares Harz generiert. Eine Übertragbarkeit des Verhaltens der Monomere auf die Harze ist hier gegeben. (Schema 12)



Schema 12: Übersicht über die Funktionalisierung von AR mit NBS und Acrylsäure zur Generierung von ARBrA.

Der wesentliche Vorteil dieser Funktionalisierung liegt in der Einstufensynthese. Die gewünschten Ausgangsharze können so recht einfach funktionalisiert werden. Auch hier können die DB nicht über die Titration ermittelt werden. Die Auswertung erfolgt analog der vorher beschriebenen Harze über ^1H - NMR Spektroskopie. Auf Grund der geringen Stufenanzahl zur Synthese und der geringen Nebenreaktionen [Car, 90], welche im Zuge der Funktionalisierung stattfinden können, wie z. B. die Dibromierung, werden bei dieser Funktionalisierung höhere Umsetzungsgrade bezogen auf die Anzahl an Vinylgruppen generiert.

Die Ergebnisse der Iodzahlen machen deutlich, dass die Einstufensynthese von funktionalisierten Harzen eine höhere Iodzahl, und somit einen höheren Anteil an Acrylaten

am Harz generiert, als die Zweistufensynthese über Epoxide und anschließende Ringöffnung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Die Vergleiche der PDI der jeweiligen Harze machen deutlich, dass im Zuge der Epoxidierung ein hoher Anteil an Dimerisierungsreaktionen stattgefunden haben muss, da der PDI insgesamt um den Faktor 9 ansteigt. Die detektierten Molmassen im Bereich von $4.7 - 733 \cdot 10^3$ Dalton zeigen dies deutlich. (Vergleich AR: $2.4 - 43 \cdot 10^3$ Dalton)

Tabelle 5: Übersicht der ermittelten Iodzahlen (IZ) sämtlicher Alkydharze, die gemessenen Glasübergangstemperaturen T_g sowie den ermittelten Molmassenverteilungen. EAR verfügt über keine Doppelbindungen mehr, weshalb keine Iodzahl ermittelt werden kann.

Struktur	Iodzahl	T_g (°C)	PDI (M_w/M_n)
AR	57.63	-	19
EAR	-	-36.5	154
AROHMA	18.8	-0.3	28
AROHA	8.8	-18.5	58
ARMA	15.6	-45.5	-
ARBrA	37.7	-3.1	-

Kühl- und Heizrate: 20K/min, von -120 – 120 °C.

Im Zuge der Aufarbeitung der (meth-)acrylierten Harze kommt es zur Senkung des PDIs auf Grund der mehrfachen Fällung des Harzes. Niedermolekulare Strukturen werden so vom Gesamtharz abgetrennt und es kommt zu einer Minimierung des PDIs von 154 (EAR) auf 57 für AROHA oder 28 für AROHMA. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 5 nochmal zusammengefasst und aufgeführt. Die Glasübergangstemperaturen für die Harze liegen, genau wie der Modellsubstanzen, bei niedrigen Temperaturen von -45 °C bis 0 °C. Auch hier führen die langen aliphatischen Kettenenden sowie der hohe Verzweigungsgrad der Harze zur Senkung von T_g . Im Falle des Ausgangsharzes konnte kein T_g ermittelt werden.

3.3 Polymerisation von funktionalisierten Ölsäuremethylestern mit AIBN

Es konnte gezeigt werden, dass die internalen Doppelbindungen, sei es im Harz oder im Ölsäuremethylester, in (Meth-)Acrylate überführt werden können. Tabelle 6 gibt einen Überblick, welche funktionalisierten Ölsäuremethylester synthetisiert wurden. Die Strukturen werden in Schema 7 (S. 19) aufgeführt.

ABrMO und AOHMO sind bereits in der Literatur beschrieben. Die Polymerisation erfolgte hierbei in Masse mit AIBN. [Jen, 14], [Maa, 15] Die Polymerisation von MABrMO und MAOHMO ist in der Literatur nicht beschrieben. Die Synthese dieser Monomere erfolgte analog [Wal, 16] und die Polymerisation ist in Masse durchgeführt worden. In Tabelle 7 sind

die ermittelten Molmassenverteilungen und Glasübergangstemperaturen aufgeführt. Die Reaktionsbedingungen für die Polymerisation sind in Tabelle A2 im Anhang aufgeführt.

Tabelle 6: Übersicht der ermittelten Ausbeuten sämtlicher funktionalisierter Ölsäuremethylester, sowie der ermittelten Kristallisationstemperatur sowie der gemessenen Glasübergangstemperaturen.

Struktur	Ausbeute (%)	T _K (°C)	T _g (°C)
ABrMO	65	-	-81
MABrMO	51	-	-82
AOHMO	44	-49	-
MAOHMO	46	-16	-71
MAIMMO	85	-	-62
MAIMMO.BzBr	92	-	-29
MAIMMO.BzNTf ₂	71	-	-41
IMOHMO.StI	93	-	-60
IMOHMO.StNTf ₂	71	-	-50

Y = Ausbeute %, T_K = Kristallisationstemperatur, T_g = Glasübergangstemperatur

Die halogenierten Monomere ABrMO und MABrMO zeigen unter den aufgeführten Reaktionsbedingungen keine Polymerisation, weshalb die Initiatorkonzentration und die Reaktionszeit angepasst werden mussten. Polylaurylacrylat (LAP) und Polylaurylmethacrylat (LMAP) sind über Lösungspolymerisation in Toluol hergestellt worden, wohingegen die funktionalisierten Ölsäuremethylester in Masse polymerisiert wurden. Eine Lösungspolymerisation führt nicht zur Isolierung von Polymer und auch unter Massepolymerisation zeigen sich keine hohen Ausbeuten, wie die Ergebnisse darlegen.

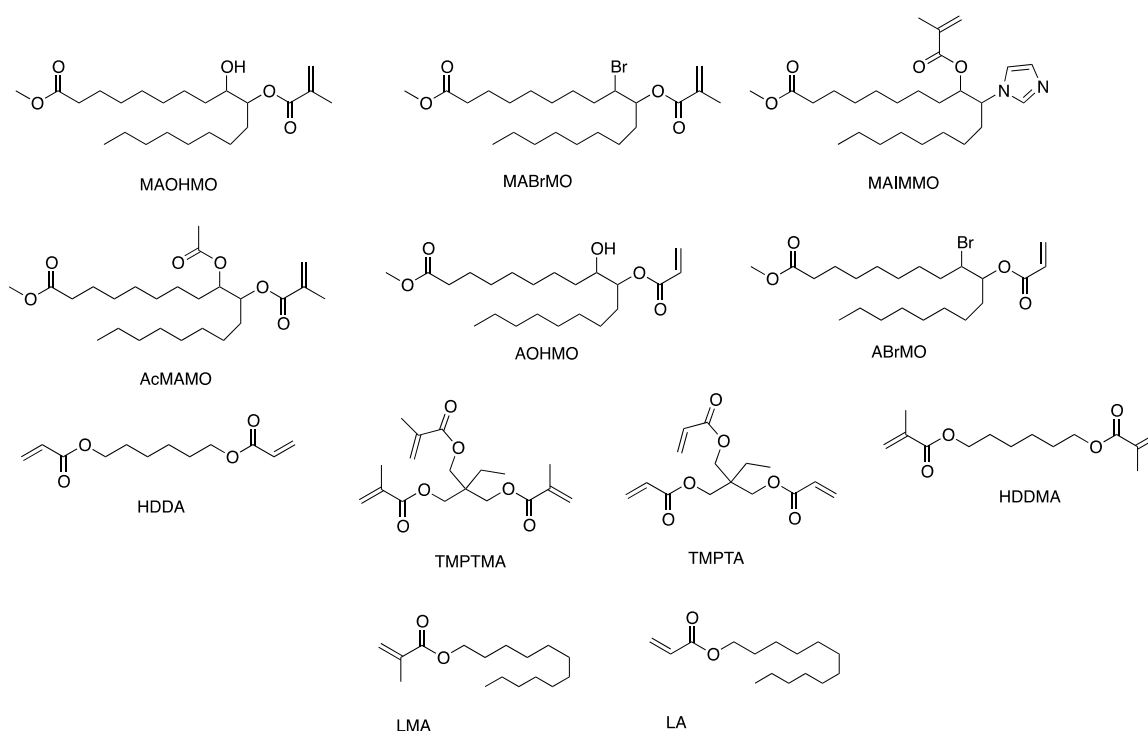
Die Synthese und Charakterisierung von IMOHMO.StNTf₂, AcMAMO, MAIMMO und MAIMMO.BzNTf₂ ist vollständig abgeschlossen. Die Polymerisierbarkeit der einzelnen Komponenten kann in weiterführenden Photo - DSC Experimenten untersucht und aufgezeigt werden. Weiterhin offen ist die Frage, wie die Monomere unter thermischen Bedingungen polymerisieren und wie die Eigenschaften der resultierenden Polymere ausfallen werden.

Tabelle 7: Übersicht der ermittelten Molmassenverteilung sämtlicher funktionalisierter Ölsäuremethylester, welche radikalisch mit AIBN polymerisiert worden sind.

Struktur	PDI	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)
AOHMOP	1.9	36 • 10 ³	68 • 10 ³
MAOHOP	2.9	188 • 10 ³	542 • 10 ³
ABrMOP	2.9	23 • 10 ³	55 • 10 ³
MABrMOP	2.7	49 • 10 ³	130 • 10 ³
LAP	3.8	25 • 10 ³	95 • 10 ³
LMAP	2.9	33 • 10 ³	95 • 10 ³

3.4 Polymerisation von funktionalisierten Ölsäuremethylestern mit HQL Dampflampe und Ivocerin® als Photoinitator

Die Bestrahlungsenergie beträgt $3.5 \cdot 10^5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ bei 10 min Bestrahlungszeit, bei 40 °C Reaktionstemperatur unter Luftsauerstoff oder Stickstoffatmosphäre (50 mL/min). Die Auswertung erfolgt analog der Literaturquelle [Wal, 16]. Nachfolgend werden Ergebnisse der UV LED vorgestellt und Vor- und Nachteile der Systeme aufgezeigt und diskutiert. Die Strukturen sämtlicher Monomere sind in Schema 13 aufgezeigt. Die verwendeten Harze sind in Schema 14 aufgezeigt.



Schema 13: Übersicht sämtlicher Monomere, welche auf ihr Polymerisationsverhalten hin mit Hilfe der Photo – DSC untersucht worden sind. MAOHMO, MABrMO, MAIMMO, AcMAMO, AOHMO, ABrMO sind im Zuge dieser Arbeit synthetisiert und charakterisiert worden. MAIMMO und AcMAMO sind in der Literatur noch nicht beschrieben. HDDA = Hexandiol-diacrylat, HDDMA = Hexandioldimethacrylat, TMPTA = Trimethylolpropantriacrylat, TMPTMA = Trimethylolpropantrimethacrylat, LA = Laurylacrylat, LMA = Laurylmethacrylat

3.4.1 Ergebnisse der Bestrahlung der synthetisierten Acrylate mit der HQL

Die Ergebnisse unter Luftsauerstoff für die einzelnen Monomere zeigen, dass die funktionalisierten Ölsäuremethylester ausgehend von Ölsäure den Monomeren LA, HDDA und TMPTA durch eine höhere Polymerisationsgeschwindigkeit und einen höheren DB Umsatz überlegen sind (Tabelle 8). Eine Inhibierung durch Luftsauerstoff kann für AOHMO und ABrMO nicht festgestellt werden. Berücksichtigt man, dass in den Substanzen gelöster Sauerstoff vorliegt und dieser die Anfangsperiode jeder Polymerisation hemmt, so fällt auf,

dass die Öläuremethylester einen geringeren Anteil an gelöstem Sauerstoff vorweisen [Dec, 85], [Gou, 04], [And, 01], da diese in der Startperiode keine Verlangsamung zeigen und dies einen Rückschluss auf den gelösten Sauerstoff zulässt. Eine mögliche Ursache hierfür ist das Vorliegen der langkettigen aliphatischen Reste, welche die Löslichkeit von Sauerstoff in der Komponente verbessern. [Yam, 14] Für Laurylacrylat ist eine gute Löslichkeit von Sauerstoff auf Grund der C₁₂ Kette anzunehmen, wohingegen die funktionalisierten Ölsäuremethylester eine C₉ Kette aufweisen.

Elektronenreiche Gruppen wie Alkohole, Carbonsäuren, Ester und Etherverbindungen verringern ebenfalls die Sauerstofflöslichkeit. [Yam, 14] Die funktionalisierten Ölsäuremethylester haben, je nach Struktur, zwei Estergruppen sowie einer Alkoholgruppe. Die Ergebnisse machen deutlich, dass diese Substituenten einen massiven Einfluss auf die Polymerisierbarkeit haben. Eine Substitution des Alkohols durch Brom verringert die Polymerisationsgeschwindigkeit geringfügig. Im Zuge der Bestrahlung kann auf Grund der eingestrahnten Lichtenergie ein C – Br Bindungsbruch stattfinden, wodurch Br• Radikale gebildet werden, welche ihrerseits die Polymerisation hemmen können. [Lal, 05], [Kas, 66], [Gou, 04]

Im Vergleich zu allen Monomeren unterliegt Laurylacrylat einer massiven Sauerstoffinhibierung, was sich durch die erhöhten t^{\max} Werte zeigt. Wie zuvor diskutiert, ist dies auf das Vorhandensein von gelöstem Sauerstoff unter Luftatmosphäre zurückzuführen auf Grund der langen aliphatischen Reste.

Vergleicht man den gelösten Anteil an Sauerstoff in HDDA oder TMPTA, so fällt auf, dass beide keine erhöhten Anteile an gelösten Sauerstoff aufweisen ($1.17 \cdot 10^{-3}$ mol/L HDDA, $1.05 \cdot 10^{-3}$ mol/L TMPTA). Butylacrylat, welches einen aliphatischen Rest von C₄ aufweist, zeigt einen erhöhten Sauerstoffwert von $2.07 \cdot 10^{-3}$ mol/L [Gou, 04]

Eine Übersicht über die gemessenen Viskositäten ist in Tabelle 9 aufgeführt. Die funktionalisierten Ölsäuremethylester zeigen insgesamt eine höhere Viskosität als LA und HDDA. Es ist bereits beschrieben, dass eine geringe Viskosität die Sauerstoffdiffusion fördert und somit eine Inhibierung durch Luftsauerstoff erhöht. [Klo, 89] Dies bewirkt eine Verringerung der Umsätze bei HDDA und LA, da diese eine sehr geringe Viskosität zeigen.

Tabelle 8: Übersicht der gemessenen Polymerisationsgeschwindigkeiten sämtlicher Acrylate unter Luftsauerstoffbedingungen und Stickstoff sowie der dazugehörigen t_{\max} Werte und der Umsätze der Doppelbindungen, welche ermittelt wurden, unter Verwendung der HQL Dampfampe als Strahlungsquelle.

Struktur	Atmosphäre	R_P^{\max} (s^{-1})	t^{\max} (s)	X_{DB} (%)
LA	Luftsauerstoff	$2.66 \cdot 10^{-2}$	4.53	46
ABrMO	Luftsauerstoff	$1.10 \cdot 10^{-1}$	3.13	88
AOHMO	Luftsauerstoff	$1.80 \cdot 10^{-1}$	1.33	93
HDDA	Luftsauerstoff	$8.21 \cdot 10^{-2}$	1.63	42
TMPTA	Luftsauerstoff	$8.50 \cdot 10^{-2}$	1.13	47
LA	Stickstoff	$5.20 \cdot 10^{-2}$	3.53	88
ABrMO	Stickstoff	$1.30 \cdot 10^{-1}$	2.53	100
AOHMO	Stickstoff	$1.90 \cdot 10^{-1}$	1.23	100
HDDA	Stickstoff	$1.51 \cdot 10^{-2}$	1.43	81
TMPTA	Stickstoff	$1.00 \cdot 10^{-1}$	0.83	55

*Der Fehler im Zuge der Bestrahlungsexperimente liegt bei $\pm 5\%$ für R_P^{\max} und t^{\max} .

Vergleicht man die Ergebnisse mit TMPTA, so fällt auf, dass hier vergleichbare Viskositäten von HDDA und TMPTA vorliegen und somit die Viskosität allein nicht die Reaktivität der Monomere beeinflusst, sondern dass auch strukturelle Eigenschaften massgeblich für die Reaktivität verantwortlich sind. Ein Vergleich der Ergebnisse unter Stickstoff macht diese These deutlich.

Die Lichtintensität ist im Rahmen dieser Experimente mit $3.5 \cdot 10^5 \mu W \cdot cm^{-2}$ gering gewählt, um den Einfluss des Sauerstoffs auf die Polymerisation zu untersuchen. Eine geringe Lichtintensität führt zu einer geringeren Bildungsgeschwindigkeit an Initiatorradikalen, welche ihrerseits durch den gelösten Luftsauerstoff im Monomer und dem nachdiffundierenden Sauerstoff durch die Schicht gequenchet werden können.

TMPTA zeigt auf Grund seiner dreifachen Funktionalisierung eine hohe Vernetzung, was zu einem Abbrechen der Reaktion führt und geringe Umsätze der Doppelbindungen generiert. Die hohe Anfangskonzentration der Acrylatgruppen ist ausschlaggebend für die hohe Anfangsgeschwindigkeit, welche schnell abnimmt und die Reaktion zum Erliegen kommt. Der Einfluss von Luftsauerstoff ist insgesamt sehr gering bei TMPTA, da unter Luftsauerstoff wie Stickstoff die R_P^{\max} Werte und t^{\max} Werte vergleichbar sind. Dies ist auf die Viskosität sowie dem Vorhandensein von Estergruppen zurück zu führen, welche alle insgesamt den Einfluss von Luftsauerstoff mindern.

Insgesamt zeigen die funktionalisierten Ölsäuremethylester das beste Polymerisationsverhalten bezogen auf Geschwindigkeit, Umsatz und Einfluss der Atmosphäre.

Tabelle 9: Übersicht der gemessenen Viskositäten sämtlicher funktionalisierter Ölsäuremethylester sowie der kommerziell erhältlichen Komponenten LA, HDDA und TMPTA sowie der Literaturdaten.

Struktur	Viskosität (Pas)	Viskosität Literatur (Pas)
LA	$1.60 \cdot 10^{-3}$	$5.60 \cdot 10^{-3}$ [Pap, 92]
ABrMO	$2.60 \cdot 10^{-2}$	-
AOHMO	$6.10 \cdot 10^{-2}$	-
HDDA	$2.40 \cdot 10^{-3}$	$9.00 \cdot 10^{-3}$ [Pap, 92]
TMPTA	$3.50 \cdot 10^{-2}$	$3.80 \cdot 10^{-2} - 1.35 \cdot 10^{-2}$ [Pap, 92]

* Literaturangaben: a* LA [Pap, 92] Dynamische Viskosität bei 25 °C, unbekannte Scherrate, 25 °C. b* [Pap, 92] Dynamische Viskosität bei 25 °C, unbekannte Scherrate, TMPTA [Pap, 92] Dynamische Viskosität bei 25 °C, unbekannte Scherrate

Tabelle 8 gibt eine Übersicht der Messergebnisse unter Stickstoffatmosphäre. Hierbei zeigt sich besonders der Effekt der Sauerstoffinhibierung bei LA und HDDA, welche ihrerseits nun Umsätze um die 80 % aufweisen und eine erhöhte Polymerisationsgeschwindigkeit. Gründe hierfür liegen in der nicht vorhandenen Sauerstoffdiffusion während der Bestrahlung und der nicht vorhandenen Bildung von weniger reaktiven Hydroperoxiden, welche die Polymerisation abbrechen. Weiterhin ist der Einfluss von gelöstem Sauerstoff geringer, da im Zuge der Untersuchung die Monomere 10 min mit Stickstoff gespült werden und somit der Anteil an gelöstem Sauerstoff geringer ist. [Odi, 91], [Rab, 93], [Fou, 12] Diese können unter Stickstoffatmosphäre nicht auftreten, weshalb nun die Polymerisation nicht mehr durch Sauerstoff gehemmt werden kann. Berücksichtigt man den gelösten Sauerstoff in den Monomeren, unter der Annahme, dass dieser bei allen Acrylaten gleich vorliegt [Gou, 04], so ist ausschließlich der diffundierende Sauerstoff für das Quenchen der Polymerisation verantwortlich. Dies lässt den Rückschluss zu, dass LA und HDDA auf Grund der geringen Viskosität und der geringen Schichtdicke massiv von Luftsauerstoff inhibiert werden. Umgekehrt zeigt dies, dass die monofunktionellen, funktionalisierten Ölsäuremethylester auf Grund ihrer Viskosität eine geringere Sauerstoffinhibierung aufweisen. Zurückzuführen ist dies auf den nicht nachdiffundierenden Sauerstoff in die Schicht. Dies bewirkt eine hohe Polymerisationsgeschwindigkeit unter Luftsauerstoff. Ein Indiz hierfür ist gegeben durch die vergleichbaren Polymerisationsgeschwindigkeiten der Monomere unter Luftsauerstoff und Stickstoff. Am Beispiel von AOHMO zeigt sich, dass bei Luftsauerstoff ein R_p^{\max} von $1.80 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ vorliegt und bei Stickstoff von $1.90 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$. Auch t^{\max} ist unter den aufgeführten Bedingungen vergleichbar (1.33 vs 1.23 s). Grund für die hohe Polymerisationsrate ist die hohe Viskosität, welche sich unter Ausbildung von Wasserstoff – Brückenbindungen ausgehend von den Alkoholen bildet. FT – IR Spektren zeigen zwischen $920 - 940 \text{ cm}^{-1}$ eine charakteristische Bande für Wasserstoff – Brückenbildung. [Hes, 07] Ein weiterer Aspekt, welcher die Inhibierung von Luftsauerstoff bewirkt, ist die Möglichkeit des Monomers mit Luftsauerstoff unter $\beta - H -$ Abstraktion den diffundierenden Luftsauerstoff abzufangen, der dann die Polymerisation nicht hemmen kann. [Gau, 11] Dabei kann unter Ausbildung einer

Carbonsäure oder unter Bildung eines Ketons der Luftsauerstoff aufgebraucht werden. Dies hat insgesamt eine Senkung des Luftsauerstoffs zur Folge. Diese Möglichkeit zur Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen sind bei den Vergleichssubstanzen nicht vorhanden, weshalb auch AOHMO insgesamt die höchsten Umsätze, zusammen mit dem geringsten t^{\max} und der höchsten Polymerisationsgeschwindigkeit R_p^{\max} , aufweist.

3.4.2 Ergebnisse der Bestrahlung der synthetisierten Methacrylate mit der HQL

Die Ergebnisse sämtlicher Methacrylate sind in der Tabelle 10 aufgeführt. MAOHMO und MABrMO sind nach [Wal, 16] synthetisiert worden. AcMAMO und MAIMMO sind in der Literatur nicht beschrieben. AcMAMO ist über die Umsetzung von MAOHMO mit Essigsäureanhydrid synthetisiert worden (Schema 8). MAIMMO ist über die Umsetzung von EMO mit Imidazol unter Ringöffnung des Epoxides und anschließender Veresterung des daraus resultierenden Alkohols mit Methacrylsäureanhydrid gewonnen worden. Die physikalischen Parameter sowie die Charakterisierung sind im Anhang aufgeführt.

Die sauerstoffinhibierenden Eigenschaften der funktionalisierten Ölsäuremethylester zeigen sich auch in diesen Messungen, wenn man sie mit den kommerziellen Monomeren LMA, HDDMA und TMPTMA vergleicht. Insgesamt sind die Umsätze, die Polymerisationsgeschwindigkeit und t^{\max} unter Luftsauerstoffbedingungen höher ausgefallen im Vergleich zu LMA und HDDMA. Auffällig hierbei ist die geringe Polymerisierbarkeit von MABrMO, dem bromierten, methacrylierten Ölsäuremethylester. Eine mögliche Ursache liegt im Bromsubstituenten. Im Zuge der Bestrahlung kann auf Grund der eingestrahlten Lichtenergie ein C – Br Bindungsbruch stattfinden, wodurch $\text{Br}\cdot$ Radikale gebildet werden. Diese können als Radikalfänger wirken und wachsende Ketten inhibieren. Dies gilt für MABrMO und ABrMO. Im Falle von ABrMO macht sich der Effekt nicht so bemerkbar. Der Grund hierfür liegt im gebildeten sekundären Radikal des Acrylates, welches insgesamt reaktiver als das tertiär gebildete Radikal des Methacrylates ist. [Lal, 05], [Kas, 66]

Abbildung 3 zeigt ein Emissionsspektrum der Omnicure HQL und der 395 nm UV LED von Roithner. Die Quecksilberdampf Lampe hat ein breites Spektrum mit einem Maximum von 365 nm. Diese Energie kann ausreichen, um einen Brom - Kohlenstoffbindungsbruch zu bewirken. Prinzipiell ist es möglich, mit Hilfe der UV Bestrahlung Bindungsbrüche zu bewirken und somit eine Polymerisation zu initiieren, jedoch ist die Effizienz gering, weshalb Initiatoren zugesetzt werden [Sch, 08]. Im Fall von MABrMO liegt der Initiator mit 0.1 wt % in geringen Konzentrationen vor, weshalb ein Bindungsbruch der Brom-Kohlenstoffbindung zusätzlich eine Inhibierung bewirken kann. Im Fall des Acrylates kommt es weniger zu einer Inhibierung durch das gebildete Bromradikal und die Reaktion erzielt insgesamt hohe

Ausbeuten. Der Luftsauerstoff wirkt sich zusammen mit dem gebildeten Bromradikal deutlich auf die Polymerisation aus und hemmt diese. Vergleicht man die Polymerisationsgeschwindigkeiten und die Zeit zum Erreichen dieser von MABrMO und LMA, so zeigt sich, dass MABrMO um den Faktor 2 langsamer polymerisiert, obwohl die Viskosität insgesamt um den Faktor 10 höher ist. Dieser Einfluss kann allein durch die Viskosität nicht erklärt werden. Die UV – VIS Untersuchungen der Monomere zeigen keine Absorption im untersuchten Wellenlängenbereich (Abb. 4), sodass auch hier keine Reaktivitätsminderung vorliegen kann. Sterische Effekte können ebenfalls hier ausgeschlossen werden, da alle funktionalisierten Ölsäuremethylester (AOHMO, ABrMO und MAOHMO) ein gutes Polymerisationsverhalten aufweisen und die Grundstruktur identisch ist.

Das Acrylat zeigt keine negativen Effekte und es werden hohe Ausbeuten und hohe Polymerisationsgeschwindigkeiten erreicht. Unter der Berücksichtigung, dass Methacrylate generell weniger Sauerstoffinhibierung aufweisen als Acrylate [Lee, 06], zeigt sich eine sehr geringe Polymerisationbarkeit für LMA und MABrMO. Die DB Umsätze liegen mit 20 % unter Luftsauerstoffbedingungen deutlich niedriger im Vergleich zu MAOHMO (60 %) oder MAIMMO (56 %). Im Falle von LMA ist eine hohe Luftsauerstofflöslichkeit auf Grund der langen aliphatischen Seitenketten anzunehmen [Yam, 14], welche ihrerseits die Bildung der Startradikale hemmt und somit insgesamt die Polymerisation beeinflusst. Im Fall von MABrMO sind es die zuvor aufgeführten Punkte, welche die Polymerisation beeinträchtigen. Der Wechsel der Atmosphäre bewirkt in beiden Fällen keine Verbesserung der Ergebnisse, sondern zeigt, dass noch weitere Faktoren die Polymerisation beeinflussen. Einen Einfluss der Viskosität kann hier nicht beobachtet werden. Eine hohe Viskosität mindert die Sauerstoffdiffusion in den Film und minimiert die Sauerstoffinhibierung. MABrMO hat eine Viskosität von $2 \cdot 10^{-2}$ Pas im Vergleich zu LMA mit $1.4 \cdot 10^{-3}$ Pas und liegt somit um den Faktor 10 höher. Das Polymerisationsverhalten zeigt jedoch ähnliche Polymerisationsgeschwindigkeiten und DB Umsätze, weshalb hier der Einfluss der Viskosität sich nicht bemerkbar macht.

Die Sauerstoffinhibierung kann unter Stickstoffatmosphäre ausgeschlossen werden. Hier zeigt sich der Einfluss der C₁₂ Kette, welche als langer aliphatischer Rest Einfluss auf die Geschwindigkeit der Kettenübertragungsreaktion nimmt und somit die Polymerisation insgesamt beeinflusst. [Beu, 00], [Hut, 97], [Zam, 98] Studien mit unterschiedlichen Alkylmethacrylaten mit zunehmender Kettenlänge der Alkylreste haben gezeigt, dass die Geschwindigkeit der Kettenübertragung vom Makroradikal auf das Monomer während der Polymerisation gesenkt wird. Dieser Effekt ist umso größer, je länger die Alkylreste des Monomers sind. [Beu, 00], [Hut, 97], [Zam, 98]

Die Flexibilität der Polylaurylmethacrylatradikale ist auf Grund der langen Kettenenden am Ester massiv beeinträchtigt und es liegt eine höhere Abbruchreaktion vor als es z. B. bei MAOHMO oder MAIMMO vorliegt. [Mah, 78], [Dri, 76] Die geringen DB Ausbeuten und die niedrige Polymerisationsgeschwindigkeit von LMA legen dar, dass hier eine Beeinträchtigung der Polymerisation durch lange Kettenenden vorliegen.

Tabelle 10: Übersicht der ermittelten R_P^{\max} , t^{\max} und DB Umsätze (X_{DB}) sämtlicher Methacrylate für die HQL unter Luftsauerstoff und Stickstoff.

Struktur	Atmosphäre	R_P^{\max} (s^{-1})	t^{\max} (s)	X_{DB} (%)
LMA	Luftsauerstoff	$7.10 \cdot 10^{-4}$	14.43	15
HDDMA	Luftsauerstoff	$2.86 \cdot 10^{-2}$	12.43	51
TMPTMA	Luftsauerstoff	$4.38 \cdot 10^{-2}$	2.43	42
MABrMO	Luftsauerstoff	$9.27 \cdot 10^{-4}$	31.73	20
MAOHMO	Luftsauerstoff	$1.88 \cdot 10^{-2}$	6.13	60
MAIMMO	Luftsauerstoff	$7.38 \cdot 10^{-3}$	18.63	56
AcMAMO	Luftsauerstoff	$2.47 \cdot 10^{-3}$	14.63	10
LMA	Stickstoff	$4.13 \cdot 10^{-3}$	14.43	15
HDDMA	Stickstoff	$4.31 \cdot 10^{-2}$	11.83	75
TMPTMA	Stickstoff	$5.13 \cdot 10^{-2}$	2.13	49
MABrMO	Stickstoff	$7.58 \cdot 10^{-3}$	10.03	22
MAOHMO	Stickstoff	$2.80 \cdot 10^{-2}$	6.23	98
MAIMMO	Stickstoff	$9.73 \cdot 10^{-3}$	14.03	86
AcMAMO	Stickstoff	$5.30 \cdot 10^{-3}$	13.83	30

*Der Fehler im Zuge der Bestrahlungsexperimente liegt bei $\pm 5\%$ für R_P^{\max} und t^{\max} .

Auch beim LA sind Einflüsse der Kettenlänge zu beobachten, welche sich auf Grund der hohen Polymerisationsgeschwindigkeit insgesamt nicht so deutlich auswirken wie am Beispiel von LMA.

LMA fällt durch seine geringe Polymerisationsgeschwindigkeit und sein hohes t^{\max} auf, wohingegen HDDMA und TMPTMA hier deutlich niedriger liegen. TMPTMA erreicht bereits nach 2.43 s seine maximale Polymerisationsgeschwindigkeit. Dies ist auf hohe Konzentration an Doppelbindungen zurückzuführen, die eine schnelle Veglaskung von TMPTMA bewirkt und die Polymerisation zum Erliegen kommt.

MAIMMO und MAOHMO sind vergleichbar in den DB Umsätzen, wobei MAOHMO um den Faktor 2 schneller ist. Die Ergebnisse für t^{\max} unterscheiden sich um den Faktor 3. Eine mögliche Ursache liegt im Absorptionsspektrum des Monomers. Hierbei fällt auf, dass das Absorptionsmaximum von MAIMMO bei 354 nm liegt. Dieses Absorptionsmaximum kommt vom $n \rightarrow \pi^*$ Übergang im Imidazol, welcher im Bereich von 300 – 400 nm liegt. [Hes, 05] Abbildung 4 zeigt die UV – VIS Spektren der verschiedenen Monomere und das

Absorptionsmaximum von MAIMMO bei 354 nm. Die Imidazoliumsalze MAIMMO.BzBr und MAIMMO.BzNTf₂ zeigen keine Absorption im Bereich von 350 nm, was darauf zurückzuführen ist, dass allein MAIMMO hier einen Übergang zeigt.

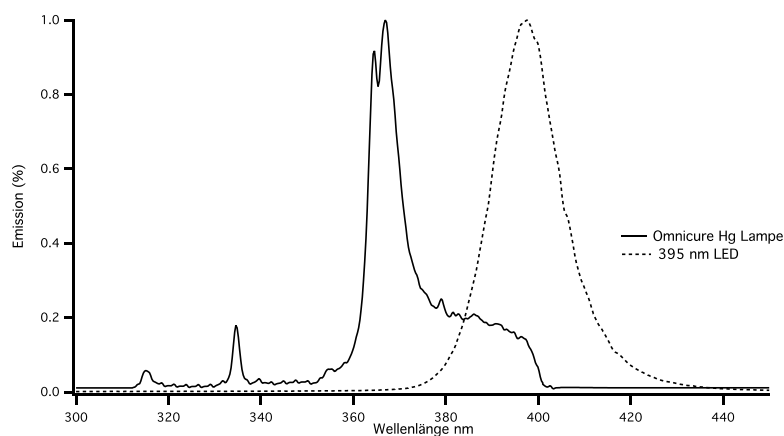


Abbildung 3: Übersicht der Emissionsspektren der Omnicure HQL Dampflampe (schwarze durchgezogene Linie) und der 395 nm LED (gepunktete Linie). Das Emissionsmaximum der HQL Dampflampe liegt bei 364 nm.

Die HQL hat ihr Emissionsmaximum bei 364 nm. Somit kommt es zu einer Überlappung der beiden Spektren, was eine Minimierung der eingestrahelten Energie auf den Photoinitiator bedeutet und es zu einer geringeren Ausbeute an initiierten Radikalen kommt. Das hat zur Folge, dass die Initiierung insgesamt langsam verläuft. Das ist eine Erklärung für das hohe t^{\max} von 18,63 s im Vergleich zu MAOHMO mit 6,13 s, das keine Überlappung der Absorptionsspektren zeigt. Dieses Ergebnis macht deutlich, dass für MAIMMO trotz des hohen t^{\max} keine Inhibierung durch Luftsauerstoff vorliegt. Eine Inhibierung des Monomers würde durch eine deutlich geringere Polymerisationsgeschwindigkeit auffallen, was für MAIMMO nicht der Fall ist. Hier liegt eine vergleichbare Geschwindigkeit mit MAOHMO vor, welches insgesamt ein niedriges t^{\max} aufweist. Die Absorption des Monomers im eingestrahelten Wellenlängenbereich bewirkt eine Minimierung der Bildung der Startradikale. Dies hat zur Folge, dass über einen längeren Zeitraum Radikale gebildet werden und somit die maximale Polymerisationsgeschwindigkeit deutlich später erreicht wird. Insgesamt werden 56 % der Doppelbindungen im Zuge der Polymerisation umgesetzt. Im Fall einer Sauerstoffinhibierung ist die Ausbeute deutlich geringer, wie es am Beispiel von LMA deutlich zu sehen ist. Auch hier wird ein erhöhtes t^{\max} mit 14,43 s detektiert, jedoch fallen die Umsätze mit 15 % deutlich geringer aus. Auch ist R_p^{\max} um den Faktor 10 geringer, was auf eine massive Inhibierung, bzw. ein starkes Quenchen der initiierten Spezies hindeutet. Rückschlüsse geben hier die gemessenen Viskositäten von LMA, MAIMMO und MAOHMO. LMA hat $1,40 \cdot 10^{-3}$ Pas eine um den Faktor 10 niedrigere Viskosität als die funktionalisierten Ölsäuremethylester. Dies hat deutliche Auswirkungen auf die Polymerisation. Die verbesserte Polymerisierbarkeit ist einerseits auf die erhöhte Viskosität zurück zu führen,

zum anderen auf die verminderte Sauerstoffdiffusion durch die Schicht. Bromsubstituenten sind im Falle einer Polymerisation bei Quecksilberdampf Lampen zu vermeiden, da diese inhibierend auf die Reaktion wirken. Die Überlappung der Absorptionsspektren mindert darüber hinaus die Polymerisationsgeschwindigkeit, jedoch sind die Umsätze insgesamt dennoch erhöht.

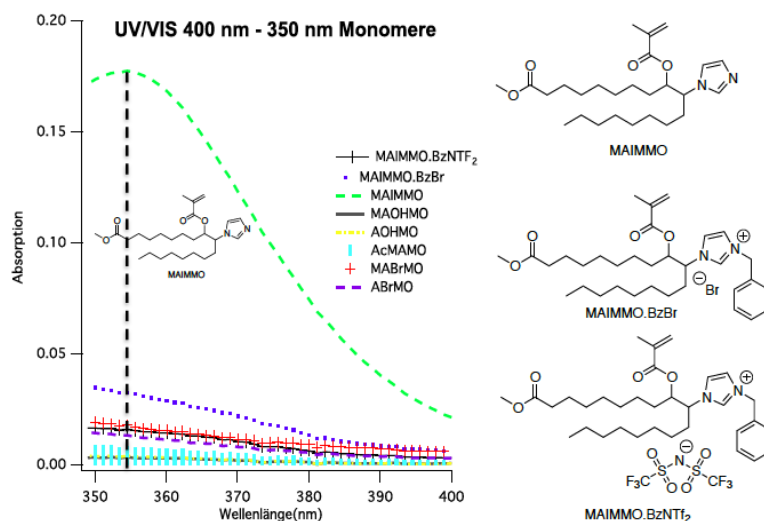


Abbildung 4: UV – VIS Spektrum sämtlicher Methacrylate von 350 - 400 nm. Die grüne Kurve steht für MAIMMO, welches als einziges Methacrylat eine Absorption im Bereich von 354 nm aufzeigt.

AcMAMO ist insgesamt deutlich langsamer als MAOHMO und zeigt sehr geringe Umsätze unter Luftsauerstoff. MAOHMO ist mit Essigsäureanhydrid zum Acetat verestert worden, um den Einfluss des Alkohols auf die Polymerisierbarkeit des Monomers hin zu untersuchen. Die Ergebnisse machen deutlich, dass der Alkohol entscheidend für die Polymerisierbarkeit sowie die Polymerisationsgeschwindigkeit ist. Gründe hierfür liegen in den Wasserstoffbrückenbindungen, welche durch den Alkohol ausgebildet werden können. Dadurch kommt es zu einer hohen Ordnung im System und somit zu einer Verbesserung der Polymerisierbarkeit. Diese Wasserstoffbrückenbindungen sind auch entscheidend für die hohe Viskosität des Monomers, welche ihrerseits wieder die Reaktivität erhöht auf Grund der Verringerung der Sauerstoffdiffusion in den Film und somit zur Senkung der Abbruchreaktionen führt. Ein Indiz für das Vorliegen von Wasserstoffbrückenbindungen sind die FT-IR Spektren, welche bei 930 cm^{-1} eine typische Bande zeigen [Hes, 05], welche charakteristisch für Wasserstoffbrückenbindungen ist. Eine Übersicht über die Viskositäten gibt Tabelle 11. Ein Vergleich von AcMAMO und MAOHMO gibt wieder, dass hier die Viskositäten im vergleichbaren Bereich liegen, dennoch ein massiver Unterschied der Polymerisierbarkeit vorliegt. Dieser Unterschied wird durch die unterschiedlichen Substituenten der einzelnen Monomere bewirkt. Im Falle von MAOHMO besteht die

Möglichkeit der β – H Abstraktion mit dem diffundierenden Luftsauerstoff unter Ausbildung von Ketonen oder Carbonsäuren. [Gau, 11] Dies bewirkt eine Vernetzung des Monomers, was eine Erklärung dafür gibt, warum das Monomer nach der Bestrahlung nicht mehr in gängigen Lösungsmitteln vollständig löslich ist.

Tabelle 11: Übersicht der gemessenen dynamischen Viskosität unterschiedlicher Monomere: Scherrate 0.02 s^{-1} , $40 \text{ }^\circ\text{C}$, Einzelmessung, 10 Wiederholungen.

Struktur	Viskosität (Pas)	Viskosität (Pas) Literatur
LMA	$1.40 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$ [CHL]
HDDMA	$2.10 \cdot 10^{-3}$	$7.00 \cdot 10^{-3}$ [Tru, 06]
TMPTMA	$1.80 \cdot 10^{-2}$	$3.80 \cdot 10^{-2}$ [Mit, 14]
MABrMO	$2.00 \cdot 10^{-2}$	-
MAOHMO	$3.90 \cdot 10^{-2}$	-
MAIMMO	$2.10 \cdot 10^{-2}$	-
AcMAMO	$2.40 \cdot 10^{-2}$	-

* Literaturangaben: a* LMA [CHL] Report: Dynamische Viskosität bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$, unbekannte Scherrate. b* [Tru, 06] Dynamische Viskosität bei $23 \text{ }^\circ\text{C}$, c* [Mit, 14] Dynamische Viskosität $23 \text{ }^\circ\text{C}$, unbekannte Scherrate*Der Fehler liegt bei $\pm 5 \%$ für die Viskosität.

Die gemessenen Viskositäten zeigen, dass ein Zusammenhang von Viskosität und Reaktivität nicht gegeben ist. Vergleicht man AcMAMO mit MAOHMO, so liegen diese im vergleichbaren Bereich, jedoch zeigt MAOHMO deutlich höhere DB Umsätze und eine höhere Polymerisationsgeschwindigkeit als AcMAMO. Die vorliegenden Wasserstoffbrücken im MAOHMO bewirken eine Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit, was durch das Abfallen der Polymerisationsgeschwindigkeit bei AcMAMO deutlich zu erkennen ist. Der Einfluss der Wasserstoffbrückenbindungen auf die Polymerisation ist in der Literatur wenig beschrieben. Untersuchungen mit Methacrylsäure (MA) und Methylmethacrylat (MMA) haben dargelegt, dass MA eine erhöhte Polymerisationsgeschwindigkeit aufweist. [Che, 97] Experimente mit Abmischungen von MA und MMA, in welchen der MA Anteil stetig erhöht wurde, haben gezeigt, dass mit steigendem MA Anteil die Polymerisationszeit sinkt.

Das Vorliegen von Wasserstoffbrücken erhöht die Ordnung im System und führt zur Erhöhung des Schmelzpunktes. MAOHMO weist einen Schmelzpunkt bei ca. $10 \text{ }^\circ\text{C}$ auf, welcher im Vergleich zu allen anderen Monomeren am höchsten liegt. IMOHO, welches als Vorstufe zu MAIMMO synthetisiert wird, weist ebenfalls Wasserstoffbrückenbindungen auf, was sich durch die charakteristische IR – Bande bei 920 cm^{-1} [Hes, 05], [Per, 68], [Muk, 17] zeigt und desweiteren einen erhöhten Schmelzpunkt bei $63.1 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigt. Das Vorliegen der Imidazolsubstituenten bei IMOHO und dem Alkohol bewirkt eine massive Steigerung des Schmelzpunktes. Vergleichbare Studien mit 4(5) Hydroxymethylimidazol zeigen einen Schmelzpunkt von $205 \text{ }^\circ\text{C}$ [Dar, 42] im Vergleich zu reinem Imidazol [Cha, 17] mit $91 \text{ }^\circ\text{C}$. Auch hier ist der Schmelzpunkt massiv erhöht auf Grund des Vorliegens einer Alkoholgruppe.

Die gemessenen Glasübergangstemperaturen sowie die Schmelzpunkte sämtlicher synthetisierter Methacrylate sind in der nachfolgenden Tabelle 12 aufgeführt.

Tabelle 12: Übersicht sämtlicher gemessener Glasübergangstemperaturen und Schmelzpunkte der synthetisierten Monomere. Der Messbereich ist von -120 °C bis 50 °C, mit einer Heizrate von 20 K pro Minute und einer Stickstoffkühlung mit einer Kühlrate von 20 K pro Minute. Es sind 3 Wiederholungen durchgeführt worden.

Struktur	T _m (°C)	T _g (°C)
MAOHMO	9	- 71
AcMAMO	-	- 82
IMOHMO	63	- 55
MAIMMO	-	- 63
MAIMMO.BzBr	-	- 29
MAIMMO.BzNTf ₂	-	- 43

Der Wechsel von Luftsauerstoff auf Stickstoff bewirkt bei fast allen Methacrylaten eine Umsatzsteigerung und eine erhöhte Polymerisationsgeschwindigkeit. Am Beispiel von MAOHMO zeigt sich, dass t^{\max} und R_p^{\max} nicht beeinflusst werden und somit keine Abhängigkeit von der Umgebungsatmosphäre vorliegt. Das zeigt, dass die radikalische Polymerisation von MAOHMO unter Luftsauerstoff keiner Inhibierung unterliegt.

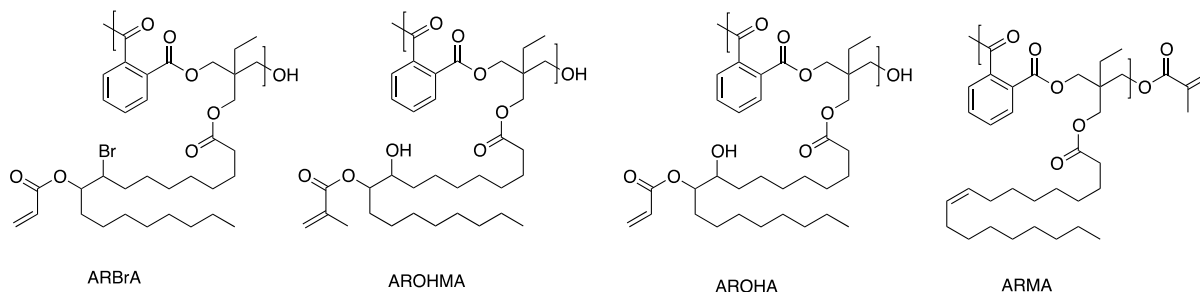
Aus der Literatur ist bekannt, dass die Methacrylate eine geringere Abhängigkeit der umgebenden Atmosphäre aufweisen [Klo, 88]. Auch werden die Polymerisationsgeschwindigkeiten weniger beeinflusst, als es bei den Acrylaten der Fall war. Laurylmethacrylat und MABrMO polymerisieren unter beiden Atmosphären mit geringen Umsätzen und einer langsamen Polymerisationsgeschwindigkeit. Gründe hierfür liegen für MABrMO in der möglichen Bildung von Br - Radikalen im Zuge der Bestrahlung, welche ihrerseits die Polymerisation hemmen können.

Laurylmethacrylat polymerisiert insgesamt sehr langsam und zeigt geringe DB Umsätze. Ein Wechsel der Atmosphäre bewirkt keine Steigerung der DB Umsätze oder Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit. Mögliche Ursache hierfür ist das Vorliegen der langen aliphatischen Reste am LMA. [Beu, 00], [Hut, 97], [Zam, 98]

3.4.3 Ergebnisse der Bestrahlung der synthetisierten Alkydharze mit der HQL

Ausgehend von einem ölmodifizierten Alkydharz wird analog der Modellsubstanzen die Funktionalisierung der internalen Doppelbindungen im Harz vorgenommen. Die resultierenden Harze werden photochemisch polymerisiert und die Polymerisationsparameter t^{\max} , R_p^{\max} und der Umsatz der Doppelbindungen ermittelt. Die Auswertung erfolgt analog [Wal, 16]

In Schema 14 sind beispielhaft Wiederholungseinheiten der synthetisierten Harze aufgeführt. Dabei kann, neben der Position der funktionellen Gruppe an der Seitenkette, auch das Wiederholungselement der Hauptkette variieren.



Schema 14: Übersicht der funktionalisierten, ölmofizierten Alkydharze sowie der verwendeten Abkürzungen, welche im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert wurden.

In Tabelle 13 sind die Ergebnisse für alle synthetisierten Harze aufgeführt. Vergleicht man die beiden Acrylate ARBrA und AROHA, so zeigt sich, dass AROHA eine höhere Polymerisationsgeschwindigkeit aufweist sowie einen höheren DB Umsatz. Diese Eigenschaften sind bereits für die Modellsubstanzen AOHMO und ABrMO aufgefallen. Insgesamt wirkt sich der Hydroxy - Substituent, welcher im Zuge der Epoxidringöffnung generiert wird, positiv auf die Polymerisierbarkeit aus. Eine bessere Löslichkeit, sowie das Vorhandensein von Wasserstoffbrückenbindungen sind die Folge. Dies zeigt sich deutlich am Beispiel der Acrylate. Der erhöhte Anteil an Wasserstoffbrückenbindungen bewirkt eine deutlich verbesserte Löslichkeit der Harze in unterschiedlichen Monomeren. Das bromierte Harz dagegen weist eine geringere Löslichkeit auf. ARBrA ist nicht mehr löslich in THF, sodass eine Bestimmung der Molmassenverteilung mit Hilfe der Gelpermerationschromatographie nicht möglich war.

Die Harze AROHMA und ARMA stellen Methacrylate dar. ARMA ist aus der Umsetzung des Ausgangsharzes AR mit Methacrylsäureanhydrid hergestellt worden, wobei sämtliche Hydroxygruppen zu Methacrylaten umgesetzt worden sind. AROHMO wird über eine Zweistufensynthese analog (M)AOHMO hergestellt. Hierfür wird zunächst das reine Alkydharz AR epoxidiert und anschließend die generierten Epoxidringe mit (Meth-)Acrylsäure nukleophil geöffnet.

Tabelle 13: Übersicht der gemessenen Polymerisationsgeschwindigkeiten unterschiedlicher Harze unter Luftsauerstoff und Stickstoff.

Struktur	Atmosphäre	R_p^{\max} (s^{-1})	t^{\max} (s)	X_{DB} (%)
ARBrA	Luftsauerstoff	$5.80 \cdot 10^{-3}$	15.83	20
AROHA	Luftsauerstoff	$1.52 \cdot 10^{-2}$	22.83	74
AROHMA	Luftsauerstoff	$5.20 \cdot 10^{-3}$	30.83	41
ARMA	Luftsauerstoff	$1.83 \cdot 10^{-3}$	44.03	32
ARBrA	Stickstoff	$1.15 \cdot 10^{-2}$	13.53	45
AROHA	Stickstoff	$1.25 \cdot 10^{-2}$	22.53	99
AROHMA	Stickstoff	$9.10 \cdot 10^{-3}$	29.93	56
ARMA	Stickstoff	$4.76 \cdot 10^{-3}$	36.43	87

*Der Fehler im Zuge der Bestrahlungsexperimente liegt bei $\pm 5\%$ für R_p^{\max} und t^{\max} .

Vergleichbar zum Verhalten der Modellsubstanzen MAOHMO, weist AROHMA eine gute Löslichkeit und eine hohe Polymerisationsgeschwindigkeit auf. Die Umsätze liegen niedriger im Vergleich zum Modell. Auch hier zeigt sich eine Verbesserung der Polymerisierbarkeit durch das Vorhandensein von Hydroxygruppen. ARMA besitzt keine Alkoholgruppen und weist insgesamt eine niedrige Polymerisationsgeschwindigkeit im Vergleich zu AROHMA auf. Unter Luftsauerstoffatmosphäre werden bei ARMA deutlich niedriger DB Umsätze als es AROHMO erhalten. Berücksichtigt man die Eigenschaften der Modellsubstanzen, so beobachtet man auch für die Harze ein verbessertes Polymerisationsverhalten beim Vorhandensein von Alkoholgruppen. Das zeigt sich durch die erhöhte Polymerisationsgeschwindigkeit der Harze AROHA und AROHMA sowie den erhöhten Umsätzen der Doppelbindungen im Zuge der Bestrahlung unter Luftsauerstoff.

Ein weiterer Faktor, welcher die Sauerstoffinhibierung verringert, ist die Möglichkeit des Harzes unter β - H – Abstraktion der Methinprotonen, unter Ausbildung von Ketonen oder Carbonsäuren, den diffundierenden Sauerstoff zu hemmen [Gau, 04]. Diese Möglichkeit besteht für ARBrA und ARMA nicht, da hier die funktionellen Gruppen nicht vorhanden sind.

Ein Wechsel der Atmosphäre zu Stickstoff bewirkt eine Steigerung der DB Umsätze sämtlicher Harze, wobei AROHA insgesamt die höchsten Umsätze aufweist (99 %). Die Polymerisationsgeschwindigkeit bleibt bei AROHA unter beiden Bedingungen vergleichbar, was auf eine geringe Sauerstoffinhibierung deutet, da diese die Geschwindigkeit maßgeblich beeinflussen würde. Das funktionalisierte Harz ARBrA zeigt, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit bei einem Wechsel von Luftsauerstoff auf Stickstoff um den Faktor 2 ansteigt, bei gleichbleibendem t^{\max} . AROHA hat unter beiden Atmosphären vergleichbare t^{\max} , was auf einen geringen Effekt von Luftsauerstoff hinweist. Diese Eigenschaften sind bereits für die Modelle beobachtet worden.

Ein ähnliches Verhalten zeigt AROHMA, jedoch mit geringeren DB Umsätzen. Die Polymerisationsgeschwindigkeit und t^{\max} sind vergleichbar unter den gegebenen Bedingungen, jedoch liegen die Umsätze niedriger als es am Modell zu sehen war. Mögliche Gründe hierfür liegen in der Vernetzung des Harzes im Zuge der Photopolymerisation.

ARMA dagegen zeigt eine Steigerung der DB Umsätze von 32 % auf 87 % und ein t^{\max} von 36 s (Luftsauerstoff 44 s). Die verringerten Umsätze unter Luftsauerstoff zeigen, dass ARMA einer starken Sauerstoffinhibierung unterliegt. Die fehlenden intermolekularen Wechselwirkungen während der Bestrahlung unter Luftsauerstoff ermöglichen eine starke Inhibierung. Diese kann unter Stickstoffatmosphäre nicht auftreten, weshalb die wachsenden Ketten nicht gequench werden. Dies bewirkt eine deutliche Steigerung der Umsätze.

Das Fehlen von Alkoholgruppen, somit das Fehlen von Wasserstoffbrückenbindungen, hat einen deutlichen Einfluss auf das Polymerisationsverhalten unter Luftsauerstoff. Dies kann bei ARBrA für die Acrylate und bei ARMA für die Methacrylate deutlich beobachtet werden, da hier geringere DB Umsätze erzielt werden und die Geschwindigkeiten jeweils niedriger sind.

In der Literatur ist bereits für Polyvinylalkohol beschrieben, dass ein hoher Anteil an Alkoholgruppen im Polymer, somit eine hohe Wechselwirkung durch inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen, die Sauerstoffpermeabilität im Film mindert. [Ali, 17], [Gau, 11] Die Diffusion von Sauerstoff bei AROHMA und AROHA ist geringer als bei ARBrA und ARMA. Der Grund liegt im Vorhandensein der Hydroxygruppen im Harz, welche Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden und somit den Sauerstoff an der Diffusion in das Harz hindern.

3.5 Ergebnisse der Bestrahlung von Harz – Monomer Abmischungen mit der HQL

Die photochemisch induzierte Polymerisation der Harze hat gezeigt, dass AROHA und AROHMA unter Luftsauerstoff wie Stickstoff vergleichbare Ergebnisse aufweisen und somit eine geringe Abhängigkeit von der Umgebungsatmosphäre vorliegt. Sie zeigen darüber hinaus hohe DB Umsätze und hohe Polymerisationsgeschwindigkeiten. Nachfolgend werden die Harze als Additive in unterschiedlichen Monomeren eingesetzt, um das Polymerisationsverhalten der Abmischungen mit denen der Reinkomponenten zu vergleichen. Ziel dabei ist es, die Polymerisationsgeschwindigkeit und den DB Umsatz zu steigern sowie den Einfluss von Luftsauerstoff zu mindern.

3.5.1 Ergebnisse der Bestrahlung von Harz – Acrylat Abmischungen mit der HQL

Tabelle 14 gibt einen Überblick über sämtliche Abmischungen von Monomeren und Harzen, welche mit der Quecksilberdampfampe unter Luftsauerstoff bestrahlt worden sind. Analog der zuvor durchgeführten Messungen sind die Reaktionsbedingungen identisch gewählt worden.

Hierfür sind Abmischungen mit LA, HDDA, TMPTA und AOHMO für das Harz AROHA und LA, HDDA, TMPTA und ABrMO für das bromierte Harz hergestellt worden. Der Einfluss des Harzes auf die Viskosität ist in der nachfolgenden Tabelle 15 aufgeführt. Es sind jeweils 10 wt% Harz bezogen auf die Gesamtmasse des eingesetzten Monomers zugesetzt worden.

Tabelle 14: Übersicht der gemessenen Polymerisationsgeschwindigkeiten verschiedener Harzabmischungen (Acrylate) unter Luftsauerstoff sowie die ermittelten DB Umsätze.

Monomer	Harz	Atmosphäre	R_P^{\max} (s^{-1})	t^{\max} (s)	X_{DB} (%)
LA	AROHA	Luftsauerstoff	$2.73 \cdot 10^{-2}$	4.63	45
HDDA	AROHA	Luftsauerstoff	$1.08 \cdot 10^{-1}$	1.93	64
TMPTA	AROHA	Luftsauerstoff	$8.65 \cdot 10^{-2}$	1.33	55
AOHMO	AROHA	Luftsauerstoff	$1.52 \cdot 10^{-1}$	1.83	93
LA	ARBrA	Luftsauerstoff	nicht löslich	nicht löslich	nicht löslich
HDDA	ARBrA	Luftsauerstoff	$9.10 \cdot 10^{-2}$	1.63	47
TMPTA	ARBrA	Luftsauerstoff	$4.50 \cdot 10^{-2}$	4.43	42
ABrMO	ARBrA	Luftsauerstoff	$9.00 \cdot 10^{-2}$	3.83	85

*Der Fehler im Zuge der Bestrahlungsexperimente liegt bei $\pm 5\%$ für R_P^{\max} und t^{\max} .

Die Ergebnisse der Abmischungen weisen insgesamt eine Steigerung der dynamischen Viskosität (Tabelle 15) auf. Wie bereits im Kapitel 3.4 diskutiert, bestimmt die Viskosität allein nicht die Reaktivität, jedoch hat sie einen positiven Einfluss auf das Polymerisationsverhalten. Die Abmischung AROHA mit HDDA zeigt DB Umsätze von 64 % unter Luftsauerstoff (Vergleich reines HDDA 42 % Tabelle 8) bei einer max. Polymerisationsgeschwindigkeit von $1.08 \cdot 10^{-1} s^{-1}$, wogegen eine Abmischung mit ARBrA die DB Umsätze von 42 auf 47 % steigert. Im Rahmen der Fehlerbetrachtung von $\pm 5\%$ weist HDDA mit 10 wt% ARBrA keine Verbesserung der Polymerisierbarkeit unter Stickstoffatmosphäre auf.

Die Steigerung der DB Umsätze für HDDA mit AROHA ist nicht einzig allein auf die Viskositätssteigerung zurückzuführen. Die unterschiedlichen Abmischungen zeigen vergleichbare Viskositäten. Die Ergebnisse machen deutlich, dass Hydroxygruppen im Additiv einen positiven Einfluss auf die Polymerisierbarkeit zeigen. Daraus ergeben sich neue Möglichkeiten zur Entwicklung von Additiven für die technische Anwendung, die

einerseits die Polymerisierbarkeit insgesamt steigern und zum anderen eine Senkung der Sauerstoffinhibierung bewirken.

Tabelle 15: Übersicht der gemessenen Viskositäten der einzelnen Monomere und der Abmischungen mit unterschiedlichen Harzen (Acrylate).

Struktur	η (Pas)*	η (Pas) Literatur	Abmischung	η (Pas) Abmischung
LA	$1.60 \cdot 10^{-3}$	$5.60 \cdot 10^{-3} *1$	LA + AROHA	$2.00 \cdot 10^{-3}$
LA	$1.60 \cdot 10^{-3}$	$5.60 \cdot 10^{-3*1}$	LA + ARBrA	nicht löslich
ABrMO	$2.60 \cdot 10^{-2}$	-	ABrMO + ARBrA	$3.50 \cdot 10^{-2}$
AOHMO	$6.10 \cdot 10^{-2}$	-	AOHMO + AROHA	$7.30 \cdot 10^{-2}$
HDDA	$2.40 \cdot 10^{-3}$	$9.00 \cdot 10^{-3*1}$	HDDA + AROHA	$7.30 \cdot 10^{-3}$
HDDA	$2.40 \cdot 10^{-3}$	$9.00 \cdot 10^{-3*1}$	HDDA + ARBrA	$4.60 \cdot 10^{-3}$
TMPTA	$3.50 \cdot 10^{-2}$	$0.80 - 1.35 \cdot 10^{-2*1}$	TMPTA + AROHA	$7.20 \cdot 10^{-2}$
TMPTA	$3.50 \cdot 10^{-2}$	$0.80 - 1.35 \cdot 10^{-2*1}$	TMPTA + ARBrA	$3.90 \cdot 10^{-2}$

* Die Scherrate ist 0.02 s^{-1} , Temperatur: $40 \text{ }^\circ\text{C}$ für η (Pas)*, Scherrate für (η (Pas) Literatur) unbekannt, Temperatur $23 \text{ }^\circ\text{C}$.

*1[Pap, 92]

Die verbesserte Polymerisierbarkeit ist auf inter- und intramolekulare Wechselwirkungen des Harzes mit dem Monomer zurückzuführen. Die Möglichkeit des Harzes über Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Monomer wechselzuwirken, bewirkt einerseits die Steigerung der Viskosität und zum anderen wird die Diffusion von Luftsauerstoff in den Film gemindert. [Ali, 17], [Gau, 11] Insgesamt wird so ein verbesserte Polymerisationsverhalten erreicht. Am Beispiel von HDDA wird dies deutlich. Eine Steigerung der DB Umsätze von 42 auf 64 % und eine Geschwindigkeitszunahme von $8.20 \cdot 10^{-2}$ auf $1.08 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ (entspricht 20 %) wird durch die Zugabe von AROHA erhalten. Eine Abmischung mit ARBrA, welches die Viskosität vergleichsweise steigert, bewirkt eine Steigerung des Umsatzes von 40 auf 47 % und eine Geschwindigkeitssteigerung von $8.20 \cdot 10^{-2}$ auf $9.10 \cdot 10^{-2}$ (entspricht 10 %). Auch hier liegen die Werte im Rahmen der Fehlerbetrachtung von $\pm 5 \%$ und stellen somit keine Verbesserung der Polymerisierbarkeit der Mischung dar. Der Einfluss der Hydroxy - Gruppen im Harz wird deutlich, da diese noch zusätzlich die Polymerisation positiv beeinflussen.

Die gemessenen Glasübergangstemperaturen der Harze liegen zwischen -40 bis $-0.3 \text{ }^\circ\text{C}$ (Tabelle 5), was so in ähnlicher Form für die funktionalisierten Ölsäuremethylester (Tabelle 6) und den Polymeren der funktionalisierten Ölsäuremethylester (Tabelle A2, Anhang) beobachtet worden ist.

Tabelle 16: Übersicht der gemessenen Daten für Stickstoff sämtlicher Acrylat – Harzabmischung.

Monomer	Harz	Atmosphäre	R_p^{\max} (s ⁻¹)	t^{\max} (s)	X_{DB} (%)
LA	AROHA	Stickstoff	$5.20 \cdot 10^{-2}$	4.03	85
HDDA	AROHA	Stickstoff	$1.65 \cdot 10^{-1}$	1.53	84
TMPTA	AROHA	Stickstoff	$1.04 \cdot 10^{-1}$	0.83	59
AOHMO	AROHA	Stickstoff	$1.70 \cdot 10^{-1}$	1.33	100
LA	ARBrA	Stickstoff	nicht löslich	nicht löslich	nicht löslich
HDDA	ARBrA	Stickstoff	$1.60 \cdot 10^{-1}$	1.43	86
TMPTA	ARBrA	Stickstoff	$9.10 \cdot 10^{-2}$	1.13	57
ABrMO	ARBrA	Stickstoff	$1.21 \cdot 10^{-1}$	2.73	99

*Der Fehler im Zuge der Bestrahlungsexperimente liegt bei $\pm 5\%$ für R_p^{\max} und t^{\max} .

Die Abmischungen mit AROHA zeigen die deutlichsten Verbesserungen bezüglich der DB Umsätze für HDDA und TMPTA, bei nahezu vergleichbarer Polymerisationsgeschwindigkeit wie die Monomere selbst. Der DB Umsatz kann für HDDA von 42 % auf 64 % unter Luftsauerstoff gesteigert werden. Unter Stickstoffbedingungen zeigt die Abmischung gleiche DB Umsätze wie das reine Monomer. Die Viskositätssteigerung mit AROHA und ARBrA sind mit HDDA vergleichbar. Die erhöhten Umsätze für HDDA resultieren aus den Wasserstoffbrückenbindungen vom Harz mit dem Monomer, was zu einer Senkung der Sauerstoffinhibierung führt und die Polymerisation insgesamt verbessert.

Darüber hinaus hemmen die langen aliphatischen Reste der Harze die Diffusion des Sauerstoffs in das Harz – Monomergemisch und es kommt zu einer geringeren Inhibierung der Polymerisation. Dieses Verhalten wird auch für ARBrA beobachtet, jedoch liegen hier keine Wasserstoffbrückenbindungen vor, weshalb sich dieser Effekt insgesamt geringer zeigt. Untersuchungen von Harzabmischungen mit funktionalisierten Ölsäuremethylester haben gezeigt, dass die Polymerisierbarkeit unter den hier aufgeführten Bedingungen nicht verbessert werden kann. Die DB Umsätze sind identisch von denen der reinen Monomere. Die Ergebnisse machen deutlich, dass eine Zugabe der Harze in die funktionalisierten Ölsäuremethylester keine Verbesserung des Polymerisationsverhaltens bewirkt.

3.5.2 Ergebnisse der Bestrahlung von Harz – Methacrylat Abmischungen mit der HQL

Die Ergebnisse der Bestrahlungsversuche der methacrylierten Harze sowie Abmischungen unterschiedlicher Monomere mit 10 wt % Harz werden nachfolgend diskutiert und den Ergebnissen der Acrylate und acrylierten Harze gegenübergestellt.

Tabelle 17 zeigt sämtliche Abmischungen von Methacrylaten und methacrylierten Harzen, welche mit der Quecksilberdampfampe bestrahlt worden sind. Die Reaktionsbedingungen sind analog Kapitel 3.4.

Die Ergebnisse für LMA, HDDMA und TMPTMA zeigen, dass eine Abmischung mit unterschiedlichen methacrylierten Harzen (ARMA, AROHMA) eine Viskositätssteigerung bewirkt. Eine Steigerung der DB Umsätze oder eine Minimierung der Sauerstoffinhibierung wird, wie am Beispiel von HDDMA und AROHMA, nicht beobachtet.

Die DB Umsätze sinken von 51 % HDDMA ohne Abmischung, auf 48 % mit 10 wt% Additiv AROHMA. Im Rahmen der Fehlerbetrachtung sind die Ergebnisse für HDDMA mit und ohne Additiv vergleichbar. Die Verwendung der methacrylierten Harze als Additiv bewirkt keine Verbesserung des Polymerisationsverhaltens, der Polymerisationsgeschwindigkeit oder eine Steigerung DB Umsätze. (siehe Tabelle 10 und 17)

Ähnliche Ergebnisse werden für die anderen Monomere detektiert. Das bedeutet, dass durch eine Abmischung mit 10 wt% ARMA bzw. AROHMA keine Senkung der Sauerstoffinhibierung bewirkt wird.

In Tabelle 18 sind die Viskositäten der reinen Monomere und der Harz – Monomerabmischungen aufgeführt.

Tabelle 17: Übersicht der gemessenen Polymerisationsparameter für methacrylierte Harze und Abmischungen unter Luftsauerstoff und Stickstoff.

Monomer	Harz	Atmosphäre	R_p^{\max} (s ⁻¹)	t^{\max} (s)	X_{DB} (%)
LMA	AROMA	Luftsauerstoff	--	--	--
LMA	ARMA	Luftsauerstoff	$3.64 \cdot 10^{-3}$	19.03	55
HDDMA	AROMA	Luftsauerstoff	$2.29 \cdot 10^{-2}$	13.63	48
HDDMA	ARMA	Luftsauerstoff	$1.04 \cdot 10^{-2}$	20.43	46
TMPTMA	AROMA	Luftsauerstoff	$3.81 \cdot 10^{-2}$	2.83	43
TMPTMA	ARMA	Luftsauerstoff	$1.72 \cdot 10^{-2}$	5.23	37
MAOHMO	AROMA	Luftsauerstoff	$1.33 \cdot 10^{-2}$	21.53	61
LMA	AROMA	Stickstoff	--	--	--
LMA	ARMA	Stickstoff	$2.10 \cdot 10^{-3}$	4.43	83
HDDMA	AROMA	Stickstoff	$3.73 \cdot 10^{-2}$	12.83	73
HDDMA	ARMA	Stickstoff	$2.18 \cdot 10^{-2}$	17.83	75
TMPTMA	AROMA	Stickstoff	$4.50 \cdot 10^{-2}$	2.43	48
TMPTMA	ARMA	Stickstoff	$2.25 \cdot 10^{-2}$	4.43	44
MAOHMO	AROMA	Stickstoff	$1.88 \cdot 10^{-2}$	20.23	90

*Der Fehler im Zuge der Bestrahlungsexperimente liegt bei $\pm 5\%$ für R_p^{\max} und t^{\max} .

Der Einfluss der Viskosität auf die Polymerisierbarkeit ist am Beispiel von HDDMA deutlich zu erkennen. Die Viskosität wird durch die Zugabe von 10 wt% AROHMA um den Faktor 10 gesteigert bei gleichbleibenden Ergebnissen bezüglich DB Umsatz und Polymerisationsgeschwindigkeit. Ein Grund hierfür besteht darin, dass Methacrylate insgesamt eine geringere Sauerstoffinhibierung aufweisen [Sch, 06]. Die Zugabe von 10 wt % Harz in unterschiedliche Methacrylate senkt nicht die Inhibierung durch Luftsauerstoff.

Es macht weiterhin deutlich, inwieweit die Viskosität bzw. die Steigerung der Viskosität die Polymerisierbarkeit beeinflusst. Eine Steigerung der Viskosität um den Faktor 10 (Bsp siehe HDDMA von $2.10 \cdot 10^{-3}$ Pas auf $2.29 \cdot 10^{-2}$ Pas HDDMA + AROHMA) verbessert nicht das Polymerisationsverhalten (erhöhte DB Umsätze, Steigerung der Polymerisationsgeschwindigkeit)

Die Ergebnisse der DB Umsätze der Harzabmischungen mit unterschiedlichen Monomeren machen deutlich, dass die Methacrylate durch die Abmischungen weder durch die Wasserstoffbrückenbindungen der Harze, noch durch die Viskositätssteigerung ein verbessertes Polymerisationsverhalten aufweisen.

Die Zugabe der unterschiedlichen Harze verringert das Polymerisationsverhalten, was an den geringeren Umsätzen der Doppelbindungen und der geringeren Polymerisationsgeschwindigkeit deutlich wird. (siehe Tabelle 17). AROHMA zeigt geringe Senkungen der Polymerisationsgeschwindigkeit und dem DB Umsatz, wohingegen ARMA die Polymerisationszeit um den Faktor 2 senkt. Das System wird insgesamt verlangsamt und zeigt niedrige DB Umsätzen.

Die Ergebnisse für die Polymerisationsgeschwindigkeit, der DB und der Zeit zum Erreichen der maximalen Polymerisationsgeschwindigkeit für Stickstoffbedingungen sind in Tabelle 17 aufgeführt. Es zeigt sich, dass auch hier die Verbesserung der Polymerisierbarkeit der Monomere nicht erfüllt wird.

Tabelle 18: Übersicht der gemessenen Viskositäten ($T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, $0.02 \text{ Scherrate s}^{-1}$) der Methacrylate sowie die Ergebnisse der Viskositätssteigerung der Abmischungen mit methacrylierten Harzen.

Struktur	η (Pas)	η (Pas) Literatur	Abmischung	η (Pas) Abmischung
LMA	$1.40 \cdot 10^{-3}$	$4.80 \cdot 10^{-3}$ [CHL]	LMA + AROHMA	nicht löslich
LMA	$1.40 \cdot 10^{-3}$	$4.80 \cdot 10^{-3}$ [CHL]	LMA + ARMA	$3.64 \cdot 10^{-3}$
HDDMA	$2.10 \cdot 10^{-3}$	$4.00 \cdot 10^{-3}$ [Tru, 06]	HDDMA + AROHMA	$2.29 \cdot 10^{-2}$
HDDMA	$2.10 \cdot 10^{-3}$	$4.00 \cdot 10^{-3}$ [Tru, 06]	HDDMA + ARMA	$1.04 \cdot 10^{-2}$
TMPTMA	$1.80 \cdot 10^{-2}$	$6.86 \cdot 10^{-3}$ [Mit, 14]	TMPTMA + AROHMA	$2.26 \cdot 10^{-2}$
TMPTMA	$1.80 \cdot 10^{-2}$	$6.86 \cdot 10^{-3}$ [Mit, 14]	TMPTMA + ARMA	$7.10 \cdot 10^{-2}$

* Die Scherrate ist 0.02 s^{-1} , Temperatur: $40 \text{ }^\circ\text{C}$ für η (Pas)*, Scherrate für η (Pas) Literatur) unbekannt, Temperatur $23 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die Polymerisationen von LMA, HDDMA und TMPTMA werden durch die Zugabe von ARMA oder AROHMA nicht verbessert. Die Ergebnisse zeigen vergleichbare Resultate für Monomer wie Monomer - Harzabmischung. Somit stellen die Harze ein Additiv zur Steigerung der Viskosität dar, jedoch nicht zur Verbesserung der Polymerisierbarkeit insgesamt, wenn als Monomere bzw. Reaktivverdünner Methacrylate verwendet werden.

Die Untersuchungen der Modellsubstanzen haben für MAOHMO hohe Polymerisationsgeschwindigkeiten im Vergleich zu allen anderen Methacrylaten gezeigt sowie keine Inhibierung durch Luftsauerstoff. Diese Eigenschaften sind bei AROHMA nicht zu beobachten. Hier zeigt sich, dass AROHMA als Additiv die Polymerisierbarkeit senkt und keine Verbesserung des Systems bewirkt. Die Werte für R_p^{\max} und t^{\max} der methacrylierten Harze sind deutlich geringer als die der entsprechenden Modellsubstanzen, sodass eine Übertragbarkeit der Eigenschaften der Modelle (hohe Polymerisationsgeschwindigkeit, geringe Sauerstoffinhibierung) auf die Harze für die Methacrylate nicht gegeben ist.

Die Reaktionen von Monomer und Monomerabmischungen verlaufen vergleichbar. Auch kann eine Steigerung der Polymerisationsgeschwindigkeit durch die Zugabe der Harze in die Monomere nicht festgestellt werden.

Die Polymerisation der Abmischung benötigt ein höheres t^{\max} , was zur Folge hat, dass eine Inhibierung durch Luftsauerstoff vorliegt. Dies kann einerseits auf die Absorption des Mediums zurück zu führen sein oder durch den im System gelösten Sauerstoff, der die Initiatorradikale quencht. Am Beispiel von LMA und ARMA zeigt sich dieser Effekt sehr deutlich. Die Zeit zum Erreichen von t^{\max} sinkt von 19.03 s auf 4.42 s, was auf eine massive Sauerstoffinhibierung hinweist.

3.6 Photo DSC Messungen mit der UV LED Lampe

Die Untersuchungen mit der HQL haben gezeigt, dass AOHMO und MAOHMO einer geringen Sauerstoffinhibierung unterliegen und gute Polymerisierbarkeit aufweisen. Der Einfluss der eingestrahlten Lichtenergie wird durch den Wechsel der Strahlungsquelle von HQL auf UV LED 66-60 von Roithner untersucht. Die Polymerisationsgeschwindigkeiten der einzelnen Monomere für die UV LED werden anschließend mit denen der HQL verglichen.

Die Lichtenergie der UV LED beträgt $9.2 \cdot 10^3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ wohingegen die HQL $3.5 \cdot 10^5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ aufweist. Die Untersuchung soll Aufschluss darüber gegeben, ob bei geringerer eingestrahlter Lichtenergie die Umsätze und die Polymerisationsgeschwindigkeiten für die einzelnen Proben erhalten bleiben, oder ob massive Verluste erhalten werden. Die Auswertung erfolgt analog [Wal, 16]

3.6.1 Ergebnisse der Bestrahlung der synthetisierten Acrylate mit der UV LED

Tabelle 19 zeigt die Ergebnisse für R_P^{\max} , t^{\max} und dem Doppelbindungsumsatz für sämtliche Acrylate, welche im Zuge der Untersuchungen mit der UV LED bestrahlt worden sind. Zusätzlich zu den Ergebnissen sind die DB Umsätze sämtlicher Acrylate aufgeführt, welche bei der HQL Bestrahlung erhalten wurden, um einen Vergleich beider Bestrahlungsformen zu ermöglichen.

Tabelle 19: Übersicht der gemessenen Ergebnisse für R_P^{\max} , t^{\max} und X_{DB} der Monomere mit der UV LED unter Luftsauerstoff und Stickstoff.

Struktur	Atmosphäre	R_P^{\max} (s^{-1})	t^{\max} (s)	X_{DB} (%)	X_{DB} (%) (HQL)
LA	Luftsauerstoff	$4.40 \cdot 10^{-3}$	21.23	11	46
ABrMO	Luftsauerstoff	$1.70 \cdot 10^{-2}$	24.43	48	88
AOHMO	Luftsauerstoff	$3.50 \cdot 10^{-2}$	13.73	55	93
HDDA	Luftsauerstoff	$6.30 \cdot 10^{-3}$	13.63	15	42
TMPTA	Luftsauerstoff	$1.00 \cdot 10^{-2}$	11.03	25	47
LA	Stickstoff	$2.20 \cdot 10^{-2}$	10.63	88	88
ABrMO	Stickstoff	$2.30 \cdot 10^{-2}$	26.83	94	100
AOHMO	Stickstoff	$6.70 \cdot 10^{-2}$	6.23	91	100
HDDA	Stickstoff	$6.90 \cdot 10^{-2}$	5.03	78	81
TMPTA	Stickstoff	$3.00 \cdot 10^{-2}$	2.83	49	55

*Der Fehler im Zuge der Bestrahlungsexperimente liegt bei $\pm 5\%$ für R_P^{\max} und t^{\max} .

Die Daten unter Luftsauerstoff zeigen, dass eine Senkung der eingestrahlten Lichtmenge von $3.5 \cdot 10^5 \mu W/cm^2$ (HQL, Tabelle 8) auf $9.2 \cdot 10^3 \mu W/cm^2$ (UV LED, Tabelle 19) deutliche Auswirkungen auf t^{\max} und den DB Umsatz hat. Eine Senkung der eingestrahlten Lichtmenge bewirkt bei allen Monomeren fast eine Halbierung der DB Umsätze unter Luftsauerstoff. Ein Vergleich von t^{\max} macht deutlich, dass die max. Polymerisationsgeschwindigkeit in allen Fällen deutlich gesenkt wird.

Die Auswahl unterschiedlicher UV LED Lampen mit unterschiedlichen Wellenlängenbereichen ermöglicht es, eine Lampe mit der Wellenlänge zu wählen, welche im Absorptionsbereich des Photoinitiators liegt. Somit kann der Nachteil der geringeren eingestrahlten Lichtenergie minimiert werden. Die hier aufgeführten Beispiele geben eine Minimierung der eingestrahlten Lichtenergie um den Faktor 100 an, bei einer Halbierung der Umsätze. Die Leistung der UV LED ist mit $9.2 \cdot 10^3 \mu W/cm^2$ recht gering gewählt. Die übliche Spannweite für UV LEDs ist von 10 bis 100 mW/cm^2 und lässt somit weiteren Spielraum, die DB Umsätze zu steigern, ohne das System zu verändern. Die Wahl für eine geringe Lichtintensität ist damit begründet, den Einfluss des Sauerstoffs auf die Polymerisation bei niedrigen Lichtenergien zu untersuchen, da dieser deutlicher bei geringeren Lichtmengen auftritt. Somit kann in weiteren Studien die sauerstoffinhibierende Wirkung der Monomere

aufgezeigt werden, wenn diese ein vergleichbares Polymerisationserhalten unter den hier aufgeführten Bedingungen zeigen. Die Ergebnisse der HQL Untersuchungen haben gezeigt, dass AOHMO und ABrMO keiner Sauerstoffinhibierung unterliegen und somit die Polymerisation unter Luftsauerstoff durchgeführt werden kann.

Tabelle 20: Übersicht der gemessenen R_p^{\max} und t^{\max} Werte für die UV LED und der HQL unter Luftsauerstoff.

Struktur	R_p^{\max} LED (s^{-1})	R_p^{\max} HQL (s^{-1})	t^{\max} LED (s)	t^{\max} HQL (s)
LA	$4.40 \cdot 10^{-3}$	$2.66 \cdot 10^{-2}$	21.23	4.53
ABrMO	$1.70 \cdot 10^{-2}$	$1.10 \cdot 10^{-1}$	24.43	3.13
AOHMO	$3.50 \cdot 10^{-2}$	$1.80 \cdot 10^{-1}$	13.73	1.33
HDDA	$6.30 \cdot 10^{-3}$	$8.21 \cdot 10^{-2}$	13.63	1.63
TMPTA	$1.00 \cdot 10^{-2}$	$8.50 \cdot 10^{-2}$	11.03	1.13

*Der Fehler im Zuge der Bestrahlungsexperimente liegt bei $\pm 5\%$ für R_p^{\max} und t^{\max} .

Die Ergebnisse der Polymerisationsgeschwindigkeit und der Polymerisationszeit für die UV LED zeigen, dass die eingestrahlte Energie deutliche Auswirkungen auf die Polymerisation ausübt. So ist in Folge der Minimierung der eingestrahlten Lichtmenge die Polymerisationsgeschwindigkeit in allen Fällen um den Faktor 2 oder größer gesenkt worden, was insgesamt auch t^{\max} beeinflusst, welches teilweise um den Faktor 5 oder größer ansteigt. Am Beispiel von TMPTA wird dies besonders deutlich. Bei der HQL wird bereits nach 1.1 Sekunden die max. Polymerisationsgeschwindigkeit erreicht, wohingegen bei der UV LED dies nach 11 Sekunden erreicht wird, bei gleichbleibender Initiatorkonzentration und unter gleichen Reaktionsbedingungen. Der Unterschied ist der Wechsel der Lampe und somit eine Senkung der eingestrahlten Energie von $10^5 \mu W/cm^2$ auf $10^3 \mu W/cm^2$.

Die Ergebnisse zeigen weiterhin, dass die funktionalisierten Ölsäuremethylester den kommerziell erhältlichen Komponenten (LA, HDDA, TMPTA) in Hinblick auf die Polymerisationsgeschwindigkeit und den DB Umsatz überlegen sind. Die Umsätze von ABrMO und AOHMO liegen bei 50 %, und die maximale Polymerisationsgeschwindigkeit R_p^{\max} von AOHMO liegt bei 13.7 Sekunden. LA zeigt im Vergleich zu AOHMO ein t^{\max} von 21.7 s. Die Ergebnisse machen deutlich, dass die funktionalisierten Ölsäuremethylester unabhängig von der eingestrahlten Lichtenergie einer geringeren Abhängigkeit von der Umgebungsatmosphäre unterliegen als die kommerziellen Vergleichssubstanzen.

Bedingt durch die höhere Viskosität (siehe Tabelle 9) und die Wasserstoffbrückenbindungen zeigt AOHMO die besten Ergebnisse hinsichtlich Umsatz, t^{\max} und R_p^{\max} . Diese Ergebnisse haben sich bereits bei den Bestrahlungen mit der HQL Dampfampe aufgetan und können auch für geringere Lichtmengen bei der Einstrahlung bestätigt werden. Die Polymerisation verläuft insgesamt, im Vergleich zur HQL, langsamer, was durch die geringere eingestrahlte

Lichtmenge bewirkt wird. Möglichkeiten zur Steigerung der DB Umsätze liegen in der Steigerung der Lichtintensität der UV LED, um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen.

HDDA und TMPTA als vernetzende Komponenten haben ein niedriges t^{\max} verbunden mit niedrigen DB – Umsätzen. Diese Ergebnisse sind zuvor für die HQL Dampfampe detektiert worden und sind bedingt durch die Vernetzung der Monomere. Dies bewirkt insgesamt niedrigere Umsätze und diese werden unter Luftsauerstoff noch weiter gesenkt. Im Vergleich zur HQL liegen die DB Umsätze unter Luftsauerstoff bei etwa 20 % (HQL etwa 40 %), was durch die niedrigere Lichtintensität bewirkt wird. Ein Wechsel der Atmosphäre auf Stickstoff bewirkt vergleichbare DB Umsätze für HDDA und TMPTA. Hier zeigt sich, dass unter Luftsauerstoff die Inhibierung der Polymerisation durch eine erhöhte Lichtintensität der Strahlungsquelle minimiert wird. Dieses Verhalten wird auch so in der Literatur beschrieben. [Fou, 12]

Die Umsätze und die Polymerisationsgeschwindigkeit von AOHMO zeigen, dass diese Komponente die reaktivste Komponente von allen aufgeführten Monomeren ist. Sie zeigt als monofunktionelle Komponente die höchsten Umsätze unter allen bisher diskutierten Bedingungen, was auf das Vorliegen der Hydroxygruppe zurückzuführen ist. Wie bereits im Kapitel 3.4. diskutiert, kann unter $\beta - H$ Abstraktion der diffundierende Sauerstoff aufgebraucht werden. Dies bewirkt einen geringeren Einfluss des Luftsauerstoffes auf die Polymerisation und bewirkt hohe Umsätze und eine hohe Polymerisationsgeschwindigkeit.

Die hier aufgeführten Ergebnisse bezüglich der Sauerstoffinhibierung zeigen, dass lange aliphatische Reste zusammen mit Hydroxygruppen den Einfluss von Sauerstoff im Zuge der photoinduzierten Polymerisation hemmen und es so zu hohen Polymerisationsgeschwindigkeiten sowie DB Umsätzen kommt. Es ist zu beachten, dass lange aliphatische Reste allein dieses Verhalten nicht zeigen, wie es am Beispiel von Laurylacrylat gezeigt wurde. LA weist eine niedrige Polymerisationsgeschwindigkeit auf und hat geringe DB Umsätze. Diese Ergebnisse sind so in der Literatur noch nicht beschrieben und ermöglichen es, die Reaktivität von Monomeren gezielt durch die Auswahl der Substituenten zu erhöhen.

In Tabelle 19 sind die Ergebnisse für die Acrylate unter Stickstoffbedingungen aufgeführt. Die Ergebnisse der DB Umsätze sind mit denen der HQL vergleichbar. Die Polymerisationsgeschwindigkeit wurde jedoch bei allen Monomeren gesenkt.

Die Ergebnisse für t^{\max} liegen im Vergleich zu t^{\max} der HQL Dampfampe deutlich niedriger vor. Die Polymerisation unter Stickstoffbedingungen, also ohne Abbruchreaktionen von Luftsauerstoff, bewirkt hohe Polymerisationsgrade und somit hohe DB Umsätze auf Kosten der Polymerisationszeit. Dieses Verhalten zeigt, weshalb die Umsätze im Vergleich zur Bestrahlungsenergie unter Stickstoff vergleichbar vorliegen, jedoch die Polymerisationszeit

um den Faktor 4 erhöht ist. Dies ist auf die geringere Konzentration an wachsenden Ketten zurückzuführen. Die geringere Lichtintensität der UV LED bewirkt eine niedrige Anfangskonzentration an Initiatorradikalen, was zu einer Verlangsamung der Polymerisation insgesamt führt. In Tabelle 21 sind t^{\max} und R_p^{\max} für die UV LED und der HQL Dampfampe aufgeführt, um eine Gegenüberstellung der Ergebnisse zu ermöglichen. Hier können die geringeren Polymerisationsgeschwindigkeiten sowie erhöhten t^{\max} Werte deutlich aufgezeigt werden.

Tabelle 21: Übersicht der gemessenen Polymerisationsgeschwindigkeiten für die UV LED und der HQL unter Stickstoff.

Struktur	R_p^{\max} LED (s^{-1})	R_p^{\max} HQL (s^{-1})	t^{\max} LED (s)	t^{\max} HQL (s)
LA	$2.20 \cdot 10^{-2}$	$5.20 \cdot 10^{-2}$	10.63	3.53
ABrMO	$2.30 \cdot 10^{-2}$	$1.30 \cdot 10^{-1}$	26.83	2.53
AOHMO	$6.70 \cdot 10^{-2}$	$1.90 \cdot 10^{-1}$	6.23	1.23
HDDA	$6.90 \cdot 10^{-2}$	$1.51 \cdot 10^{-2}$	5.03	1.43
TMPTA	$3.00 \cdot 10^{-2}$	$1.00 \cdot 10^{-1}$	2.83	0.83

*Der Fehler im Zuge der Bestrahlungsexperimente liegt bei $\pm 5\%$ für R_p^{\max} und t^{\max} .

R_p^{\max} ist deutlich langsamer in allen Vergleichen, was auf die fehlende eingestrahlte Lichtenergie zurückzuführen ist. Die Ergebnisse zeigen auch unter diesen Bedingungen, dass die funktionalisierten Ölsäuremethylester den kommerziell erhältlichen überlegen sind, da sie unter allen Bedingungen die besten Ergebnisse liefern. Einzig ABrMO zeigt unter LED Bedingungen langsame Polymerisationsgeschwindigkeiten. Eine mögliche Erklärung ist bereits bei der HQL Dampfampe diskutiert (siehe Kapitel 3.4). [Sch, 06]

3.6.2 Ergebnisse der Bestrahlung der synthetisierten Methacrylate mit der UV LED

Wie bereits für die HQL aufgeführt, weisen Methacrylate eine geringere Abhängigkeit gegenüber der Umgebungsumgebung auf, weshalb diese unter Luftsauerstoff besser polymerisieren. Es soll aufgezeigt werden, ob dies bei einer Senkung der Lichtenergie weiterhin erhalten bleibt. Sämtliche untersuchten Strukturen sind in Schema 13 aufgeführt.

In der nachfolgenden Tabelle 22 sind die Ergebnisse für die Polymerisationsgeschwindigkeit und der DB Umsätze aufgeführt. Die DB Umsätze der HQL und der UV LEDs sind hier gegenübergestellt, um diese miteinander zu vergleichen.

Die Ergebnisse der DB Umsätze machen deutlich, dass für die UV LED niedrigere Umsätze im Vergleich zur HQL erhalten werden. Dieses Ergebnis zeigte sich bereits bei den Acrylaten und ist auf die geringere eingestrahlte Lichtmenge zurückzuführen. Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist gesunken, wie es sich bereits bei den Acrylaten gezeigt

hat. Zum Erreichen der maximalen Polymerisationsgeschwindigkeit werden bis zu 60 Sekunden benötigt, wie es am Beispiel von MAIMMO (Tabelle 22) zu sehen ist. In Tabelle 22 sind alle R_P^{\max} und t^{\max} Werte der UV LED der HQL Dampfampe gegenübergestellt.

Tabelle 22: Übersicht der Ergebnisse für Polymerisationsgeschwindigkeit, DB Umsatz und t^{\max} für sämtliche Methacrylate unter Luftsauerstoffbedingungen für UV LED.

Struktur	Atmosphäre	R_P^{\max} (s^{-1})	t^{\max} (s)	X_{DB} LED (%)	X_{DB} (%) HQL
LMA	Luftsauerstoff	$4.43 \cdot 10^{-4}$	27.53	3	15
MABrMO	Luftsauerstoff	$3.24 \cdot 10^{-3}$	25.83	17	20
MAOHMO	Luftsauerstoff	$6.50 \cdot 10^{-3}$	20.23	38	60
MAIMMO	Luftsauerstoff	$1.43 \cdot 10^{-3}$	64.43	19	56
AcMAMO	Luftsauerstoff	$3.15 \cdot 10^{-5}$	51.83	1	10
HDDMA	Luftsauerstoff	$2.80 \cdot 10^{-3}$	54.23	14	51
TMPTMA	Luftsauerstoff	$4.45 \cdot 10^{-3}$	17.63	20	42

*Der Fehler im Zuge der Bestrahlungsexperimente liegt bei $\pm 5\%$ für R_P^{\max} und t^{\max} .

In allen Fällen, bis auf MABrMO, ist t^{\max} höher und somit die Polymerisation langsamer. Die Polymerisationsgeschwindigkeit von MABrMO liegt im Fall von UV LED höher. Dies ist auf das Vorliegen des Bromsubstituenten zurückzuführen, welcher unter UV Lichteinstrahlung zum Bindungsbruch neigt und als Bromradikal die Polymerisation inhibiert. Der Wechsel auf LED führt somit zu einer Verbesserung der Polymerisation auf Grund geringerer Abbruchreaktionen. Dies führt zu einer Erhöhung der DB Umsätze und einer Steigerung der Polymerisationsgeschwindigkeit. Das System zeigt eine Anfälligkeit gegenüber Luftsauerstoff auf Grund des Nichtvorhandenseins der Hydroxygruppen, weshalb die Umsätze nicht über 20 % steigen. Im Gesamtvergleich sämtlicher Methacrylate zeigt MABrMO die größte Verbesserung. Die Umsätze liegen vergleichbar mit der HQL Dampfampe, die Polymerisationsgeschwindigkeit konnte gesteigert werden und auch t^{\max} ist geringer. Trotz der Verbesserung des Polymerisationsverhaltens von MABrMO unter LED Bedingungen ist der Umsatz der DB insgesamt sehr gering und die Polymerisationsgeschwindigkeit langsam. Es konnte somit aufgezeigt werden, dass dieses Methacrylat in Verbindung mit einem Halogen als Substituent, nicht für gängige Photopolymerisationen geeignet ist. Eine Minimierung der eingestrahlten Lichtenergie und somit eine Senkung der Halogen – Kohlenstoffbindungsbrüche führt nicht zu einer Verbesserung der Polymerisation im Gesamtvergleich.

Tabelle 23: Übersicht der gemessenen R_p^{\max} Werte für UV – LED und HQL Dampfampe sämtlicher Methacrylate unter Luftsauerstoff.

Struktur	Atmosphäre	R_p^{\max} LED (s^{-1})	R_p^{\max} HQL (s^{-1})	t^{\max} LED (s)	t^{\max} HQL (s)
LMA	Luftsauerstoff	$4.43 \cdot 10^{-4}$	$7.10 \cdot 10^{-4}$	27.53	14.43
MABrMO	Luftsauerstoff	$3.24 \cdot 10^{-3}$	$9.27 \cdot 10^{-4}$	25.83	31.73
MAOHMO	Luftsauerstoff	$6.50 \cdot 10^{-3}$	$1.88 \cdot 10^{-2}$	20.23	6.13
MAIMMO	Luftsauerstoff	$1.43 \cdot 10^{-3}$	$7.38 \cdot 10^{-3}$	64.43	18.63
AcMAMO	Luftsauerstoff	$3.15 \cdot 10^{-5}$	$2.47 \cdot 10^{-3}$	51.83	14.63
HDDMA	Luftsauerstoff	$2.80 \cdot 10^{-3}$	$2.86 \cdot 10^{-3}$	54.23	12.43
TMPTMA	Luftsauerstoff	$4.45 \cdot 10^{-3}$	$4.38 \cdot 10^{-3}$	17.63	2.43

*Der Fehler im Zuge der Bestrahlungsexperimente liegt bei $\pm 5\%$ für R_p^{\max} und t^{\max} .

Die funktionalisierten Ölsäuremethylester zeigen unter den aufgeführten Reaktionsbedingungen die besten Resultate, wie sie zuvor auch bei der Bestrahlung mit der HQL Dampfampe detektiert wurden. Sie verzeichnen insgesamt höhere Polymerisationsgeschwindigkeiten als die kommerziellen Vergleichssubstanzen und zeigen über dies auch geringere t^{\max} Werte. Die DB Umsätze aller Methacrylate sind bei Verwendung der UV LED geringer im Vergleich zur HQL, jedoch erzielen auch hier die Syntheseprodukte die höchsten Umsätze. Der funktionalisierte Ölsäuremethylester AcMAMO, bei welchem der Alkohol noch mit Essigsäureanhydrid verestert wurde, zeigt insgesamt die geringsten DB Umsätze, die niedrigste Polymerisationsgeschwindigkeit und benötigt die höchste Zeit zum Erreichen von R_p^{\max} . Im Kapitel 3.4 konnte dargelegt werden, dass der Alkohol eine Senkung der Sauerstoffdiffusion in den Film bewirkt und somit die Polymerisation geringere Abbruchreaktionen zeigt.

Die Messungen unter UV LED Bedingungen bestätigen diese Ergebnisse, da auch hier geringere Umsätze und Polymerisationszeiten detektiert werden. Darüber hinaus zeigen die Ergebnisse, dass auch Imidazol als Substituent den Sauerstoff an der Diffusion hemmt, da auch hier vergleichbare Ergebnisse zum MAOHMO erhalten werden. Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist geringer, was darauf zurückzuführen ist, dass das System insgesamt langsamer polymerisiert. Es zeigt jedoch, dass das System unter Luftsauerstoffbedingungen langsam aber stetig polymerisiert. Die DB Umsätze liegen für MAIMMO bei 20 % unter Luftsauerstoffbedingungen. Auch die Ergebnisse der UV Messungen ergeben, dass das System langsam polymerisiert, jedoch mit hohen Umsätzen. Mögliche Ursachen liegen in der Struktur von MAIMMO. IMOHO als Ausgangsmaterial von MAIMMO hat einen Schmelzpunkt bei 63.1 °C in der DSC Messung. Dieser Schmelzpunkt lässt sich in einem zweiten Heizzyklus nicht reproduzieren. Die langen aliphatischen Reste wirken sich auf Grund der hohen Flexibilität und der freien Drehbarkeit negativ auf das Kristallisationsverhalten aus, weshalb es zu keiner Kristallisation aus der Schmelze kommt.

[Zec, 00], [Ett, 91] Die Substanz wird über eine komplizierte Kristallisation aufgereinigt, welche geringe Umsätze hat und sehr zeitaufwendig ist.

Eine Veresterung der Alkoholgruppe am IMOHMO mit Methacrylsäureanhydrid bewirkt, dass das Molekül keine Wasserstoffbrücken mehr ausbilden kann und senkt somit den Schmelzpunkt für MAIMMO.

Vergleicht man die Viskositäten von MAOHMO und MAIMMO, so erkennt man vergleichbare Viskositäten (Tabelle 9, Kapitel 3.4). MAOHMO zeigt, genau wie IMOHMO einen Schmelzpunkt, was auf ein Kristallgitter schließen lässt. Berücksichtigt man die fehlenden Wasserstoffbrückenbindungen im MAIMMO, und den Fakt, dass die Viskositäten der beiden Substanzen MAIMMO und MAOHMO vergleichbar sind, können nur strukturelle Eigenschaften des Moleküls für die Minimierung der Polymerisationsgeschwindigkeit verantwortlich sein. UV – VIS Messungen der synthetisierten Substanzen lassen erkennen, dass MAIMMO bei 354 nm ein Absorptionsmaximum aufweist (Abbildung 3). Dieses überlappt mit dem Absorptionsspektrum des Initiators Ivocerin[®] (Absorptionsbereich 375 – 410 nm) [Mos, 08]. Somit wird ein Teil der eingestrahnten Lichtenergie von MAIMMO absorbiert und es kann weniger vom Photoinitiator absorbiert werden. Dies hat eine Minimierung der Absorption des Photoinitiators zur Folge, wodurch es zu einer geringeren Initiierung kommt. Die Ausbeute an initiiender Spezies ist gesenkt, was eine Verlangsamung der Polymerisation zur Folge hat und erklärt somit die niedrigen Umsätze und die niedrige Polymerisationsgeschwindigkeit sowie das erhöhte t^{\max} des Monomers, im Vergleich zu allen anderen Substanzen. In Folge dessen verläuft die Polymerisation insgesamt langsamer. Berücksichtigt man, dass die Polymerisation unter Luftsauerstoff stattfindet, bei einer vergleichsweise geringen eingestrahnten Lichtmenge ($9.2 \cdot 10^3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$), so lässt dieses Monomer ein interessantes Verhalten erkennen, da es keine Sauerstoffinhibierung aufweist. Die Polymerisation von LMA zum Vergleich wird deutlich von Sauerstoff inhibiert.

LMA weist ein hohes t^{\max} und niedrige DB Umsätze auf, und ein Wechsel auf Stickstoff generiert vergleichsweise hohe Umsätze bei hoher Geschwindigkeit. MAIMMO zeigt eine hohe Polymerisationsgeschwindigkeit, benötigt jedoch sehr lange zum Erreichen dieser. Im Fall einer Sauerstoffinhibierung würde die max. Polymerisationsgeschwindigkeit deutlich zügiger erreicht werden, da ein Abbruch des Kettenwachstums durch Luftsauerstoff stattfindet. MAIMMO unterliegt keiner massiven Sauerstoffinhibierung. Die Polymerisation zeigt ihr Polymerisationsmaximum nach 64 s mit 20 % Umsatz. Das ist im Vergleich zu LMA oder HDDMA deutlich langsamer (LMA 27s, HDDMA 54s), dennoch werden 20 % der Doppelbindungen umgesetzt.

Lange aliphatische Reste haben die Eigenschaft, den Sauerstoff an der Diffusion in die Filme zu hindern, sodass es zu einer geringeren Sauerstoffinhibierung der Polymerisation kommt. [Heff, 99],[Su, 00], [Su, 08]. Diese Materialien können auf der Oberfläche im Zuge der Bestrahlung auf Grund einer Selbstorganisation der langen aliphatischen Reste zur Oberfläche hin die Diffusion von Sauerstoff mindern und somit insgesamt den Effekt von Sauerstoff auf die radikalische Polymerisation mindern. Dieses Verhalten ist so für Monomere noch nicht beschrieben. Dieses Verhalten kann auf sämtliche Monomere, welche im Rahmen dieser Arbeit generiert worden sind, übertragen werden. Beachtet werden muss jedoch, dass auch LA und LMA diese langen aliphatischen Reste tragen und hier dieses Verhalten nicht beobachtet werden kann.

In der nachfolgenden Tabelle 24 sind die Ergebnisse für die Messungen unter Stickstoff aufgeführt.

Tabelle 24: Übersicht der gemessenen R_p^{\max} und t^{\max} Werte aller Methacrylate (Monomere) für die Bestrahlungsexperimente mit der UV LED unter Stickstoffatmosphäre.

Struktur	Atmosphäre	R_p^{\max} (s^{-1})	t^{\max} (s)	X_{DB} LED (%)	X_{DB} (%) HQL
LMA	Stickstoff	$2.58 \cdot 10^{-3}$	17.43	44	15
MABrMO	Stickstoff	$7.33 \cdot 10^{-3}$	20.53	84	22
MAOHMO	Stickstoff	$1.24 \cdot 10^{-2}$	13.03	88	98
MAIMMO	Stickstoff	$4.22 \cdot 10^{-3}$	33.43	66	86
AcMAMO	Stickstoff	$1.62 \cdot 10^{-3}$	30.23	30	30
HDDMA	Stickstoff	$1.77 \cdot 10^{-2}$	38.43	84	75
TMPTMA	Stickstoff	$1.07 \cdot 10^{-2}$	9.03	37	49

*Der Fehler im Zuge der Bestrahlungsexperimente liegt bei $\pm 5\%$ für R_p^{\max} und t^{\max} .

Ein Vergleich der UV LED gegen HQL Dampfampe zeigt, dass ein Wechsel der Strahlungsquelle nicht bei allen untersuchten Monomeren eine Verbesserung der Polymerisation bewirkt.

LMA und MABrMO erzielen bei der HQL geringere DB Umsätze als bei der UV LED. Im Fall von MABrMO ist es auf den Substituenten zurückzuführen, welcher die Polymerisation hemmt auf Grund der Bildung von möglichen Br - Radikalen. Eine Erklärung für das Verhalten von LMA kann hier nicht gegeben werden. Alle anderen Komponenten haben geringere Umsätze unter LED Bestrahlung als unter HQL Dampfampe. Der wesentliche Hauptgrund in der Minimierung der Ausbeuten liegt in der geringeren eingestrahlten Lichtenergie, welche von der UV LED ausgegeben wird. Somit kommt es zu einer geringeren Initiierung und somit zu geringeren Umsätzen. Die funktionalisierten Ölsäuremethylester zeigen hier, dass sie unter beiden Bedingungen die besten Ergebnisse generieren und somit zur Verbesserung der photochemisch gesteuerten Polymerisation führen können. Sie zeigen

einen geringeren Einfluss von Luftsauerstoff bei hohen Polymerisationsgeschwindigkeiten und geringem t^{\max} .

Tabelle 25: Übersicht der gemessenen Daten für sämtliche Methacrylate unter UV – LED und HQL Dampfampe unter Stickstoff.

Struktur	R_p^{\max} LED (s^{-1})	R_p^{\max} HQL (s^{-1})	t^{\max} LED (s)	t^{\max} HQL (s)
LMA	$2.58 \cdot 10^{-3}$	$4.13 \cdot 10^{-3}$	17.43	14.43
MABrMO	$7.33 \cdot 10^{-3}$	$7.58 \cdot 10^{-3}$	20.53	10.03
MAOHMO	$1.24 \cdot 10^{-2}$	$2.80 \cdot 10^{-2}$	13.03	6.23
MAIMMO	$4.22 \cdot 10^{-3}$	$9.73 \cdot 10^{-3}$	33.43	14.03
AcMAMO	$1.62 \cdot 10^{-3}$	$5.30 \cdot 10^{-3}$	30.23	13.83
HDDMA	$1.77 \cdot 10^{-2}$	$4.31 \cdot 10^{-2}$	38.43	11.83
TMPTMA	$1.07 \cdot 10^{-2}$	$5.13 \cdot 10^{-2}$	9.03	2.13

*Der Fehler im Zuge der Bestrahlungsexperimente liegt bei $\pm 5\%$ für R_p^{\max} und t^{\max} .

Ein weiterer Vergleich der R_p^{\max} Werte und t^{\max} Werte für die Methacrylate unter Stickstoff ist in Tabelle 25 gegeben. Hier erkennt man, dass die funktionalisierten Ölsäuremethylester eine hohe Polymerisationsgeschwindigkeit aufweisen, wenn man sie mit den kommerziell erhältlichen (HDDMA und TMPTMA) vergleicht. MAOHMO zeigt unter allen Reaktionsbedingungen die höchsten Umsätze, hohe Polymerisationsgeschwindigkeiten und geringe t^{\max} . MAOHMO ist somit unter den hier aufgeführten Reaktionsbedingungen der reaktivste funktionalisierte Ölsäuremethylester, welcher als mögliches Additiv für industrielle Prozesse Verwendung finden kann. Diese Ergebnisse sind so in der Literatur noch nicht beschrieben und ermöglichen es, industrielle Prozesse zu verbessern, welche photochemisch unter Luftsauerstoffbedingungen ablaufen. Ein wichtiger Punkt ist, dass generell Polymerisationen unter Luftsauerstoff durch gezielte Substituenten an den Monomeren verbessert werden können.

3.7 Ergebnisse der Bestrahlung von Harz – Monomer Abmischungen mit der UV LED

3.7.1 Ergebnisse der Bestrahlung von Harz – Acrylat Abmischungen mit der UV LED

Die Abmischungen der Harze mit unterschiedlichen Monomeren ist bereits mit der HQL untersucht worden. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass Abmischungen von AROHA und HDDA unter Luftsauerstoff ein verbessertes Polymerisationsverhalten aufweisen. Im nachfolgenden Kapitel werden Untersuchungen mit der UV LED aufgeführt, welche das Polymerisationsverhalten der Abmischungen zeigt und ob eine Verbesserung auch unter geringerer eingestrahelter Lichtenergie erreicht werden kann. In Tabelle 26 sind die Ergebnisse der Bestrahlungsexperimente aufgeführt.

Tabelle 26: Übersicht der gemessenen Daten sämtlicher Arcylate unter Luftsauerstoffbedingungen für die UV LED.

Struktur	Atmosphäre	R_p^{\max} (s^{-1})	t^{\max} (s)	X_{DB} (%)
LA	Luftsauerstoff	$4.40 \cdot 10^{-3}$	21.23	11
HDDA	Luftsauerstoff	$6.30 \cdot 10^{-3}$	13.63	15
TMPTA	Luftsauerstoff	$1.00 \cdot 10^{-2}$	11.03	25
LA + AROHA	Luftsauerstoff	$2.00 \cdot 10^{-2}$	31.03	8
HDDA + AROHA	Luftsauerstoff	$7.30 \cdot 10^{-2}$	21.83	45
TMPTA + AROHA	Luftsauerstoff	$7.20 \cdot 10^{-3}$	14.23	34

*Der Fehler im Zuge der Bestrahlungsexperimente liegt bei $\pm 5\%$ für R_p^{\max} und t^{\max} .

Die Zugabe von 10 wt% AROHA zu Laurylacrylat führt zu einer Hemmung der Polymerisation von 21.4 s auf knapp 31 s und senkt den Umsatz der DB von 11 auf 8 %. Dieses Verhalten ist auch bei den Abmischungen mit TMPTA zu beobachten. Im Rahmen der Fehlerbetrachtung liegen die Werte gleich und es kann von keiner Verbesserung oder Minderung des Polymerisationsverhaltens ausgegangen werden. Die DB Umsätze sowie die Polymerisationsgeschwindigkeiten der Abmischungen und der reinen Monomere machen dies deutlich.

Eine Harzmischung bestehend aus HDDA und AROHA bewirkt dagegen eine DB Umsatzsteigerung von 15 auf 45 % bei vergleichbarer Polymerisationsgeschwindigkeit.

Eine Zunahme von t^{\max} von 11 auf 22 Sekunden ist das Resultat. Eine mögliche Ursache für die Inhibierung der Polymerisation von LA und TMPTA ist die schlechte Löslichkeit des Harzes in den Komponenten. Im Vergleich dazu zeigt HDDA eine gute Löslichkeit des Harzes und die Ergebnisse weisen hier eine deutliche Steigerung der DB Umsätze bei geringer Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit auf. Insgesamt bewirkt die Zugabe des Harzes zu den Monomeren eine deutliche Viskositätssteigerung aller Monomere. Eine Verbesserung des Polymerisationsverhaltens wird dabei nur für HDDA beobachtet.

Tabelle 27: Übersicht der gemessenen R_p^{\max} und t^{\max} Werte für alle Monomere und Harzabmischungen unter Stickstoffatmosphäre.

Struktur	Atmosphäre	R_p^{\max} (s^{-1})	t^{\max} (s)	X_{DB} (%)
LA	Stickstoff	$2.20 \cdot 10^{-2}$	10.63	88
HDDA	Stickstoff	$6.90 \cdot 10^{-2}$	5.03	78
TMPTA	Stickstoff	$3.00 \cdot 10^{-2}$	2.83	49
LA + AROHA	Stickstoff	$2.10 \cdot 10^{-2}$	13.83	94
HDDA + AROHA	Stickstoff	$5.70 \cdot 10^{-2}$	7.03	82
TMPTA + AROHA	Stickstoff	$2.50 \cdot 10^{-2}$	4.23	47

*Der Fehler im Zuge der Bestrahlungsexperimente liegt bei $\pm 5\%$ für R_p^{\max} und t^{\max} .

Der Wechsel von Luftsauerstoff auf Stickstoff bewirkt eine Steigerung der DB Umsätze insgesamt und eine Beschleunigung der Polymerisation der einzelnen Monomer - Harz Gemische. Die Ergebnisse machen außerdem deutlich, dass auch hier die Additive im Fall von LA und TMPTA eine Verringerung der DB Umsätze bewirken. Es zeigt sich auch, dass eine geringere Polymerisationsgeschwindigkeit bei Steigerung von t^{\max} erhalten wird. Im Fall von HDDA ist ein vergleichbares Polymerisationsverhalten zum reinen Monomer zu beobachten, was in diesem Fall wünschenswert ist, da eine hohe Polymerisationsgeschwindigkeit bei einem geringen t^{\max} erfolgt. Die DB Umsätze liegen mit ca. 80 % bei denen des reinen HDDA und auch die Polymerisationsgeschwindigkeit ist vergleichbar. Eine Zugabe des Harzes als Additiv bewirkt eine Steigerung von t^{\max} auf 7 Sekunden.

3.7.2 Ergebnisse der Bestrahlung von Harz – Methacrylat Abmischungen mit der UV LED

In den nachfolgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der Bestrahlungsversuche für die UV LED für alle methacrylierten Harze und die Monomer – Harz Abmischungen aufgeführt und mit denen der HQL verglichen.

Tabelle 28: Übersicht der gemessenen R_p^{\max} Werte sowie t^{\max} und Umsatzwerte sämtlicher Methacrylate unter Luftsauerstoffbedingungen.

Struktur	Atmosphäre	R_p^{\max} (s^{-1})	t^{\max} (s)	X_{DB} %
LMA	Luftsauerstoff	$4.43 \cdot 10^{-4}$	27.53	3
HDDMA	Luftsauerstoff	$2.80 \cdot 10^{-3}$	54.23	14
TMPTMA	Luftsauerstoff	$4.45 \cdot 10^{-3}$	17.63	20
MAOHMO	Luftsauerstoff	$6.50 \cdot 10^{-3}$	20.23	38
LMA + AROHMA	Luftsauerstoff	-	-	-
HDDMA + AROHMA	Luftsauerstoff	$1.00 \cdot 10^{-4}$	58.03	1
TMPTMA + AROHMA	Luftsauerstoff	$3.79 \cdot 10^{-3}$	23.43	22
MAOHMO + AROHMA	Luftsauerstoff	$1.34 \cdot 10^{-3}$	49.23	11
LMA + ARMA	Luftsauerstoff	$4.80 \cdot 10^{-3}$	37.83	4
HDDMA + ARMA	Luftsauerstoff	$2.64 \cdot 10^{-3}$	62.03	24
TMPTMA + ARMA	Luftsauerstoff	$3.83 \cdot 10^{-4}$	19.43	21

*Der Fehler im Zuge der Bestrahlungsexperimente liegt bei ± 5 % für R_p^{\max} und t^{\max} .

Die Untersuchungen von LMA mit AROHMA können auf Grund der Unlöslichkeit des Additivs in LMA nicht aufgeführt werden. HDDMA mit AROHMA als Additiv weist nahezu keine DB Umsätze unter Luftsauerstoff auf, wohingegen das reine Monomer 14 % DB Umsätze zeigt. Hier ist deutlich die Auswirkung des Harzes auf die Polymerisierbarkeit zu erkennen. Das Additiv bewirkt eine Senkung der Polymerisationsgeschwindigkeit und die DB Umsätze

werden gesenkt. Diese Ergebnisse zeigen sich auch bei der Polymerisationsgeschwindigkeit, welche um den Faktor 3 abnimmt. TMPTMA zeigt keine offensichtliche Verbesserung der Parameter. Hier sind die Polymerisationsgeschwindigkeit und DB Umsätze von Monomer und Harzabmischung vergleichbar. Der funktionalisierte Ölsäuremethylester MAOHMO, welcher im Zuge der Bestrahlungen als reaktivste Methacrylatkomponente ermittelt wurde, zeigt durch Zugabe des Additivs keine Verbesserung. Die Polymerisationsgeschwindigkeit sinkt und die DB Umsätze fallen auf 11 %, vorher 38 %. Auch hier bewirkt das Additiv eine Verminderung der Polymerisierbarkeit.

Wechselt man das Harz AROHMA auf ARMA, welches keine Hydroxygruppen mehr trägt, verbessert sich die Löslichkeit in LMA und in den anderen kommerziell erhältlichen Monomeren. Die Ergebnisse machen deutlich, dass die Zugabe von 10 wt% ARMA zu den Monomeren im Fall von LMA und TMPTMA keine Verbesserung zeigt. Die Ergebnisse der Harzabmischungen sind vergleichbar mit den Ergebnissen der Monomere. Einzig HDDMA zeigt eine Verbesserung der DB Umsätze von 14 % auf etwa 24 %. Ähnliches Verhalten ist bereits bei den Acrylaten für HDDA aufgetreten, mit dem Unterschied, dass hier die unpolare Harzabmischung eine verbesserte Löslichkeit in HDDMA aufweist als AROHMA und es somit zu einer Verbesserung kommt. Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist vergleichbar mit reinen HDDMA, wobei t^{\max} auf 62 Sekunden steigt.

Die Ergebnisse der Polymerisierbarkeit der Harzabmischungen machen deutlich, dass methacrylierte Harze als Additiv zur Verbesserung der Polymerisierbarkeit nicht geeignet sind. Die acrylierten Harze dagegen weisen, am Beispiel von HDDA und AROHA, ein verbessertes Polymerisationsverhalten auf. Dieser Einfluss ist auf die gesenkte Sauerstoffinhibierung zurückzuführen, welche zum einen durch eine Viskositätssteigerung bewirkt wird und zum anderen durch Aufbrauchen des Luftsauerstoffs durch $\beta - H$ Abstraktion im Zuge der Bestrahlung. Zur Untersuchung dieser positiven Eigenschaften werden Bestrahlungsversuche mit komplexeren Systemen, am Beispiel einer Druckfarbe, durchgeführt.

3.8. Ergebnisse der Bestrahlung einer Druckfarben – Harzabmischung

Die Verwendung von UV Druckfarben ist wesentlicher Bestandteil der Druckindustrie (Zeitungen, Magazine, Bücher), findet aber auch immer mehr und mehr Anwendung in der Verpackungsindustrie. Die Farben unterliegen einer massiven Sauerstoffinhibierung im UV Druckprozesses, was zu einer Oberflächenklebrigkeit der resultierenden Filme führen kann. Zur Minimierung der Oberflächenklebrigkeit bzw. zur Verbesserung der Polymerisierbarkeit werden 10 wt% AROHA einer Druckfarbe von Epple zugesetzt. Die Charakterisierung erfolgt mit Hilfe der Owens, Wendt, Rabel und Kaeble (OWRK) Methode.

3.8.1 Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen mit der OWRK Methode

Die Verwendung der Alkydharze als Additiv beeinflusst einerseits das Polymerisationsverhalten (Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit und der DB Umsätze) der Abmischung und desweiteren die Viskosität. Im Falle von Filmen wird zusätzlich die Oberflächenpolarität durch die Zugabe der Harze beeinflusst. Im folgenden Kapitel wird die Oberflächenpolarität der Druckfarben - Harzabmischung untersucht. Dabei soll aufgezeigt werden, ob die Harze die polaren oder dispersen Anteile erhöhen und ob ein Einfluss der Harze detektiert werden kann.

Die Probenvorbereitung und die Messmethode sind im Kapitel 5.5 aufgeführt. Die gemessenen Ergebnisse sind in Tabelle 29 aufgeführt.

Tabelle 29: Übersicht der gemessenen polaren und dispersen Anteile für 30 µm dicke Filme einer Druckfarbe (Epple) und einem Harz – Druckfarbengemisch (10 wt% Harz) mit unterschiedlicher Initiatorkonzentrationen (0.1, 0.3 und 1 wt% Ivocerin) unter Stickstoffatmosphäre.

Probenbezeichnung*	γ_{polar} (mN/m)	γ_{dispers} (mN/m)	γ_{Gesamt} (mN/m)
30 µm, 0.1 wt, AROHA	9.49	23.69	33.18
30 µm, 0.1 wt, -	3.11	42.93	46.04
30 µm, 0.3 wt, AROHA	6.69	25.83	32.52
30 µm, 0.3 wt, -	9.56	31.36	41.12
30 µm, 1.0 wt, AROHA	5.26	31.17	36.43
30 µm, 1.0 wt, -	7.62	35.93	43.55

* Probenbezeichnung Nomenklatur: 1. Filmdicke, 2. Konzentration der Initiators 3. Zugabe Additiv (Acryliertes Alkydharz)

Die Ergebnisse der Randwinkelmessungen zeigen für 30 µm dicke Filme, dass durch Zugabe von Alkydharz der disperse Anteil sämtlicher Oberflächen abnimmt. Dieses Ergebnis macht deutlich, dass eine Orientierung von langen aliphatischen Resten zur Oberfläche hin im Zuge dieser Messung nicht stattfindet, da hierfür der disperse Anteil steigen müsste, auf Grund der unpolaren aliphatischen Reste [Heff, 99],[Su, 00], [Su, 08]. Die Ergebnisse lassen darüber hinaus erkennen, dass der polare Anteil der Filme steigt, was darauf schließen lässt, dass die Harze über eine hohe Polarität verfügen, die den Anteil in Filmen ansteigen lässt. Einen prinzipiellen Einfluss des Initiators und der eingesetzten Menge ist nicht erkennbar. Untersuchungen unter Luftsauerstoff haben für alle Versuche gezeigt, dass sämtliche Filme nach der Bestrahlung eine klebrige Oberfläche aufweisen und somit keine Randwinkelmessung durchgeführt werden konnte. Die Ergebnisse für Luftsauerstoff machen darüber hinaus deutlich, dass eine Steigerung des Initiatoranteils von 0.1 auf 1 wt% Photoinitiator für die vollständige Aushärtung der Filme nicht ausreicht.

Tabelle 30: Übersicht der gemessenen polaren und dispersen Anteile für 90 µm dicke Filme einer Druckfarbe (Epple) und einem Harz – Druckfarbengemisch (10 wt% Harz) mit unterschiedlicher Initiatorkonzentrationen (0.1, 0.3 und 1 wt% Ivocerin) unter Stickstoffatmosphäre.

Probenbezeichnung*	γ_{polar} (mN/m)	γ_{dispers} (mN/m)	γ_{Gesamt} (mN/m)
90 µm, 0.1 wt, AROHA	5.3	29.1	34.4
90 µm, 0.1 wt	13.9	29.2	43.1
90 µm, 0.3 wt, AROHA	3.1	41.2	44.3
90 µm, 0.3 wt	12.9	23.8	36.7
90 µm, 1.0 wt, AROHA	4.6	32.0	36.6
90 µm, 1.0 wt	7.8	32.0	39.8

* Probenbezeichnung Nomenklatur: 1. Filmdicke, 2. Konzentration der Initiators 3. Zugabe Additiv (Acryliertes Alkydharz)

Tabelle 30 gibt die gemessenen Ergebnisse für Filme mit einer Schichtdicke von 90 µm mit 0.1 wt % Ivocerin (0.3 und 1 wt%) mit und ohne Zugabe von 10 wt % AROHA wider. Der polare Anteil des reinen Harzes beträgt $\gamma_{\text{polar}} = 13.9$ mN/m und mit Additiv $\gamma_{\text{polar}} = 5.4$ mN/m. Der disperse Anteil ohne Additiv ist $\gamma_{\text{dispers}} = 29.2$ mN/m und mit Additiv beträgt $\gamma_{\text{dispers}} = 34.4$ mN/m (Tabelle 30, 90 µm, mit und ohne Additiv). Die Schichtdicke der Filme der Bestrahlung weist einen Einfluss auf die Oberflächenpolarität auf, was durch einen Wechsel der polaren und dispersen Anteile auffällt. Die 90 µm Filme zeigen eine Senkung der polaren Anteile durch die Zugabe von 10 wt% unpolarem Additiv. Auch die Erhöhung des dispersen Anteils auf der Oberfläche wird durch die mögliche Ausrichtung der aliphatischen (unpolaren) Reste gestützt. [Heff, 99],[Su, 00], [Su, 08]

Untersuchungen unter Luftsauerstoff haben auch für alle 90 µm dicken Filme gezeigt, dass keine Oberfläche vollständig ausgehärtet ist. Es ist für alle 90 µm dicken Filme eine Restklebrigkeit festgestellt worden. Gründe hierfür liegen insbesondere in der Absorption des Pigments. Für Druckfarben werden anorganische Pigmente verwendet, welche eine breite Absorption aufweisen. Somit werden weniger Initiatorradikale gebildet, welche die Polymerisation starten. Zusätzlich dazu wird die Polymerisation durch Luftsauerstoff gequench und das Kettenwachstum kommt zum Erliegen.

Die funktionalisierten Alkydharze haben im Zuge dieser Bestrahlungsversuche keine Verbesserung des Polymerisationsverhaltens der untersuchten Druckfarbe gezeigt. Die Löslichkeit der Harze in den Farben war gegeben und auch eine Veränderung der Oberflächenpolarität konnte gemessen werden. Es ist jedoch nicht möglich, eine Aussage über die Ausrichtung der aliphatischen Reste im Harz allein über die Messung der Oberflächenpolarität zu machen.

4. Zusammenfassung

Im Zuge dieser Arbeit wurde die Epoxidierungsreaktion zur Funktionalisierung von Alkydharzen und anschließende Ringöffnung der Oxiranringe im Harz mit unterschiedlichen Carbonsäuren ((Meth-)acrylsäure) als Syntheseroute zur Darstellung polymerisierbarer Harze untersucht und die resultierenden Produkte charakterisiert. Die Charakterisierung erfolgte mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie, IR – Spektroskopie und der Photo – DSC zur Untersuchung des Polymerisationsverhaltens.

Im Gegensatz zur gängigen Praxis sind die funktionellen Gruppen an den olefinischen Seitengruppen gebunden und können so ohne die Zugabe von Reaktivverdünnern photoinduziert polymerisiert werden.

Die funktionalisierten Harze zeigten bei Bestrahlungsversuchen mit einer Quecksilberdampflampe hohe Polymerisationsgeschwindigkeiten und hohe Doppelbindungsumsätze unter Luftsauerstoff und Stickstoff, was auf eine geringe Sauerstoffinhibierung hindeutet.

Die sauerstoffinhibierende Wirkung der Harze beruht auf dem Vorliegen von tertiären Alkoholen in der Seitenkette, welche ihrerseits in der Lage sind, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden und so als Schutzbarriere wirken können. Diese Schutzwirkung wird unter Ausbildung von β – H Abstraktion bewirkt, welche den diffundierenden Luftsauerstoff aufbraucht und somit die Inhibierung im Zuge der Bestrahlung minimiert.

Unter Verwendung von 10 wt% der acylierten Harze als Additiv in 1, 6 Hexandioldiacrylat konnte der Doppelbindungsumsatz um 50 % gesteigert werden, ohne die Polymerisationsgeschwindigkeit zu senken. Am Beispiel von Trimethylolpropantriacylat sind die Doppelbindungsumsätze um 17 % gesteigert worden.

Eine Vergleichsstudie funktionalisierter Ölsäuremethylester als Modellsubstanzen hat diese Ergebnisse bestätigt. Am Beispiel von Methyl 10 – hydroxy – 9 – (methacryloyloxy) octadecanoat und Methyl 9 – hydroxy – 10 – (acryloyloxy) octadecanoat konnte eine geringe Anfälligkeit gegenüber Luftsauerstoff festgestellt werden und es wurden hohe Doppelbindungsumsätze und hohe Polymerisationsgeschwindigkeiten detektiert.

Untersuchungen von Harzen, in welchen sämtliche Alkoholgruppen mit Methacrylsäureanhydrid verestert wurden, zeigten ein geringeres Polymerisationsverhalten und niedrigere Polymerisationsgeschwindigkeiten.

Untersuchungen vergleichbarer Modelle am Beispiel von Methyl 10 – acetoxy – 9 (methacryloyloxy) octadecanoat und Methyl 10 – bromo – 9 – (methacryloyloxy) octadecanoat haben deutlich gemacht, dass beim Fehlen von tertiären Alkoholen ein

verringertes Polymerisationsverhalten vorliegt, was sich durch eine geringere Polymerisationsgeschwindigkeit und geringere Doppelbindungsumsätze zeigte.

In Experimenten mit einer UV LED, welche eine geringere eingestrahelte Lichtenergie aufweist als die Quecksilberdampf Lampe, konnte der Effekt der Sauerstoffinhibierung für die Harze und die Harzabmischungen auch beobachtet werden, jedoch mit geringeren Doppelbindungsumsätzen und Polymerisationsgeschwindigkeiten als bei den Bestrahlungsversuchen mit der Quecksilberdampf Lampe.

Insgesamt konnte in der Arbeit gezeigt werden, dass Alykharze mit polymerisierbaren Gruppen funktionalisiert werden können, um photochemisch polymerisiert zu werden. Werden im Zuge der Modifikation zusätzlich Alkoholgruppen generiert, wie es im Fall der Ringöffnung von Epoxiden der Fall ist, tragen diese zusätzlich zum verbesserten Polymerisationsverhalten durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen bei.

5. Experimentalteil

Fehlerbetrachtung

Im Rahmen dieser Arbeit sind mehrere Untersuchungen zum Polymerisationsverhalten unterschiedlicher Systeme (Monomere, Harze, Monomer – Harzabmischungen) mit Hilfe der Photo – DSC durchgeführt worden. Im Rahmen der Fehlerbetrachtung muss bei sämtlichen Messungen ein Fehler von $\pm 5 \%$ angegeben werden. Dieser Fehler entsteht durch die Auswertung, in welcher das Hintergrundrauschen der gesamten Messung abgezogen werden muss. Die Messergebnisse für die OWRK Methode haben einen Fehler von $\pm 10 \%$, da hierbei einerseits die Oberflächenrauigkeit der Probe nicht berücksichtigt wird und andererseits die Bestimmung der Winkel am Tropfen mit Fehlern behaftet ist. Die Ermittlung der Viskositäten, die Ergebnisse der GPC Daten (M_n , M_w , M_z , PDI) zeigen einen Fehler von $\pm 5 \%$. Der Fehler der ermittelten Kennzahlen der Harze liegen bei $\pm 10 \%$.

5.1 Spektroskopische Methoden

Kernresonanzspektroskopie

Die ^1H – NMR Spektren wurden mit Hilfe eines Fourier 300 der Firma Bruker bei 298 K bei 300 MHz und die ^{13}C – NMR Spektren breitbandenkoppelt bei 75 MHz aufgenommen. Als Lösungsmittel dienten D – Chloroform (CDCl_3), D_2 – Dichlormethan (CD_2Cl_2), DMSO – d_6 und Tetramethylsilan (TMS) als interner Standard. Die deuterierten Lösungsmittel stammen alle von ARMAR und wurden ohne weitere Aufbereitung verwendet.

Infrarotspektroskopie

Die FT – IR Spektren wurden mit einem FT – IR ALPHA der Firma Bruker aufgenommen. Die Proben wurden entweder als Feststoff auf den Diamanten gepresst oder wurden als Flüssigkeiten ohne weiteres Anpressen aufgenommen. Die Absorptionsbanden sind in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben.

UV – VIS Spektroskopie

Die Absorptionsspektren wurden mit einem CARY-5500UV-Vis-NIR Spektrometer aufgenommen. Die Messungen wurden mit einer Scanrate von $2\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ im Wellenlängenbereich von 340 – 1100 nm durchgeführt. Das Absorptionsspektrum wurde von 0.1 mm dünnen Filmen gegen Luftsauerstoff als Referenz aufgenommen und das Spektrum der Referenz anschließend von der Messung der Probe subtrahiert.

5.2 Photo DSC Messungen

Die Untersuchung des Polymerisationsverhaltens, der Polymerisationsgeschwindigkeit und der Umsätze erfolgte mit der DSC Q-300 von TA Instruments, welche wahlweise mit einer Omnicure Series 2000 – XLA Quecksilberdampflampe oder einer UV LED von Roithner Lasertechnik im Bereich von 395 nm ausgestattet wurde [Brö, 15]. Die Ermittlung der Parameter erfolgte analog [Wal, 16]. Die Probenvorbereitung der einzelnen Monomere bzw. Alkydharze sind in den nachfolgenden Kapiteln aufgeführt.

Probenvorbereitung der Monomere für die Photo DSC Messung

Für die Untersuchung der Polymerisationskinetik der Monomere mittels Photo – DSC wurden die Proben wie folgt vorbereitet:

Kommerziell erhältliche Monomere (LMA, LA) wurden vom zugesetzten Inhibitor befreit, indem diese 1 h mit basischen Aluminiumoxid in einem Becherglas gerührt und anschließend zweifach filtriert worden sind. TMPTMA, HDDA, HDDMA, TMPTA wurden verwendet, wie erhalten. Die synthetisierten Monomere (AcMAMO, ABrMO, MABrMO, AOHMO, MAOHMO, MAIMMO) wurden verwendet wie erhalten.

Es wurden 12 mg Ivocerin® in 1 mL destilliertem Dichlormethan gelöst. Es wurden 0.1 wt% bezogen auf die eingesetzte Menge Monomer Photoinitiator zugegeben und die resultierende Lösung vom Lösungsmittel befreit. (24 h bei RT, unter Lichtausschluss). Die so präparierten Proben wurden eingewogen und für die Bestrahlungsversuche verwendet.

Probenvorbereitung der Harze für die Photo DSC Messungen

Für die Untersuchung der Polymerisierbarkeit von ARMA, AROHMA, AROHA und ARBrA wurden die Harze wie folgt vorbereitet:

250 mg Harz wurden in einem Brauhalskolben in 1 mL destilliertem Aceton gelöst. Es wurden 50 mg des Photoinitiators (Ivocerin®) in 1 mL destilliertem Aceton gelöst. Die Initiatorkonzentration pro Probe beträgt 0.1 wt% der Gesamtmasse an Harz. Hierfür wurden 5 µl der Initiatorlösung zu der Harzlösung zugegeben. Das entsprach einer Masse an Initiator von 0.25 mg pro 250 mg Harz.

Es wurden 20 µl der vorbereiteten Initiator-Harzlösung in einen abgewogenen DSC Aluminiumtiegel gegeben und das überschüssige Lösungsmittel abgedampft. Hierfür wurden die DSC Tiegel 24 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss getrocknet. Die so vorbereiteten Tiegel wurden gewogen und anschließend für die Polymerisationsexperimente verwendet.

5.3 Weitere Geräte

Differential Scanning Calorimetry Messungen

Die DSC-Messungen erfolgten an einer PhoenixDSC204 der Firma Netzsch. Die Proben (4 - 10mg) wurden in einem Aluminiumtiegel im Temperaturbereich von -120°C bis 120°C bei einer Heiz- und Kühlrate von $20\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ gemessen. Tabelle 6 gibt einen Überblick der gemessenen Glasübergangstemperaturen und Tabelle A2 die jeweiligen Polymerisationsbedingungen zur Herstellung der Polymere.

Gelpermeationschromatographie der Monomere

Die Bestimmung der Molmassen der Polymere erfolgte über eine GPC – max270 der Firma Malvern Instruments unter Verwendung von Tetrahydrofuran als Elutionsmittel und dem RI Detektor von Viscotek. Die Trennung der gelösten Proben erfolgte über zwei T600M – Säulen (General – Mix, Org. $300 \times 8,0$ mm Viscotek) bei 30°C . Für die Molmassencharakterisierung wurden die Signale des RI – Detektors (Viscotek) verwendet. Die Bestimmung des Gewichts- und Zahlenmittels der Molmasse erfolgte über eine Kalibrierung mit Polymethylmethacrylatstandards (Shodex STANDARD Typ - 75, Lot No. 90101) in einem Molmassenbereich von 1850, 2850, 6100, 17.800, 66.700, 224.000, 505.000, $1,05 \cdot 10^6$ g/mol. Für die Ermittlung des Gewichts- und Zahlenmittels der Molmasse der funktionalisierten, polymerisierbaren Polyesterharze wurde ein Polystyrolstandard (PSS Polymer Standards Service) mit Molmassen von 682, 1250, 3250, 9130, 17600, 34.800, 66.000, 130.000, 277.000, 549.000, 1.210.000. – $2,520 \cdot 10^6$ g/mol verwendet.

Messung der Viskositäten

Die Rheologieuntersuchungen erfolgten am Stress Tec Rheometer bei Temperaturen von 23 und 40°C . Die Temperatur wurde über ein internes wassergekühltes Peltierelement geregelt. Die Messung erfolgte über eine Kegel – Platte Anordnung, wobei der Kegel einen Winkel von 4° aufwies und ein Probenvolumen von $0,56$ mL verwendet wurde. Die Scherrate der Probenmessungen betrug jeweils 50 s^{-1} bei 23 und bei 40°C . Es wurden jeweils Einzelmessungen durchgeführt, wobei die Messung insgesamt 10 Mal wiederholt wurde

Die Rheologieuntersuchungen für die Viskositätszunahme durch Zugabe von $10 \text{ wt}\%$ Harz als Additiv wurden unter den identischen Messbedingungen durchgeführt. In $0,56$ mL Probe sind $10 \text{ wt}\%$ Harz, bezogen auf das Gesamtgewicht eingewogen und durch leichtes Erwärmen vollständig gelöst worden.

Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden im Positiv- und Negativ – Modus eines LXQ Linear Ion Trap der Firma Thermo Scientific aufgenommen. Die Ionisation erfolgte über die Elektronenspray – Methode.

5.4 Kennzahlenbestimmung der Harze

Iodzahl nach Wijs: (DIN 53 241-1: 1995) IZ

Das zu prüfende Harz wurde in einem 250 mL Erlenmeyerkolben bis auf 0.001g exakt eingewogen und mit 25 mL Wijslösung (0.1 mol Iodmonochlorid mit wenig freiem Iod in Essigsäure versetzt). Das Harz wurde vollständig gelöst und anschließend der Kolben für 60 min bei RT im Dunkeln stehen gelassen. Anschließend wurden der Lösung 20 mL 10 % ige Kaliumiodid – Lösung und 150 mL VE Wasser zugegeben. Es wurden 2 mL Stärkelösung (1 % ig) zugetropft und im Anschluss mit einer 0.1 mol/L Natriumthiosulfatlösung bis zum Farbumschlag titriert. (leicht blau – gelb). Die Blindprobe wurde analog dem hier beschriebenen Verfahren gemessen, nur ohne Verwendung des Harzes.

$$\text{Iodzahl (g Iod / 100 g Harz)} = \frac{(B - A) \cdot f \cdot 1,269}{\text{Einwaage Harz / g}} \quad [10]$$

f = Faktor der Thiosulfatlösung = 1, B = Verbrauch an Blindprobe mL, A = Verbrauch an Probe mL

Epoxid Äquivalentgewicht (EN ISO 7142 : 2007) EEW

Das zu prüfende Harz wurde in einem 100 mL Erlenmeyerkolben auf 0.001 g exakt eingewogen. Es wurden 25 mL Dichlormethan – Essigsäuregemisch (V / V = 4 : 1) zugegeben und die Substanz vollständig gelöst. Anschließend wurden 2 g Tetrabutylammoniumiodid und 4 Tropfen Kristallviolett – Lösung (0.1 % in Essigsäure) zugegeben und mit Perchlorsäure (in Essigsäure) 0.1 mol/L titriert, bis der Farbumschlag von blau nach gelbgrün erfolgte. Parallel wurde eine Blindprobe ohne Substanz gemessen und der Verbrauch ermittelt.

$$\text{EEW} = \frac{\text{Einwaage / g} \cdot 10.000}{A - B} \quad [11]$$

A = Verbrauch an Probe mL, B = Verbrauch an Blindprobe mL

Säurezahl (DIN EN ISO 2114 : 2002) SZ

Die zu prüfende Substanz wurde in einem 250 mL Weithals – Erlenmeyerkolben auf 0.001 g exakt eingewogen. In einem weiteren 100 mL Rundkolben wurden 50 mL Prüflösung (Toluol / Ethanol, V / V = 2 : 1) mit 5 Tropfen Phenolphthalein – Lösung (0.1 %ig) versetzt und mit ethanolischer Kalilauge 0.1 mol/L unter Umschwenken alkalisiert (Farbumschlag in leichte Rotfärbung).

Die so vorbereitete Prüflösung wurde dem Harz zugeführt und das Harz vorsichtig unter Umschwenken vollständig gelöst. Im Anschluss wurde der Verbrauch an Kalilauge 0.1 mol/L mittels Titration ermittelt. (Farbumschlag nach Rot).

$$SZ = \frac{A \cdot f \cdot 5,61}{\text{Einwaage} / g} \quad [12]$$

A = Verbrauch an Kalilauge in mL, f = Faktor SZ Lösung = 1

Hydroxylzahl OHZ

Die zu prüfende Substanz wurde in einem 250 mL Schliff – Erlenmeyerkolben auf 0.01 g exakt eingewogen und anschließend mit 25 mL Acetylierungsgemisch (2 Vol. – Teilen Acetanhydrid und 23 Vol. – Teilen Pyridin) versetzt. Die Substanz wurde daraufhin im Gemisch vollständig gelöst. Die so vorbereitete Lösung wurde 90 min zum Sieden erhitzt und nach Abkühlen mit 30 mL VE – Wasser, 10 mL Toluol und 10 mL Aceton versetzt. Es wurden 10 Tropfen Phenolphthalein (1 % ig) zugegeben und mit ethanolischer Kalilauge 1 mol/L bis zur bleibenden Rotfärbung titriert. Parallel zu dem oben beschriebenen Vorgang wurden Blindproben angesetzt. Hierfür wurden einige mL Wasser in ein 250 mL Schliff – Erlenmeyerkolben gegeben und mit 25 mL Acetylierungsgemisch versetzt, 90 min bei RT stehen gelassen und im Anschluss mit 30 mL VE – Wasser, 10 mL Toluol und 10 mL Aceton versetzt. Es wurden 10 Tropfen Phenolphthalein (1 % ig) zugegeben und titriert.

$$OHZ = \frac{(B - A) \cdot 56,1 \cdot f}{\text{Einwaage} / g} + SZ \quad [13]$$

A = Verbrauch an Probe in mL, B = Verbrauch an Referenz in mL, SZ = Säurezahl, f = Faktor = 1,

5.5 OWRK Methode Probenvorbereitung

Es wurden 90 wt% Druckfarbe (Hersteller Epple: Zusammensetzung: 70 % Acrylate (1/4 Monomerstruktur / 3/4 Oligomere Acrylate), 25 % Pigment und Füllstoff sowie 5 % Additiv) zusammen mit 10 wt% Alkydharz (AROHA) vermischt und mit 0.1, 0.3 oder 1 wt% Initiator

(Ivocerin[®]) versetzt. Anschließend wurden mit Hilfe der Rakeltechnik 30 bzw. 90 µm dünne Filme gezogen. Diese wurden auf einer Bandanlage mit 5m/min und einer UV – LED mit 180 mW/cm² Leistung bei verschiedenen Atmosphären (Luft und Stickstoff) bestrahlt. Die Gesamtenergiemenge pro Bestrahlung betrug 558 mJ/cm².

Die ausgehärteten Filme wurden für die Randwinkelmessungen mit Formamid, Ethylenglykol und Wasser verwendet.

Die Ergebnisse der polaren und dispersen Anteile der Filme sind in Tabelle 29 und 30 aufgeführt.

5.6 Chemikalien:

Tabelle 31. Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien, dem Lieferanten und der entsprechenden Aufreinigungsoperation, falls durchgeführt.

Substanz	Lieferant	Reinigung
Aceton	Sigma Aldrich	Destillation, 56 °C, 1.013 bar
Acetonitril	Sigma Aldrich	Destillation, 82 °C, 1.013 bar
Acrylsäure	Sigma Aldrich	verwendet, wie erhalten
Azobisisobutyronitril (AIBN)	Sigma Aldrich	verwendet, wie erhalten
Ameisensäure	Sigma Aldrich	verwendet, wie erhalten
Benzylbromid	Sigma Aldrich	verwendet, wie erhalten
Calciumhydroxid	Sigma Aldrich	verwendet, wie erhalten
DABCO	Sigma Aldrich	verwendet, wie erhalten
Dichlormethan	Carl Roth	Destillation, 40 °C, 1.013 bar
Diethylether	Carl Roth	Destillation, 40 °C, 1.013 bar
Dimethylaminopyridin (DMAP)	Sigma Aldrich	verwendet, wie erhalten
1, 4 - Dioxan	Sigma Aldrich	verwendet, wie erhalten
Ethylacetat	Carl Roth	verwendet, wie erhalten
Essigsäureanhydrid	Sigma Aldrich	verwendet, wie erhalten
Faskat4350	PMC organometallics Inc.),	verwendet, wie erhalten
Fumarsäure	Sigma Aldrich	verwendet, wie erhalten
Hexandioldiacrylat	PL Industries	verwendet, wie erhalten
Hexandioldimethacrylat	Sartomer	verwendet, wie erhalten
n - Hexan	Carl Roth	Destillation, 70 °C, 1.013 bar
Hydrochinon	Sigma Aldrich	verwendet, wie erhalten
Ivocerin [®]	Ivoclar Ivodent	verwendet, wie erhalten
Imidazol	Sigma Aldrich	verwendet, wie erhalten

Kaliumiodid	Sigma Aldrich	verwendet, wie erhalten
Laurylacrylat	Sigma Aldrich	Entstabilisierung über basischem Aluminiumoxid
Laurylmethacrylat	Sigma Aldrich	Entstabilisierung über basischem Aluminiumoxid
Lithiumbis (trifluormethylsulfonylimid)	Ioli Tec	verwendet, wie erhalten
Magnesiumsulfat	Sigma Aldrich	verwendet, wie erhalten
Methacrylsäure	Sigma Aldrich	verwendet, wie erhalten
Methacrylsäureanhydrid	Sigma Aldrich	verwendet, wie erhalten
Methanol	Carl Roth	verwendet, wie erhalten
Methyl – 9, 10 – oxirane octadecanoat	Laborsynthese	verwendet, wie erhalten
Natriumhydrogencarbonat	Sigma Aldrich	verwendet, wie erhalten
Natriumhydroxid	Sigma Aldrich	verwendet, wie erhalten
Natriumthiosulfat	Sigma Aldrich	verwendet, wie erhalten
N - Bromosuccinimid	Sigma Aldrich	verwendet, wie erhalten
Ölsäure (70 %)	Sigma Aldrich	Tieftemperaturkristallisation, 17 °C, 1.013 bar
Ölsäuremethylester	Laborsynthese	verwendet, wie erhalten
Pentaerythritol	Sigma Aldrich	verwendet, wie erhalten
Phthalsäureanhydrid	Sigma Aldrich	verwendet, wie erhalten
Schwefelsäure	Sigma Aldrich	verwendet, wie erhalten
Sojabohnenöl	Sigma Aldrich	verwendet, wie erhalten
Trimethylolpropantriacyrylat	PL Industries	verwendet, wie erhalten
Trimethylolpropantrimethacrylat	Sartomer	verwendet, wie erhalten
Toluol	Carl Roth	Destillation, 40 °C, 77 mbar
Tetrahydrofuran	Carl Roth	verwendet, wie erhalten
Triethylamin	Sigma Aldrich	verwendet, wie erhalten
Wasserstoffperoxid 50 %	Sigma Aldrich	verwendet, wie erhalten
4 – Vinylbenzyl chlorid	Sigma Aldrich	verwendet, wie erhalten
4 – Vinylbenzyl iodid	Laborsynthese	Laborsynthese
Xylol	Carl Roth	verwendet, wie erhalten

5.7 Synthesevorschriften

4 – Vinylbenzylidiodid

Die Synthese von 4 – Vinylbenzylidiodid erfolgte analog Literaturquelle [Wom, 16] 50 mmol 1-(Chloromethyl)-4-Vinylbenzol, 150 mmol Kaliumiodid, 200 mL Aceton.

Ausbeute : 75.34 % (92 %)

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 4.47 (s, 3H), 5.25 – 5.29 (d, 1H), 5.73 – 5.79 (d, 1H), 6.64 – 6.73 (dd, 1H), 7.34 (s, 4H)

Methyl – 9, 10 – oxiran octadecanoat (EMO)

Die Synthese von EMO erfolgte analog Literaturquelle [Dai, 09] unter Einsatz von 21.2 mmol Ölsäuremethylester, 66.8 mmol Ameisensäure und 45.3 mmol Wasserstoffperoxid.

Ausbeute : 88.8 % (98.8 %)

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 3.66 (s, 3H), 3.01 – 2.75 (m, 2H), 2.30 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.70 – 1.17 (m, 27H), 0.95 – 0.80 (m, 3H).

IR EMO: 725.1 cm^{-1} (O-H Def.), 835.5 cm^{-1} (Epoxid COC), 1016.8 cm^{-1} (Doppelbande: O=C – C – O), 1172.6 cm^{-1} (C – O), 1366.6 cm^{-1} (Doppelbande: O=C – C – O), 1437.4 cm^{-1} (C – H. Def.), 1462.9 cm^{-1} (C – H. Def.), 1739.1 cm^{-1} (s, C=O), 2855 cm^{-1} (s, C=O), 2924.4 cm^{-1} (s, CH).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 3.66 (s, 3H), 3.01 – 2.75 (m, 2H), 2.30 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.70 – 1.17 (m, 27H), 0.95 – 0.80 (m, 3H) ppm.

Methyl 10 – hydroxy – 9 – (methacryloyloxy) octadecanoat / Methyl 9 – hydroxy – 10 – (methacryloyloxy) octadecanoat (MAOHMO)

Die Synthese von MAOHMO erfolgte analog Literaturquelle [Wal, 16] unter Einsatz von 49 mmol Methacrylsäure und 32 mmol EMO.

Ausbeute : 46.33 %, η : $3.90 \cdot 10^{-2}$ Pas ($T = 40$ °C Scherrate 0.02 s^{-1}), T_g : -71 °C, T_m : 8.8 °C, T_c : -16.3 °C Heizlauf (Kühl- und Heizrate 20K/min)

IR MAOHMO: 725.1 cm^{-1} (O-H Def.), 814.3 cm^{-1} (=CH₂, Def.), 940.4 cm^{-1} (=CH, Def.), 1012.6 cm^{-1} (O=C – C – O), 1165.5 cm^{-1} (C-O-C, Def.), 1295.8 cm^{-1} (C-O-C), 1317.1 cm^{-1} (C-O), 1437.4 cm^{-1} (C – H. Def.), 1457.3 cm^{-1} (C – H. Def.), 1637.1 cm^{-1} (–HC=CH–), 1716.4 cm^{-1} (s, C=O), 1740.5 cm^{-1} (s, C=O), 2855 cm^{-1} (s, C=O), 2925.8 cm^{-1} (s, CH), 3512.1 cm^{-1} (s, -O-H).

¹H NMR MAOHMO (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 6.11 (t, *J* = 1.3 Hz, 1H), 5.57 (p, *J* = 1.6 Hz, 1H), 4.87 (td, *J* = 6.6, 4.0 Hz, 1H), 3.65 (s, 4H), 2.29 (td, *J* = 7.5, 1.1 Hz, 2H), 1.95 (d, *J* = 1.3 Hz, 3H), 1.71 – 1.53 (m, 5H), 1.52 – 1.17 (m, 22H), 0.93 – 0.80 (m, 3H) ppm.

¹³C NMR MAOHMO (75 MHz, CDCl₃) δ 174.43, 174.41, 167.37, 167.36, 136.44, 125.73, 77.16, 77.09, 72.75, 51.59, 34.19, 34.18, 33.84, 33.80, 31.99, 31.96, 30.73, 30.69, 29.69, 29.64, 29.55, 29.46, 29.43, 29.38, 29.33, 29.27, 29.20, 29.16, 29.14, 25.74, 25.66, 25.51, 25.45, 25.01, 22.79, 18.60, 14.24 ppm.

MS MAOHMO (M + Na⁺) gemessen 421.29 (calc. = 398.30)

Methyl 9 – hydroxy – 10 (methacryloyloxy) octadecanoat / Methyl 10 – hydroxy – 9 (methacryloyloxy) octadecanoat Isomerengemisch (AOHMO)

Die Synthese von AOHMO erfolgte analog Literaturquelle [Wal, 16] unter Einsatz von 60 mmol Acrylsäure und 32 mmol EMO.

Ausbeute Reinstoff: 44.44 %, η : $6.10 \cdot 10^{-2}$ Pas (*T* = 40 °C Scherrate 0.02 s⁻¹), *T_m* : 18.3 °C, *T_c* : -49.2 °C Heizlauf (Kühl- und Heizrate 20K/min)

IR AOHMO: 723.7 cm⁻¹ (O-H Def.), 810.1 cm⁻¹ (=CH₂, Def.), 985.6 cm⁻¹ (=CH, Def.), 1056.5 cm⁻¹ (O=C – C – O), 1192.4 cm⁻¹ (C=C-H), 1268.9 cm⁻¹ (C- O -C), 1406.3 cm⁻¹ (O-H, Def.), 1437.4 cm⁻¹ (C – H. Def.), 1464.3 cm⁻¹ (C – H. Def.), 1620.1 cm⁻¹ (–HC=CH–), 1637.1 cm⁻¹ (–HC=CH–), 1724.9 cm⁻¹ (s, C=O), 2855 cm⁻¹ (s, C=O), 2925.8 cm⁻¹ (s, CH), 3527.7 cm⁻¹ (s, -O-H).

¹H NMR AOHMO (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 6.42 (dd, *J* = 17.3, 1.4 Hz, 1H), 6.14 (ddd, *J* = 17.2, 10.3, 1.9 Hz, 1H), 5.85 (dd, *J* = 10.3, 1.4 Hz, 1H), 4.90 (td, *J* = 6.6, 4.1 Hz, 1H), 3.65 (d, *J* = 1.8 Hz, 4H), 2.28 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.76 – 1.49 (m, 5H), 1.41 (d, *J* = 14.0 Hz, 3H), 1.26 (d, *J* = 10.4 Hz, 19H), 0.86 (t, *J* = 6.2 Hz, 3H) ppm.

¹³C NMR AOHMO (75 MHz, CDCl₃) δ 174.42, 166.20, 131.22, 128.50, 77.16, 76.96, 76.89, 72.67, 51.59, 34.18, 33.81, 33.77, 31.98, 31.96, 30.80, 30.77, 29.67, 29.62, 29.55, 29.44, 29.41, 29.37, 29.33, 29.25, 29.19, 29.15, 29.13, 25.73, 25.65, 25.51, 25.44, 25.00, 22.78, 14.24 ppm.

MS AOHMO(M + Na⁺) gemessen 407.2755 (calc. = 384.29)

Methyl 10 – (acryloyloxy) – 9 bromooctadecanoat / Methyl 9 – (acryloyloxy) – 10 bromooctadecanoat Isomerengemisch (ABrMO)

Die Synthese von ABrMO erfolgte analog Literaturquelle [Wal, 16] unter Einsatz von 14.8 mmol Ölsäuremethylester, 2.18 mol Acrylsäure und 30 mmol NBS.

Ausbeute : 65 %, η : $2.60 \cdot 10^{-2}$ Pas ($T = 40$ °C Scherrate 0.02 s^{-1}), T_g : -81.2 °C Heizlauf (Kühl- und Heizrate 20K/min)

IR ABrMO: 726.5 cm^{-1} (C - Br), 807.2 cm^{-1} (=CH₂, Def.), 985.6 cm^{-1} (=CH₂, Def.), 1049.4 cm^{-1} (C - Br), 1182.5 cm^{-1} (C - O), 1263.2 cm^{-1} (C - O), 1404.9 cm^{-1} (C - H Def.), 1437.4 cm^{-1} (C - H. Def.), 1464.4 cm^{-1} (C - H. Def.), 1618.7 cm^{-1} (-HC=CH-), 1638.5 cm^{-1} 1726.3 cm^{-1} (s, C=O), 2856.5 cm^{-1} (s, C=O), 2927.3 cm^{-1} (s, CH).

¹H NMR ABrMO (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 6.45 (dd, $J = 17.3, 1.5$ Hz, 1H), 6.15 (dd, $J = 17.3, 10.4$ Hz, 1H), 5.87 (dd, $J = 10.4, 1.5$ Hz, 1H), 5.03 (td, $J = 6.6, 3.2$ Hz, 1H), 4.05 (td, $J = 7.1, 3.1$ Hz, 1H), 3.66 (s, 3H), 2.29 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.83 – 1.44 (m, 7H), 1.27 (d, $J = 11.2$ Hz, 19H), 0.87 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H) ppm.

¹³C NMR ABrMO (75 MHz, CDCl₃) δ 174.39, 165.70, 131.57, 128.31, 77.16, 75.27, 57.80, 57.76, 51.61, 35.17, 35.15, 34.18, 32.37, 32.33, 31.95, 29.51, 29.48, 29.47, 29.32, 29.26, 29.16, 29.13, 29.05, 28.85, 27.83, 27.77, 25.45, 25.39, 25.00, 22.79, 14.25 ppm.

ABrMO (M + Na⁺) gemessen 469.1923 (calc. 446.20,)

Methyl 10 – bromo – 9 – (methacryloyloxy) octadecanoat / Methyl 9 – bromo – 10 – (methacryloyloxy) octadecanoat Isomerengemisch (MABrMO)

Die Synthese von MABrMO erfolgte analog Literaturquelle [Wal, 16] unter dem Einsatz von 14.8 mmol Ölsäuremethylester, 1.77 mol Methacrylsäure und 30 mmol NBS.

Ausbeute : 51 %, η : $2.00 \cdot 10^{-2}$ Pas, ($T = 40$ °C, 0.02 s^{-1} Scherrate) T_g : -82.8 °C Heizlauf (Kühl- und Heizrate 20K/min)

IR MABrMO: 657.1 cm^{-1} (C - Br), 726.5 cm^{-1} (C - Br), 812.9 cm^{-1} (=CH₂, Def.), 943.2 cm^{-1} (=CH₂, Def.), 1012.6 cm^{-1} (O=C - C - O), 1159.9 cm^{-1} (C - O), 1291.6 cm^{-1} (C - O), 1437.4 cm^{-1} (C - H. Def.), 1460.1 cm^{-1} (C - H. Def.), 1638.5 cm^{-1} (-HC=CH-), 1719.3 cm^{-1} (s, C=O), 1740.5 cm^{-1} (s, C=O), 2856.5 cm^{-1} (s, C=O), 2927.3 cm^{-1} (s, CH).

¹H NMR MABrMO (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 6.16 (s, 1H), 5.65 – 5.55 (m, 1H), 4.99 (td, $J = 6.6, 3.1$ Hz, 1H), 4.06 (td, $J = 7.0, 3.0$ Hz, 1H), 3.66 (s, 3H), 2.29 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.96 (s, 3H), 1.83 – 1.47 (m, 7H), 1.27 (d, $J = 11.4$ Hz, 19H), 0.87 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H) ppm.

¹³C NMR MABrMO (75 MHz, CDCl₃) δ 174.30, 166.76, 136.07, 126.11, 77.06, 75.25, 57.75, 51.51, 35.19, 34.08, 32.24, 32.21, 31.86, 29.41, 29.38, 29.22, 29.17, 29.06, 29.03, 28.95, 28.76, 27.74, 27.69, 25.35, 25.29, 24.90, 22.69, 18.38, 14.15 ppm.

MS MABrMO (M + Na⁺) gemessen 483.2084 (calc. 460.20)

5.7.1 Synthese von Methyl 10 hydroxy – 9 – (1H – imidazol – 1 – yl) octadecanoat / Methyl 9 hydroxy – 10 – (1H – imidazol – 1 – yl) octadecanoat Isomerengemisch (IMOHMO)

In einem 250 mL Rundkolben mit Rührer wurden 40 g EMO (128 mmol, M = 312.27 g/mol, 1 Äq) zusammen mit 60 g Imidazol (480 mmol, M = 68.07 g/mol, 10 Äq) in 80 mL Dioxan vorgelegt. Die so erhaltene klare Lösung wurde auf 95 °C erhitzt und 24 h gerührt. Es fand ein Farbwechsel von farblos klar nach orange statt. Das Dioxan wurde bei 140 °C unter Normaldruck abdestilliert und der Rückstand zunächst auf RT abgekühlt.

Der Rückstand wurde 2h in 500 mL VE Wasser bei RT gerührt. Anschließend wurde die org. Phase abgetrennt und weitere fünf Mal mit 200 mL VE Wasser gewaschen. Es wurden 250 mL Ethylacetat zugegeben, die organische Phase mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Der gelb viskose Rückstand wurde mittels Kristallisation aufgereinigt. Hierfür wurden dem Rückstand 50 mL Aceton sowie 500 mL *n* – Hexan zugegeben und für 24 h bei -25 °C im Gefrierfach gelagert. Die dabei gebildeten Rohkristalle wurden abfiltriert, mit *n* – Hexan gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Die Rohkristalle wurden in 10 mL Aceton gelöst und mit 200 mL *n* – Hexan versetzt und weitere 24 h bei - 25 °C gelagert. Die dabei gebildeten Kristalle wurden abfiltriert mit *n* – Hexan gewaschen, im Luftstrom getrocknet und anschließend 24 h bei Vakuum vom Restlösemittel befreit.

Ausbeute : 30 %, T_g : -54.9 °C, T_m : 63.1 °C Heizlauf (Kühl- und Heizrate 20K/min)

IR IMOHMO: 725.1 cm⁻¹(O-H Def.), 811.5 cm⁻¹(Zwei benachbarte C – H Aromat), 887.9 cm⁻¹(Isoliertes C – H Aromat), 919.1 cm⁻¹(C = C – H), 1079.1 cm⁻¹(-C – O-), 1106 cm⁻¹(-C – O-), 1171.2 cm⁻¹((-C – O-), 1216.5 cm⁻¹(O – H), 1278.8 cm⁻¹(C-O), 1375.1 cm⁻¹(O=C – C – O), 1433.2 cm⁻¹(C – H. Def.), 1467.2 cm⁻¹(C – H. Def.), 1498.3 cm⁻¹(Aromat), 1590.4 cm⁻¹(Aromat C = C), 1736.2 cm⁻¹(C=O), 2850.8 cm⁻¹(s, C=O), 2917.3 cm⁻¹(s, CH), 3183.6 cm⁻¹(s, -O-H).

¹H NMR IMOHMO (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.53 – 7.46 (m, 1H), 7.10 – 6.96 (m, 2H), 3.87 – 3.72 (m, 2H), 3.66 (d, *J* = 1.4 Hz, 3H), 2.28 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 1.97 – 1.74 (m, 3H), 1.65 – 1.52 (m, 2H), 1.25 (s, 24H), 0.91 – 0.84 (m, 3H) ppm.

¹³C NMR IMOHMO (75 MHz, CDCl₃) δ 174.36, 137.24, 128.78, 118.51, 77.16, 73.17, 63.02, 51.58, 34.26, 34.11, 32.16, 31.94, 29.63, 29.34, 29.29, 29.15, 29.10, 29.06, 26.10, 25.86, 24.92, 22.77, 14.22 ppm.

MS IMOHMO gemessen 380.3258 (calc. = 380.3)

5.7.2 Synthese von 1 – (10 – hydroxy – 18 – methoxy – 18 oxooctadecan – 9 – yl) – 3 – (4 – vinylbenzyl) – 1H – imidazol – 3 ium iodid / 1 – (10 – hydroxy – 1 – methoxy – 1 – oxooctadecan – 9 yl) – 3 – (4 – vinylbenzyl) – 1H – imidazol – 3 ium iodid Isomeregemisch (IMOHMO.Stl)

In einen 100 mL Brauhalskolben wurden 0.5 g IMOHMO (1.31 mmol, M = 380.23 g/mol, 1 Äq) zusammen mit 10 mL Acetonitril und 324 mg 4 - Vinylbenzyl iodid (1.32 mmol, M = 243.97 g/mol, 1 Äq) vorgelegt und 24 h bei RT unter Luftatmosphäre gerührt. Nach Ablauf der Reaktion wurde das Acetonitril abdestilliert, der Rückstand mit 10 mL Diethylether versetzt und 60 min bei RT gerührt. Nach Ablauf der Rührzeit wurde die Suspension in ein Becherglas überführt, überschüssiges Lösungsmittel abdekantiert, der Rückstand erneut mit 10 mL Diethylether aufgeschlänmt und erneut das überschüssige Lösungsmittel abdekantiert. Der so erhaltene rotbraune Rückstand wurde in 15 mL Dichlormethan gelöst und in einen 50 mL Rundkolben überführt um anschließend das Lösungsmittel zu entfernen.

Ausbeute : 93 %, T_g : -60.6 °C Heizlauf (Kühl- und Heizrate 20K/min)

IR IMOHMO.Stl: 732.1 cm^{-1} (O-H Def.), 811.5 cm^{-1} (Zwei benachbarte C – H Aromat), 856.8 cm^{-1} (Isoliertes C – H Aromat), 910.6 cm^{-1} (C = C – H), 1018.2 cm^{-1} (-C – O-), 1106 cm^{-1} (-C – O-), 1152.8 cm^{-1} ((-C – O-), 1260.4 cm^{-1} (C-O), 1362.4 cm^{-1} (O=C – C – O), 1437.4 cm^{-1} (C – H. Def.), 1457.3 cm^{-1} (C – H. Def.), 1513.9 cm^{-1} (Aromat C = C), 1552.1 cm^{-1} (Aromat C = C), 1631.4 cm^{-1} (C = C -), 1733.4 cm^{-1} (C=O), 2855 cm^{-1} (s, C=O), 2924.4 cm^{-1} (s, CH), 3077.4 cm^{-1} (Aromat), 3131.2 cm^{-1} (Aromat), 3343.6 cm^{-1} (OH - Wasser).

^1H NMR IMOHMO.Stl (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 9.78 (s, 1H), 7.41 (s, 4H), 7.32 (s, 1H), 7.24 (s, 1H), 6.67 (dd, $J = 17.6, 10.9$ Hz, 1H), 5.75 (d, $J = 17.6$ Hz, 1H), 5.54 (s, 2H), 5.29 (d, $J = 10.9$ Hz, 1H), 4.29 (q, $J = 7.0$ Hz, 1H), 3.63 (s, 5H), 2.25 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 1.99 – 1.86 (m, 2H), 1.62 – 1.51 (m, 2H), 1.48 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 1.21 (s, 20H), 0.84 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H) ppm.

^{13}C NMR IMOHMO Stl (75 MHz, CDCl_3) δ 174.34, 138.86, 136.18, 135.86, 132.02, 129.44, 127.25, 122.11, 121.39, 115.53, 77.58, 77.16, 77.16, 76.74, 71.68, 67.19, 53.48, 51.58, 34.09, 34.02, 31.94, 31.60, 29.62, 29.57, 29.37, 28.96, 28.91, 28.88, 25.88, 25.67, 24.83, 22.75, 14.21 ppm.

MS IMOHMO.Stl: gemessen 496.7950 + ESI (calc. = 497.37)

5.7.3 Synthese von 1 – (10 – hydroxy – 18 – methoxy – 18 oxooctadecan – 9 – yl) – 3 – (4 – vinylbenzyl) – 1H – imidazol – 3 ium bis (trifluormethylsulfonyl) imid / 1 – (10 – hydroxy – 1 – methoxy – 1 – oxooctadecan – 9 yl) – 3 – (4 – vinylbenzyl) – 1H – imidazol – 3 ium bis (trifluormethylsulfonyl) imid Isomerengemisch (IMOHMO.StNTf₂)

In einen 100 mL Braunkolben wurden 0.5 g IMOHMO.Stl (0,8 mmol, M = 624.28 g/mol, 1 Äq) zusammen mit 2 mL Dichlormethan und 0.3 g LiNTf₂ (1 mmol M = 287.09 g/mol, 1 Äq) vorgelegt und 6 h bei RT unter Luftatmosphäre gerührt. Nach Ablauf der Reaktion wurden 10 mL Dichlormethan zugegeben, die Reaktionsmischung von der wässrigen Phase getrennt, zwei Mal mit 100 mL VE Wasser gewaschen, mittels Silbernitratlösung auf vollständiges Waschen überprüft und anschließend mit MgSO₄ getrocknet sowie vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute : 71 %, T_g : -50.6 °C (Kühl- und Heizrate 20K/min)

IR IMOHMO.StNTf₂: 740.6 cm⁻¹(O-H Def.), 790.6 cm⁻¹(Zwei benachbarte C – H Aromat), 831.3 cm⁻¹(Isoliertes C – H Aromat), 913.4 cm⁻¹(C = C – H), 1056.5 cm⁻¹(-C – O-), 1106 cm⁻¹(-C – O-), 1134.3 cm⁻¹(-SO₂-N-), 1185.3 cm⁻¹(-C – F), 1349.6 cm⁻¹(-SO₂-N-), 1458.7 cm⁻¹(C – H. Def.), 1513.9 cm⁻¹(Aromat C = C), 1552.1 cm⁻¹(Aromat C = C), 1632.9 cm⁻¹(C = C -), 1727.7 cm⁻¹(C=O), 2857.9 cm⁻¹(s, C=O), 2930.1 cm⁻¹(s, CH), 3151 cm⁻¹ (Aromat), 3530.6 cm⁻¹(OH - Wasser).

¹H NMR IMOHMO.StNTf₂(300 MHz, Chloroform-d) δ 8.95 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 7.48 – 7.41 (m, 2H), 7.36 – 7.27 (m, 3H), 7.16 (t, J = 1.9 Hz, 1H), 6.70 (dd, J = 17.6, 10.9 Hz, 1H), 5.79 (d, J = 17.6 Hz, 1H), 5.41 – 5.26 (m, 3H), 4.20 (d, J = 5.0 Hz, 1H), 3.81 (s, 1H), 3.65 (s, 4H), 2.28 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 1.98 – 1.83 (m, 3H), 1.60 (d, J = 17.7 Hz, 1H), 1.41 (s, 1H), 1.34 – 1.13 (m, 23H), 0.92 – 0.80 (m, 3H) ppm.

¹³C NMR IMOHMO.StNTf₂ (75 MHz, CDCl₃) δ 174.48, 139.20, 136.05, 135.81, 131.77, 129.07, 127.46, 122.17, 122.04, 121.57, 117.79, 115.82, 114.92, 77.36, 77.27, 76.74, 71.83, 67.23, 66.81, 53.55, 51.62, 34.04, 31.93, 31.56, 29.52, 29.33, 28.84, 28.76, 25.67, 25.52, 24.82, 22.78, 14.22 ppm.

MS IMOHMO.StNTf₂: gemessen 497.3739) + ESI (calc. = 497.37)

MS IMOHMO.StNTf₂: gemessen 279.8689) – ESI (calc. = 279.92)

5.7.4 Synthese von Methyl 10 – acetoxy – 9 (methacryloyloxy) octadecanoat / Methyl 9 – acetoxy – 10 (methacryloyloxy) octadecanoat Isomerengemisch (AcMAMO)

In einem 100 mL Rundkolben mit Rührer wurden 2 g MAOHMO (5.2 mmol, M = 398.30 g/mol, 1 Äq) vorgelegt zusammen mit 10 mg DMAP, 3 mL Triethylamin (21.5 mmol, M = 101.19 g/mol, 4.13 Äq, $\rho = 0.726 \text{ g/cm}^3$) und 15 mL Dichlormethan. Es wurden langsam 2.5 mL Essigsäureanhydrid (25.2 mmol, M = 102.09 g/mol, 5.08 Äq, $\rho = 1.08 \text{ g/cm}^3$) zugetropft und die daraus resultierende Lösung 24 h bei RT gerührt.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die organische Phase mit 20 mL Dichlormethan versetzt und drei Mal mit 50 mL VE – Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, das überschüssige Dichlormethan abdestilliert und der Rückstand mit 50 mL NaOH Lsg. (8 g pro 100 mL) versetzt und 120 min bei RT gerührt. Anschließend wurden 50 mL Dichlormethan zugegeben, die wässrige Phase abgetrennt, die org. Phase zwei Mal mit 50 mL Wasser gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Es wurde ein braungelbes Öl erhalten.

Das so erhaltene Öl wurde im nächsten Schritt mittels Flash Chromatographie aufgearbeitet. Hierfür wurde ein Gemisch aus *n* – Hexan : Ethylacetat 5:1 verwendet. Das dabei erhaltene leicht gelbe Öl stellte das Produkt dar.

Ausbeute : 13.5 %, η : $2.40 \cdot 10^{-2} \text{ Pas}$ ($T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, Scherrate 0.02s^{-1}), T_g : $-82.0 \text{ }^\circ\text{C}$ Heizlauf (Kühl- und Heizrate 20K/min)

IR AcMAMO: 726.5cm^{-1} (C – H), 812.9cm^{-1} (=CH₂, Def.), 940.3cm^{-1} (=CH, Def.), 1022.5cm^{-1} (O=C – C – O), 1162.7cm^{-1} (C-O-C, Def.), 1234.9cm^{-1} (C-O – Acetyl), 1294.4cm^{-1} (C-O-C), 1437.4cm^{-1} (C – H. Def.), 1458.7cm^{-1} (C – H. Def.), 1638.5cm^{-1} (–HC=CH–), 1719.3cm^{-1} (s, C=O), 1739.1cm^{-1} (s, C=O), 2927.3cm^{-1} (s, C=O), 2942.8cm^{-1} (s, CH).

¹H NMR AcMAMO (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 6.19 – 6.03 (m, 1H), 5.57 (p, $J = 1.6 \text{ Hz}$, 1H), 5.04 (dq, $J = 6.0, 3.3, 1.9 \text{ Hz}$, 2H), 3.66 (s, 3H), 2.29 (t, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 2.04 (s, 3H), 1.95 (t, $J = 1.2 \text{ Hz}$, 3H), 1.61 (d, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 2H), 1.55 – 1.47 (m, 4H), 1.26 (dd, $J = 7.5, 3.9 \text{ Hz}$, 22H), 0.90 – 0.84 (m, 3H) ppm.

¹³C NMR AcMAMO (75 MHz, CDCl₃) δ 174.35, 170.73, 167.04, 136.34, 125.79, 77.28, 74.00, 73.98, 51.55, 34.18, 31.95, 29.66, 29.56, 29.49, 29.37, 29.30, 25.15, 25.00, 22.77, 21.07, 18.48, 14.21 ppm.

MS AcMAMO (M+ Na⁺) gemessen 463.3042 (calc. = 440.31)

5.7.5 Synthese von Methyl 10 – (1H – imidazol – 1 – yl) – 9 – (methacryloyloxy) octadecanoat / Methyl 9 – (1H – imidazol -1 – yl) – 10 – (methacryloyloxy) octadecanoat Isomerengemisch (MAIMMO)

In einem 250 mL Rundkolben mit Rührer wurden 1.3 g IMO HMO (3.42 mmol, $M = 380.23$ g/mol, 1 Äq) vorgelegt zusammen mit 0.38 mL Triethylamin (18.63 mmol, $M = 101.19$ g/mol, 5.4 Äq), 6.75 mg Dimethylaminopyridin (DMAP) sowie 2.6 mL stab. Methacrylsäureanhydrid (14.96 mmol, $M = 154.16$ g/mol, 4.37 Äq, $\rho = 1.02$ g/cm³) und 15 mL Dichlormethan. Die so erhaltene Suspension wurde 24 h bei RT gerührt.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die organische Phase mit 100 mL Dichlormethan versetzt und drei Mal mit 200 mL VE – Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, das überschüssige Dichlormethan abdestilliert und der Rückstand mit 100 mL NaOH (8 g pro 100 mL) versetzt und 120 min bei RT gerührt. Anschließend wurden 50 mL Dichlormethan zugegeben, die wässrige Phase abgetrennt, die org. Phase zwei Mal mit 50 mL Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde 24 h bei RT unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute : 85%, $\eta : 2.10 \cdot 10^{-2}$ Pas ($T = 40$ °C, 0.02s⁻¹), $T_g : -62.8$ °C Heizlauf (Kühl- und Heizrate 20K/min)

IR MAIMMO: 811.5 cm⁻¹(Zwei benachbarte C – H Aromat), 904.9 cm⁻¹(isoliertes C – H Aromat), 943.2 cm⁻¹(C = C – H), 1074.9 cm⁻¹(-C – O-), 1158.4 cm⁻¹(-C – O-), 1226.4 cm⁻¹(O – H), 1293 cm⁻¹(C-O), 1376.5 cm⁻¹(O=C – C – O), 1438.8 cm⁻¹(C – H. Def.), 1461.5 cm⁻¹(C – H. Def.), 1495.5 cm⁻¹(Aromat), 1601.7 cm⁻¹(Aromat), 1637.1 cm⁻¹(C = C - H), 1720.7 cm⁻¹(C-O), 1737.7 cm⁻¹(C=O), 2856.5 cm⁻¹(s, C=O), 2925.8 cm⁻¹(s, CH), 3107.1 cm⁻¹(Aromat).

¹H NMR MAIMMO (300 MHz, Chloroform-d) δ 7.48 (s, 1H), 7.01 (d, $J = 36.2$ Hz, 2H), 6.11 (s, 1H), 5.61 (s, 1H), 5.21 (td, $J = 6.4, 3.9$ Hz, 1H), 4.06 (ddd, $J = 9.4, 5.8, 4.0$ Hz, 1H), 3.65 (s, 3H), 2.26 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.96 (s, 3H), 1.74 (q, $J = 6.8, 6.3$ Hz, 2H), 1.55 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.41 – 1.32 (m, 2H), 1.23 (d, $J = 9.6$ Hz, 2H), 0.86 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H) ppm.

¹³C NMR MAIMMO (75 MHz, CDCl₃) δ 174.34, 166.78, 137.45, 135.95, 129.49, 126.36, 118.28, 77.16, 74.80, 60.60, 51.61, 34.12, 32.17, 31.90, 31.53, 29.46, 29.43, 29.26, 29.08, 29.05, 29.02, 25.98, 25.40, 24.92, 22.77, 18.62, 14.23 ppm.

MS MAIMMO: gemessen 448.387(calc. = 448.33)

5.7.6 Synthese von 3 – Benzyl – 1 – (10 – (methacryloyloxy) – 1 – methoxy – 1 – oxooctadecan – 9 – yl) – 1H – imidazol – 3 – ium bromid / 3 – Benzyl – 1 – (10 – (methacryloyloxy) – 18 – methoxy – 18 oxooctadecan – 9 – yl) 1H imidazol – 3 – ium Bromid Isomerengemisch (MAIMMO.BzBr)

In einem 50 mL Rundkolben mit Rührer wurden 0.2 g MAIMMO (0.45 mmol, $M = 448.33$ g/mol, 1 Äq) zusammen mit 1 mL Toluol vorgelegt und langsam bei RT mit 0.1 mL Benzylbromid (0.842 mmol, $M = 171.04$ g/mol, 1.9 Äq, $\rho = 1.44$ g/cm³,) versetzt. Die so erhaltene gelbe Lösung wurde auf 80 °C hochgeheizt und 24 h gerührt. Nach Ablauf der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch auf RT abgekühlt und das Produkt mittels Fällung isoliert. Hierfür wurde das Reaktionsgemisch in 100 mL Diethylether gefällt und 1 h gerührt. Im Anschluss wurde das Fällungsmittel abdekantiert, der Rückstand in 2 mL Toluol gelöst und erneut in 100 mL Diethylether ausgefällt. Das dabei erhaltene Öl wurde vom Lösungsmittel befreit und 24h im Vakuum getrocknet.

Ausbeute : 92 %, T_g : -29 °C Heizlauf (Kühl- und Heizrate 20K/min)

IR MAIMMO.BrBz: 812.9 cm⁻¹(Zwei benachbarte C – H Aromat), 905.2 cm⁻¹(isoliertes C – H Aromat), 950.2 cm⁻¹(C = C – H), 1011.2 cm⁻¹(-C – O-), 1154.2 cm⁻¹(-C – O-), 1291.6 cm⁻¹(C-O), 1376.5 cm⁻¹(O=C – C – O), 1457.3 cm⁻¹(C – H. Def.), 1498.3 cm⁻¹(Aromat), 1553.6 cm⁻¹(Aromat), 1637.1 cm⁻¹(C = C - H), 1721.1 cm⁻¹(C-O), 2856.5 cm⁻¹(s, C=O), 2927.3 cm⁻¹(s, CH), 3064.6 cm⁻¹(Aromat), 3410.2 cm⁻¹(OH Wasser).

¹H NMR MAIMMO.BrBz (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 11.08 (s, 1H), 7.47 – 7.34 (m, 5H), 7.29 (s, 1H), 7.21 (s, 1H), 6.03 (s, 1H), 5.78 – 5.45 (m, 3H), 5.29 (dd, $J = 8.6, 4.8$ Hz, 1H), 4.93 (dt, $J = 10.6, 5.4$ Hz, 1H), 3.64 (s, 3H), 2.26 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.82 (d, $J = 16.8$ Hz, 6H), 1.74 – 1.63 (m, 1H), 1.54 (q, $J = 6.5$ Hz, 2H), 1.22 (d, $J = 7.8$ Hz, 22H), 0.85 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H) ppm.

¹³C NMR MAIMMO.BzBr (75 MHz, CDCl₃) δ 174.36, 166.24, 138.49, 135.23, 129.68, 129.61, 128.96, 127.10, 121.87, 120.31, 77.16, 73.55, 64.27, 53.58, 51.58, 34.06, 31.86, 31.78, 31.30, 29.40, 29.25, 29.22, 28.93, 28.89, 25.59, 25.14, 24.86, 22.74, 18.55, 14.20 ppm.

MS MAIMMO.BzBr: gemessen 539.3859 +ESI calc. = 539.38

5.7.7 Synthese von 3 – Benzyl – 1 – (10 – (methacryloyloxy) – 1 – methoxy – 1 – oxooctadecan – 9 – yl) – 1H – imidazol – 3 – ium bis (trifluormethylsulfonyl) imid / 3 – Benzyl – 1 – (10 – (methacryloyloxy) – 18 – methoxy – 18 oxooctadecan – 9 – yl) 1H imidazol – 3 – ium bis (trifluormethylsulfonyl) imid Isomerengemisch (MAIMMO.BzNTf₂)

In einem 50 mL Rundkolben mit Rührer wurden 0.5 g MAIMMO.BzBr (0.81 mmol, M = 596.25 g/mol, 1 Äq) in 4 mL Dichlormethan gelöst und mit 0.25 g Lithium bis trifluormethylsulfonylimid (LithiumNTf₂) (0.88 mmol, M = 287.9 g/mol, 1.05 Äq) gelöst in 3 mL Wasser versetzt und bei RT 24 h lang gerührt. Nach Ablauf der Reaktion wurden 10 mL Dichlormethan zugegeben, die org. Phase abgetrennt, drei Mal mit 25 mL Wasser gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Das Dichlormethan wurde abdestilliert und der Rückstand 24h im Vakuum bei RT getrocknet.

Ausbeute : 71 %, T_g : -43 °C Heizlauf (Kühl- und Heizrate 20K/min)

IR MAIMMO.BzNTf₂: 951.7 cm⁻¹(C = C – H), 1056.5 cm⁻¹(-C – O-), 1134.3 cm⁻¹(-SO₂-N-), 1185.3 cm⁻¹(-C – F), 1349.5 cm⁻¹(-SO₂-N-), 14578.7 cm⁻¹(C – H. Def.), 1555 cm⁻¹(Aromat), 1637.1 cm⁻¹(C = C - H), 1724.9 cm⁻¹(C-O), 2862.1 cm⁻¹(s, C=O), 2931.5 cm⁻¹(s, CH), 3080.2 cm⁻¹(Aromat), 3149.6 cm⁻¹(Aromat).

¹H NMR MAIMMO.BzNTf₂(300 MHz, Chloroform-d) δ 9.15 (s, 1H), 7.37 (dd, J = 25.4, 6.2 Hz, 6H), 7.21 (s, 1H), 6.20 – 4.93 (m, 5H), 4.59 (dt, J = 10.1, 5.2 Hz, 1H), 3.65 (s, 3H), 2.28 (td, J = 7.5, 2.3 Hz, 2H), 1.95 – 1.71 (m, 4H), 1.64 – 1.45 (m, 4H), 1.24 (d, J = 10.2 Hz, 22H), 0.90 – 0.82 (m, 3H) ppm.

¹³C NMR MAIMMO.BzNTf₂(75 MHz, CDCl₃) δ 174.42, 166.21, 136.93, 135.18, 132.59, 129.94, 129.78, 128.78, 127.15, 122.32, 120.87, 77.36, 77.16, 73.40, 64.70, 53.90, 51.59, 34.06, 31.87, 31.60, 31.20, 29.33, 29.23, 28.84, 28.76, 25.36, 24.92, 24.86, 22.76, 18.43, 14.21 ppm.

MS MAIMMO.BzNTf₂: gemessen 539.3859 + ESI (calc. = 539.38)

MS MAIMMO.BzNTf₂: gemessen 279.8689 – ESI calc. = 279.92

5.8 Synthesevorschrift der Alkydharze

5.8.1 Synthesevorschrift AR

In einem 1 L Vierhalskolben mit KPG – Rührer, Rückflusskühler, Gaseinleitungsrohr, Schlifftthermometer und Wasserabscheider wurden 263.2 g raffiniertes Sojabohnenöl (0.9 Äq., 0.3 mol) zusammen mit 57.3 g Pentaerythritol (1.68 Äq., 0.3 mol) und 0.1 g Faskat 4350 vorgelegt und unter Stickstoffstrom auf 240 °C langsam hochgeheizt (ca. 2 h) Die Temperatur wurde 2 h gehalten und anschließend auf 180 °C abgekühlt. Nachdem die 180 °C erreicht wurden, wurden 101.7 g Phthalsäureanhydrid (1.37 Äq., 0.687 mol) zusammen mit 1.74 g Fumarsäure (0.03 Äq., 0.015 mol) zugegeben. Der Wasserabscheider wurde mit Xylol vollständig befüllt. In das Reaktionsgemisch wurden 17 g Xylol gegeben. Das so erhaltene Gemisch wurde langsam unter starkem Stickstoffstrom auf 240 °C geheizt und unter kräftigem Xylol – Rückfluss gehalten (um das Reaktionsgemisch auf 240 °C hochzuheizen, ggf. etwas Xylol über den Wasserabscheider entfernen). Die Temperatur wurde 5 h gehalten, dann auf 120 °C abgekühlt und danach mit 159.1 g Testbenzin K30 versetzt und anschließend unter starkem Rühren auf RT abgekühlt.

Ausbeute: 82 %, OHZ: 67.97 , IZ: 57.63, SZ: 2.43, M_n : $2.4 \cdot 10^3$ g/mol, PDI: 18.5

IR AR: 706.7 cm^{-1} (O-H Def.), 740.7 cm^{-1} (O-H Def.), 987.1 cm^{-1} (=CH, Def.), 1070.6 cm^{-1} (O=C – C – O), 1120.2 cm^{-1} (C=C-H), 1259 cm^{-1} (C- O -C), 1385 cm^{-1} (Doppelbande: O=C – C – O), 1465.8 cm^{-1} (C – H. Def.), 1580.5 cm^{-1} (–HC=CH–), 1732 cm^{-1} (s, C=O), 2853.6 cm^{-1} (s, C=O), 2923 cm^{-1} (s, CH), 3010 cm^{-1} (Aromat), 3516.4 cm^{-1} (s, -O-H).

$^1\text{H NMR AR (300 MHz, Chloroform-}d$) δ 7.58 (d, $J = 58.7$ Hz, 4H), 5.33 (s, 4H), 4.39 (s, 4H), 4.16 (dd, $J = 19.3, 13.3$ Hz, 2H), 3.75 – 3.41 (m, 1H), 2.76 (s, 1H), 2.43 – 2.21 (m, 3H), 2.04 (d, $J = 5.2$ Hz, 4H), 1.58 (s, 3H), 1.25 (s, 24H), 0.88 (s, 5H) ppm.

$^{13}\text{C NMR AR (75 MHz, CDCl}_3$) δ 173.41, 171.20, 167.73, 131.82, 131.58, 130.23, 130.02, 128.08, 127.93, 77.16, 64.24, 62.33, 60.44, 34.08, 31.97, 31.56, 29.76, 29.72, 29.39, 29.17, 25.67, 24.88, 22.74, 22.63, 21.08, 14.24, 14.18, 14.14 ppm.

5.8.2 Synthesevorschrift EAR

In einem 1000 mL Vierhalskolben mit Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 50 g AR vorgelegt (SZ = 2.43, IZ = 57.63) zusammen mit 10.6 mL Ameisensäure (2.5 Äq, bezogen auf den Anteil der Doppelbindungen im Harz) und auf 0 °C gekühlt. Es wurden 16 mL Wasserstoffperoxid (50 %, 5 Äq, 281 mmol) langsam zugetropft. Die hochviskose, sich trübende Lösung wurde langsam auf RT aufgewärmt und anschließend 6 h bei RT gerührt.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die überschüssige Ameisensäure mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert.

Es wurden 300 mL Ethylacetat zugegeben und die wässrige Phase mittels Extraktion abgetrennt. Es wurde zwei Mal mit 100 mL VE Wasser gewaschen, anschließend mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt.

Ausbeute: 91 %

IN: 0, EEW: 335.7, T_g: -36.6 °C, T_m: 27.3 °C, M_n: 4.7 • 10³ g/mol, PDI: 133

IR EAR: 706.7 cm⁻¹ (O-H Def.), 743.5 cm⁻¹ (O-H Def.), 1069.2 cm⁻¹ (O=C – C – O), 1120.2 cm⁻¹ (C – O -), 1260.4 cm⁻¹ (C- O -C), 1387.9 cm⁻¹ (Doppelbande: O=C – C – O), 1464.3 cm⁻¹ (C – H. Def.), 1580.5 cm⁻¹ (-HC=CH- Aromat), 1726.3 cm⁻¹ (s, C=O), 2855 cm⁻¹ (s, C=O), 2924.4 cm⁻¹ (s, CH), 3456.9 cm⁻¹ (s, -O-H).

¹H NMR EAR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.59 (d, *J* = 47.8 Hz, 4H), 4.39 (d, *J* = 20.2 Hz, 4H), 4.29 – 4.05 (m, 3H), 3.69 – 3.38 (m, 1H), 3.16 – 2.82 (m, 4H), 2.45 – 2.13 (m, 5H), 1.74 (s, 2H), 1.48 (s, 11H), 1.28 (d, *J* = 20.6 Hz, 23H), 0.87 (t, *J* = 6.1 Hz, 5H) ppm.

¹³C NMR EAR (75 MHz, CDCl₃) δ 173.83, 173.44, 171.29, 167.16, 131.64, 129.23, 77.16, 63.90, 62.22, 60.51, 56.85, 54.45, 54.32, 34.13, 32.02, 31.95, 31.76, 29.76, 29.46, 29.32, 29.12, 27.96, 27.90, 27.29, 27.00, 26.70, 26.57, 26.35, 26.24, 24.88, 22.77, 22.67, 21.16, 14.30, 14.24, 14.11 ppm.

5.8.3 Synthesevorschrift AROHA

In einem 250 mL Rundkolben mit Rückflusskühler, Thermometer, Rührer und Tropftrichter wurden 5 g EAR in 20 mL Toluol vorgelegt und unter kräftigem Rühren bei 50 °C gelöst. Es wurden 10 mg DABCO und 10 mg Hydrochinon zugegeben und weitere 10 min gerührt. Anschließend wurde langsam (30 min) 2 ml stabilisierte Acrylsäure zugetropft. Die so erhaltene, orang - gelbe Lösung wurde eine weitere Stunde bei 50 °C gerührt und anschließend auf 85 °C hochgeheizt. Die so erhaltene Suspension wurde 30 h bei dieser Temperatur gehalten. Dabei fand ein Farbwechsel von gelblich orange nach rot orange statt.

Die orange farbene Lösung wurde 200 mL *n* - Hexan langsam unter starkem Rühren zugetropft. Nach der vollständigen Zugabe wurde das überstehende *n* - Hexan abdekantiert, der Rückstand in 20 mL Aceton gelöst und erneut in der zehnfachen Menge *n* - Hexan ausgefällt. Das überstehende *n* - Hexan wurde abdekantiert, der Rückstand mittels flüssigem Stickstoff eingefroren und in einen tarierten 50 mL Rundkolben zügig überführt. Das Harz wurde vorsichtig unter Vakuum bei RT 24h getrocknet.

Ausbeute: 50 %, T_g : -18.5 °C, M_n : $4.8 \cdot 10^3$ g/mol, PDI: 57.5, IZ: 8.8

IR AROHA: 706.7 cm^{-1} (O-H Def.), 742.1 cm^{-1} (O-H Def.), 985.7 cm^{-1} (=CH, Def.), 1069.2 cm^{-1} (O=C - C - O), 1121.6 cm^{-1} (C - O), 1188.2 cm^{-1} (C - O), 1261.8 cm^{-1} (C- O -C), 1406.3 cm^{-1} (O-H, Def.), 1465.8 cm^{-1} (C - H. Def.), 1581.9 cm^{-1} (-HC=CH-), 1637.1 cm^{-1} (-HC=CH-), 1723.5 cm^{-1} (s, C=O), 2856.5 cm^{-1} (s, C=O), 2927.3 cm^{-1} (s, CH), 3475.3 cm^{-1} (s, -O-H).

^1H NMR AROHA (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.60 (d, $J = 52.0$ Hz, 4H), 6.56 - 6.34 (m, 1H), 6.13 (dd, $J = 16.5, 10.7$ Hz, 1H), 5.89 (dd, $J = 28.0, 10.1$ Hz, 1H), 5.34 (d, $J = 24.4$ Hz, 1H), 4.90 (s, 0H), 4.42 (s, 3H), 4.15 (dd, $J = 18.7, 11.8$ Hz, 4H), 3.84 - 3.27 (m, 3H), 2.73 (s, 1H), 2.29 (s, 3H), 1.73 - 1.06 (m, 29H), 0.87 (s, 4H) ppm.

^{13}C NMR AROHA (75 MHz, CDCl_3) δ 174.87, 173.88, 173.45, 171.34, 169.93, 167.21, 166.77, 165.65, 160.55, 131.81, 131.34, 131.31, 129.43, 128.53, 128.30, 128.04, 80.56, 77.16, 75.62, 63.83, 62.40, 60.51, 59.96, 35.93, 34.09, 33.33, 31.90, 29.77, 29.72, 29.35, 26.18, 25.89, 25.68, 25.33, 24.84, 22.76, 22.53, 21.13, 14.26, 14.14, 14.07 ppm.

5.8.4 Synthesevorschrift AROHMA

In einem 250 mL Rundkolben mit Rückflusskühler, Thermometer, Rührer und Tropftrichter wurden 5 g EAR in 20 mL Toluol vorgelegt und unter kräftigem Rühren bei 50 °C gelöst. Es wurden 10 mg DABCO und 10 mg Hydrochinon zugegeben und weitere 10 min gerührt. Anschließend wurde langsam (etwa 30 min) 2 ml stabilisierte Methacrylsäure zugetropft. Die so erhaltene, orange gelbe Lösung wurde eine weitere Stunde bei 50 °C gerührt und anschließend auf 85 °C hochgeheizt. Die so erhaltene Suspension wurde 36 h bei dieser Temperatur gehalten. Dabei fand ein Farbwechsel von gelblich orange nach rot orange statt. Nach 24 h wurden erneut 2 mL stabilisierte Methacrylsäure zugegeben und weiter gerührt. Hierfür musste die Temperatur auf 50 °C zuvor gekühlt werden.

Die orange farbene Lösung wurde in 200 mL Menge *n* – Hexan langsam unter starkem Rühren zugetropft. Das funktionalisierte Polyalkyldharz fiel dabei aus. Nach der vollständigen Zugabe wurde das überstehende *n* – Hexan abdekantiert, der Rückstand in 20 mL Aceton gelöst und erneut in der zehnfachen Menge *n* – Hexan ausgefällt. Das überstehende *n* – Hexan wurde abdekantiert, der Rückstand mittels flüssigem Stickstoff eingefroren und in einen tarierten 50 mL Rundkolben zügig überführt. Das Harz wurde vorsichtig unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 57 %, T_g : -0.3 °C Heizlauf, (Kühl- und Heizrate 20K/min) M_n : $3.9 \cdot 10^3$ g/mol, PDI: 28.3, IZ: 18.8

IR AROHMA: 706.7 cm^{-1} (O-H Def.), 744.9 cm^{-1} (O-H Def.), 1069.2 cm^{-1} (O=C – C – O), 1120.2 cm^{-1} (C – O), 1261.8 cm^{-1} (C- O -C), 1464.3 cm^{-1} (C – H. Def.), 1600.3 cm^{-1} (Aromat –HC=CH–), 1638.5 cm^{-1} (–HC=CH–), 1720.7 cm^{-1} (s, C=O), 2856.5 cm^{-1} (s, C=O), 2927.3 cm^{-1} (s, CH), 3441.3 cm^{-1} (s, -O-H).

^1H NMR AROHMA (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.60 (d, $J = 50.2$ Hz, 4H), 6.29 – 5.95 (m, 1H), 5.57 (s, 1H), 4.37 (s, 3H), 4.29 – 3.90 (m, 4H), 3.82 – 3.29 (m, 3H), 2.29 (s, 3H), 1.99 (d, $J = 27.2$ Hz, 3H), 1.49 (d, $J = 59.8$ Hz, 9H), 1.25 (s, 20H), 0.87 (s, 4H) ppm.

^{13}C NMR AROHMA (75 MHz, CDCl_3) δ 173.42, 167.38, 131.67, 129.22, 77.36, 77.16, 62.32, 57.38, 57.18, 57.10, 54.49, 54.35, 34.15, 32.05, 31.98, 31.79, 29.83, 29.79, 29.66, 29.49, 29.42, 29.34, 29.14, 27.99, 27.92, 27.31, 26.73, 26.59, 26.26, 24.91, 22.79, 22.70, 14.26, 14.13 ppm.

5.8.5 Synthesevorschrift ARBrA

In einem 250 mL Vierhalskolben mit Olive mit Schraubverschluss, Gaseinleitungsrohr und Rührer wurden 20 g AR (IZ = 57.4, n = 27 mmol (DB)) vorgelegt und mit 54 mL stab. Acrylsäure (n = 0.786 mol) versetzt und gerührt, bis das Harz vollständig gelöst war. Die Apparatur wurde mit Argon geflutet und anschließend wurden, unter Argongegenstrom, 12.06 g (n = 0.067 mol) N - Bromosuccinimid zugegeben. Die Suspension wurde 15 min gerührt, der Kolben anschließend mit Aluminiumfolie abgedeckt und 7 Tage bei RT gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Suspension in einem Becherglas mit 100 ml Diethylether und 100 mL VE. Wasser gequenchet.

Die Etherphase wurde abgetrennt, zwei Mal mit Kaliumiodid - Lösung (10 g / 200 mL Wasser) gewaschen. Anschließend wurde die org. Phase zwei Mal mit je 100 mL Natriumthiosulfatlösung (10 g / 200 mL) gewaschen (die braun/schwarze Lösung entfärbt nahezu vollständig, Wechsel von braun/schwarz über gelb zu farblos, milchig). Zur Neutralisation der überschüssigen Acrylsäure wurde im Anschluss mehrfach mit NaOH - Lösung (10 g / 100 mL) gewaschen (Farbwechsel von braun/violett über rot/braun zu gelb/milchig), bis die org. Lösung nicht mehr sauer war. Die org. Phase wurde abgetrennt, mit Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert (milchig trübe Suspension) und die Restlösemittelmenge am Rotationsverdampfer eingengt und 12 h im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 78 %, T_g : -3.1 °C, IN: 37.7 Heizlauf (Kühl- und Heizrate 20K/min)

IR ARBrA: 742.8 cm^{-1} (O-H Def.), 807.2 cm^{-1} (=CH₂, Def.), 836.6 cm^{-1} (=CH₂, Def.), 984.3 cm^{-1} (=CH, Def.), 1069.2 cm^{-1} (O=C - C - O), 1121.6 cm^{-1} (C=C-H), 1181.1 cm^{-1} (C - O), 1261.8 cm^{-1} (C- O -C), 1447.3 cm^{-1} (C - H. Def.), 1536.5 cm^{-1} (-HC=CH-), 1638.5 cm^{-1} (-HC=CH-), 1721.1 cm^{-1} (s, C=O), 28555 cm^{-1} (s, C=O), 2930.1 cm^{-1} (s, CH), 3448.4 cm^{-1} (s, -O-H).

¹H NMR ARBrA (300 MHz, Chloroform-d) δ 7.60 (d, J = 54.6 Hz, 4H), 6.45 (d, J = 17.3 Hz, 1H), 6.14 (dd, J = 14.3, 6.7 Hz, 1H), 5.88 (d, J = 10.3 Hz, 1H), 5.04 (s, 1H), 4.63 – 4.28 (m, 4H), 4.27 – 3.91 (m, 4H), 3.60 (d, J = 28.5 Hz, 1H), 2.19 (d, J = 50.9 Hz, 4H), 1.76 (s, 3H), 1.56 (d, J = 7.6 Hz, 4H), 1.25 (s, 22H), 0.87 (s, 5H) ppm.

¹³C NMR ARBrA (75 MHz, CDCl₃) δ 175.05, 165.71, 165.54, 148.95, 131.91, 131.62, 131.41, 128.31, 128.06, 77.16, 75.35, 75.26, 34.13, 32.06, 31.95, 29.84, 29.50, 29.17, 25.46, 25.02, 24.96, 24.82, 22.79, 22.55, 14.27 ppm.

5.9 Polymerisation von funktionalisierten Ölsäuremethylestern mit AIBN

5.9.1 Polymerisation von Methyl 9 – hydroxy – 10 (acryloyloxy) octadecanoat / Methyl 10 – hydroxy – 9 (acryloyloxy) octadecanoat Isomerengemisch

In einem 50 mL Rundkolben mit Rührer und Olive mit Hahn wurden 0.85 g AOHMO Isomerengemisch ($2.21 \cdot 10^{-3}$ mol, 1Äq) gegeben und mit 2.5 mL getrocknetem Toluol versetzt. Es wurden 3.8 mg AIBN ($2.3 \cdot 10^{-5}$ mol, 0.01 Äq) unter Argongegenstrom zugegeben und die so erhaltene Lösung auf 75 °C erhitzt und 16 h gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die viskose Lösung in eine zehnfache Menge eisgekühltem Methanol (25 mL) getropft und das ausgefallene Polymer isoliert. Dieses fiel als klare, hochviskose Masse an, welche sich am Becherglasboden absetzte. Die flüssige Phase wurde vorsichtig abdekantiert, der Rückstand in 2 mL Toluol gelöst und anschließend erneut in 20 mL Methanol getropft. Die so erhaltene Suspension wurde 30 min bei RT gerührt, anschließend wurde die flüssige Phase abdekantiert, der Rückstand mit flüssigem Stickstoff eingefroren und in einen 10 mL Rundkolben überführt. Das dabei isolierte Material wurde zunächst am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit (Methanol, 40 °C, 337 mbar) und anschließend 24h im Vakuum bei RT getrocknet.

Ausbeute: 15 %, T_g : -45.7 °C (Kühl- und Heizrate 20K/min), M_n : $36 \cdot 10^3$ g/mol, PDI: 1.9

IR AOHMOP: 723.7 cm^{-1} (O-H Def.), 1072.1 cm^{-1} (O=C – C – O), 1165.5 cm^{-1} (C – O), 1250.5 cm^{-1} (C- O -C), 1437.4 cm^{-1} (C – H. Def.), 1460.1 cm^{-1} (C – H. Def.), 1734.8 cm^{-1} (s, C=O), 2855 cm^{-1} (s, C=O), 2925.8 cm^{-1} (s, CH), 3489.5 cm^{-1} (s, -O-H).

^1H NMR AOHMOP (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 4.69 (s, 1H), 3.65 (s, 3H), 3.48 (s, 1H), 2.29 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 1.60 (s, 5H), 1.27 (s, 21H), 0.88 (t, $J = 6.0$ Hz, 3H) ppm.

^{13}C NMR AOHMOP (75 MHz, CDCl_3) δ 174.21, 77.27, 51.53, 34.22, 32.13, 29.81, 29.63, 29.45, 29.34, 25.13, 22.87, 14.27 ppm.

5.9.2 Polymerisation von Methyl 9 – hydroxy – 10 (methacryloyloxy) octadecanoat / Methyl 10 – hydroxy – 9 (methacryloyloxy) octadecanoat Isomerengemisch

In einem 50 mL Rundkolben mit Rührer und Olive mit Hahn wurden 0.9 g MAOHMO Isomerengemisch ($2.3 \cdot 10^{-3}$ mol, 1Äq) gegeben mit 2.5 mL getrocknetem Toluol versetzt. Es wurden 3.8 mg AIBN ($2.3 \cdot 10^{-5}$ mol, 0.01 Äq) unter Argongegenstrom zugegeben und die so erhaltene Lösung auf 75 °C erhitzt und 16 h gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die viskose Lösung in die zehnfache Menge eisgekühltem Methanol (25 mL) getropft und das dabei synthetisierte Polymer isoliert. Dieses fiel als klare, hochviskose Masse an, welche sich am Becherglasboden absetzt. Die flüssige Phase wurde vorsichtig abdekantiert, der Rückstand in 2 mL Toluol gelöst und anschließend erneut in 20 mL Methanol getropft. Die so erhaltene Suspension wurde 30 min bei RT gerührt, anschließend wurde die flüssige Phase abdekantiert, der Rückstand mit flüssigem Stickstoff eingefroren und in einen 10 mL Rundkolben überführt. Das dabei isolierte Material wurde zunächst am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit (Methanol, 40 °C, 337 mbar) und anschließend 24h im Vakuum bei RT getrocknet.

Ausbeute: 18.3 %, T_g : -31 °C Heizlauf (Kühl- und Heizrate 20K/min), M_n : $188 \cdot 10^3$ g/mol, PDI: 2.9

IR MAOHMOP: 723.7cm^{-1} (O-H Def.), 1169.8cm^{-1} (C-O-C, Def.), 1368.1cm^{-1} (C-O), 1438.8cm^{-1} (C – H. Def.), 1464.3cm^{-1} (C – H. Def.), 1720.7cm^{-1} (s, C=O), 2855cm^{-1} (s, C=O), 2925.8cm^{-1} (s, CH), 3513.6cm^{-1} (s, -O-H).

^1H NMR MAOHMOP (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 4.51 (s, 1H), 3.66 (s, 3H), 2.30 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 1.44 (d, $J = 100.2$ Hz, 27H), 0.89 (s, 4H) ppm.

^{13}C NMR MAOHMOP (75 MHz, CDCl_3) δ 174.74, 174.72, 77.70, 51.99, 34.64, 32.53, 30.28, 29.98, 29.82, 29.78, 25.53, 23.29, 14.72 ppm.

5.9.3 Polymerisation von Methyl 10 – (acryloyloxy) – 9 bromooctadecanoat / Methyl 9 – (acryloyloxy) – 10 bromooctadecanoat Isomerengemisch

In einem 50 mL Rundkolben mit Rührer, Olive mit Hahn wurden 693 mg ABrMO sowie 7 mg AIBN (1wt %) gegeben und mit Hilfe von Einfrier- und Auftautechnik unter Schutzgasatmosphäre vom im Monomer gelöstem Sauerstoff befreit. Nachdem keine Bläschenbildung mehr beobachtet werden konnte, wurde der Kolben mit Argon geflutet, der Kolben auf 85 °C Ölbadtemperatur aufgeheizt und 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde der Kolben abgekühlt und das hochviskose Material in 1 mL Aceton gelöst. Die so erhaltene gelbe Lösung wurde in 100 mL kalten Methanol getropft, wobei sich ein gelb viskoser Rückstand am Becherglasboden absetzte. Der Flüssigkeitsüberstand wurde abdekantiert, der Rückstand mit 1 mL Aceton erneut gelöst und ein weiteres Mal in 100 mL kaltes Methanol getropft. Der Prozess wurde insgesamt drei Mal wiederholt, um das Polymer vom überschüssigem Monomer zu befreien. Nachdem die Aufreinigung abgeschlossen war, wurde der Rückstand mit flüssigem Stickstoff eingefroren in einen 25 mL Rundkolben überführt und 24 h unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 19%, T_g : -53 °C Heizlauf (Kühl- und Heizrate 20K/min), M_n : $23 \cdot 10^3$ g/mol, PDI: 2.9

IR ABrMOP: 723.7 cm^{-1} (C - Br), 1158.4 cm^{-1} (C - O), 1246.2 cm^{-1} (C - O), 1436 cm^{-1} (C - H. Def.), 1461.5 cm^{-1} (C - H. Def.), 1733.4 cm^{-1} (s, C=O), 2855 cm^{-1} (s, C=O), 2925.5 cm^{-1} (s, CH).

^1H NMR ABrMOP (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 4.89 (s, 1H), 4.05 (s, 1H), 3.65 (s, 3H), 2.31 (d, $J = 7.4$ Hz, 3H), 1.87 – 1.16 (m, 27H), 0.88 (t, $J = 6.1$ Hz, 3H) ppm.

^{13}C NMR ABrMOP (75 MHz, CDCl_3) δ 174.19, 77.27, 51.55, 34.22, 32.14, 29.65, 29.41, 27.86, 25.15, 22.89, 14.32 ppm.

5.9.4 Polymerisation von Methyl 10 – (methacryloyloxy) – 9 bromooctadecanoat / Methyl 9 – (methacryloyloxy) – 10 bromooctadecanoat Isomeregemisch

In einem 50 mL Rundkolben mit Rührer, Olive mit Hahn wurden 719 mg MABrMO sowie 7.1 mg AIBN (1wt %) gegeben und mit Hilfe von Einfrier- und Auftautechnik unter Schutzgasatmosphäre vom im Monomer gelöstem Sauerstoff befreit. Nachdem keine Bläschenbildung mehr beobachtet werden konnte, wurde der Kolben mit Argon geflutet, der Kolben auf 90 °C Ölbadtemperatur aufgeheizt und 18 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde der Kolben abgekühlt und das hochviskose Material in 2 mL Aceton gelöst. Die so erhaltene gelbe Lösung wurde in 100 mL kaltes Methanol getropft, wobei sich ein gelb viskoser Rückstand am Becherglasboden absetzte. Der Flüssigkeitsüberstand wurde abdekantiert, der Rückstand in 2 mL Aceton erneut gelöst und ein weiteres Mal in 100 mL kaltes Methanol getropft. Der Prozess wurde insgesamt drei Mal wiederholt, um das Polymer vom überschüssigem Monomer zu befreien. Nachdem die Aufreinigung abgeschlossen war, wurde der Rückstand mit flüssigem Stickstoff eingefroren in einen 25 mL Rundkolben überführt und 24 h unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 34.9 %, T_g : -49.7 °C (Kühl- und Heizrate 20K/min), M_n : $49 \cdot 10^3$ g/mol, PDI: 2.7

IR MABrMOP: 725.1 cm^{-1} (C – Br), 1169.8 cm^{-1} (C – O), 1436 cm^{-1} (C – H. Def.), 1464.3 cm^{-1} (C – H. Def.), 1732 cm^{-1} (s, C=O), 2855 cm^{-1} (s, C=O), 2925.8 cm^{-1} (s, CH).

^1H NMR MABrMO (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 4.50 (s, 1H), 4.08 (s, 1H), 3.66 (s, 3H), 2.30 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 2.03 – 1.57 (m, 6H), 1.29 (s, 24H), 0.90 (d, $J = 4.7$ Hz, 5H) ppm.

^{13}C NMR MABrMO (75 MHz, CDCl_3) δ 174.16, 77.16, 51.55, 34.21, 32.08, 29.76, 29.49, 29.30, 25.14, 22.88, 14.35 ppm.

5.9.5 Polymerisation von Laurylacrylat

In einem 100 mL Rundkolben mit Rührer und Olive mit Hahn wurden 4.81 g Laurylacrylat (0.02 mol, 1 Äq) mit 20 mL getrocknetem Toluol versetzt. In die so erhaltene Lösung wurden unter Argongegenstrom 34.5 mg AIBN ($2.1 \cdot 10^{-4}$ mol, 0.01 Äq) zugegeben. Im Anschluss wurde die klare Lösung auf 75 ° C (Ölbadtemperatur) hochgeheizt und 16 h unter Argonatmosphäre gerührt.

Nach Abschluss der Reaktion wurde die viskose Lösung in die zehnfache Menge Methanol (200 mL) getropft und das dabei synthetisierte Polymer isoliert. Dieses fiel als klare, hochviskose Masse an, welche sich am Becherglasboden absetzte. Die flüssige Phase wurde vorsichtig abdekantiert, der Rückstand in 10 mL Toluol gelöst und anschließend erneut in 200 mL Methanol getropft. Die so erhaltene Suspension wurde 30 min bei RT gerührt, anschließend die flüssige Phase abdekantiert, der Rückstand mit flüssigem Stickstoff eingefroren und in einen 50 mL Rundkolben überführt. Das dabei isolierte Material wurde zunächst am Rotationsverdampfer vom restlichen Lösungsmittel befreit (Methanol, 40 °C, 337 mbar) und anschließend 24h im Vakuum bei RT getrocknet.

Ausbeute: 78.5 % , M_n : $24 \cdot 10^3$ g/mol, PDI: 3.8

IR LAP: 723.7 cm^{-1} (O-H Def.), 1161.3 cm^{-1} (C - O), 1254.7 cm^{-1} (C- O -C), 1465.8 cm^{-1} (C – H. Def.), 1733.4 cm^{-1} (s, C=O), 2852.2 cm^{-1} (s, C=O), 2921.6 cm^{-1} (s, CH).

^1H NMR LAP (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 3.98 (s, 2H), 2.24 (s, 1H), 1.58 (s, 3H), 1.26 (s, 18H), 0.95 – 0.78 (m, 3H) ppm.

^{13}C NMR LAP (75 MHz, CDCl_3) δ 174.78, 174.42, 129.16, 128.35, 77.27, 64.85, 64.76, 41.66, 32.11, 29.90, 29.57, 28.75, 26.06, 22.86, 14.27 ppm.

5.9.6 Polymerisation von Laurylmethacrylat

In einem 100 mL Rundkolben mit Rührer und Olive mit Hahn wurden 5.08 g Laurylmethacrylat (0.02 mol, 1 Äq) mit 20 mL getrocknetem Toluol versetzt. In die so erhaltene Lösung wurden unter Argongegenstrom 34.5 mg AIBN ($2.1 \cdot 10^{-4}$ mol, 0.01 Äq) gegeben. Im Anschluss wurde die klare Lösung auf 75 ° C (Ölbadtemperatur) hochgeheizt und 16 h unter Argonatmosphäre gerührt.

Nach Abschluss der Reaktion wurde die viskose Lösung in die zehnfache Menge Methanol (200 mL) getropft und das dabei synthetisierte Polymer isoliert. Dieses fiel als klare, hochviskose Masse an, welche sich am Becherglasboden absetzte. Die flüssige Phase wurde vorsichtig abdekantiert, der Rückstand in 10 mL Toluol gelöst und anschließend erneut in 200 mL Methanol getropft. Die so erhaltene Suspension wurde 30 min bei RT gerührt, anschließend die flüssige Phase abdekantiert, der Rückstand wurde mit flüssigem Stickstoff eingefroren und in einen 50 mL Rundkolben überführt. Das dabei isolierte Material wurde zunächst am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit (Methanol, 40 °C, 337 mbar) und anschließend 24h im Vakuum bei RT getrocknet.

Ausbeute: 81.6 %, T_g : -47 °C (Kühl- und Heizrate 20K/min), M_n : $33 \cdot 10^3$, PDI: 2.9

IR LMAP: 725.1 cm^{-1} (C-H Def.), 968.7 cm^{-1} (O=C – C – O), 1148.5 cm^{-1} (C-O-C, Def.), 1240.6 cm^{-1} (C-O-C), 1467.2 cm^{-1} (C – H. Def.), 1729.2 cm^{-1} (s, C=O), 2853.6 cm^{-1} (s, C=O), 2921.6 cm^{-1} (s, CH).

^1H NMR LMAP (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 3.92 (s, 2H), 1.85 (d, $J = 22.6$ Hz, 1H), 1.61 (s, 2H), 1.27 (s, 19H), 1.02 (s, 1H), 0.89 (t, $J = 6.4$ Hz, 4H) ppm.

^{13}C NMR LMAP (75 MHz, CDCl_3) δ 177.63, 177.57, 176.92, 129.16, 128.35, 77.16, 65.12, 44.90, 32.10, 29.86, 29.74, 29.55, 29.49, 28.40, 28.31, 26.21, 22.86, 14.28 ppm.

Literaturverzeichnis

- [Ahn, 11] B. K. Ahn, S. Kraft, X. S. Sun, *J. Mater. Chem.*, **21**, 9498 – 9505, **2011**.
- [Ali, 17] N. A. Ali, S. I. Huseen, H. I. Jaffer, *American Journal of Physics and Applications*, **5**, 46 - 51, **2017**.
- [All, 99] N. S. Allen, M. C. Marin, M. Edge, D. W. Davies, J. Garrett, F. Jones, S. Navaratnam, B. J. Parsons, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **126**, 135 - 149, **1999**.
- [And, 01] E. Andrzejewska, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 605 - 665, **2001**.
- [Ang, 12] D. T. C. Ang, S. N. Gan, *Pigment & Resin Technology* **41/5**, 302–310, **2012**.
- [Ans, 95] K. S. Anseth, S. M. Newman, C. N. Bowman, *Polymeric dental composites: properties and reaction behavior of multimethacrylate dental restorations. Adv Polym Sci*, **1995**, **122**, S. 177 – 217.
- [Any, 07] K. C. Anyaogu, A. A. Ermoshkin, D. C. Neckers, A. Mejrinski, O. Grinevich, A. V. Fedorov, *Journal of Applied Polymer Science*, **105**, 803 - 808, **2007**.
- [Bal, 16] M. Balouiri, M. Sadiki, S. K. Ibsouda, *Journal of Pharmaceutical Analysis*, **6**, 71 - 79, **2016**.
- [Bel, 10] C. Belon, X. Allonas, C. Croutxé-Barghorn, J. Lalevée, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **48**, 2462–2469, **2010**.
- [Bel, 87] S. J. Belletiere, D. M. Mahoney, *Journal of Coatings Technology* **59**, 101 - 108, **1987**.
- [Beu, 00] S. Beuermann, M. Buback, T. P. Davis, R. G. Gilbert, R. A. Hutchinson, A. Kajiwara, B. Klumperman, G. T. Russell, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 1355 – 1364, **2000**.
- [Bie, 00] J.H. Bieleman, in: J.H. Bieleman (Ed.), *Additives for Coatings*, Wiley/VCH, Weinheim, **2000**, S. 1.
- [Bie, 88] H. Baumann, M. Bühler, H. Fochem, F. Hirsinger, H. Zobebelein, J. Falbe, *Angew. Chem. Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**, 41 – 62, **1988**.
- [Bis, 08] A. Biswas, B. K. Sharma, J. L. Willett, A. Advaryu, S. Z. Erhan, H. N. Cheng, *J. Agric. Food Chem.*, **56**, 5611 – 5616, **2008**.
- [Boc, 11] C. Bocchino, M. Napoli, C. Costabile, P. Longo, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **48**, 862 – 870, **2011**.
- [Bon, 18] A. H. Bonardi, F. Dumur, T. M. Grant, G. Noirbent, D. Gigmes, B. H. Lessard, J. P. Fouassier, J. Lalevee, *Macromolecules*, **51**, 1314 – 1324, **2018**.

- [Bor, 14] M. M. Bora, P. Goboi, D. C. Deka, D. K. Kakati, *Industrial Crops and Products* **52**, 721 - 728, **2014**.
- [Bra, 02] L. C. Branco, J. N. Rosa, R. J. J. Moura C. A. M. Alfonso, *Chem. Eur. J.*, **8**, 3671 - 3677, **2002**.
- [Brö, 15] T. Brömme, D. Oprych, J. Horst, P. S. Pinto, and B. Strehmel, *RSC Adv.*, **5**, 69915 - 69924, **2015**.
- [Büh, 04] P. Bühler, *MediaFarbe - analog und digital*, Springer, Heidelberg, **2004**.
- [Bun, 02] S. P. Bunker, R. P. Wool, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **40**, 451 – 458, **2002**.
- [Bun, 03] S. Bunker, C. Staller, N. Willenbacher, R. Wool, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, **23**, 29 – 38, **2003**.
- [Bus, 84^a] H. J. Busscher, A. W. J. van Pelt, P. De Boer, H. P. De Jong, J. Arends, *Colloids and Surfaces*, **9**, 319 – 331, **1984**.
- [Bus, 84^b] H. J. Busscher, A. H. Weerkamp, H. C. van der Mei, A. W. J. van Pelt, H. P. de Jong, J. Arends, *Applied and Environmental Microbiology*, **48** (5), 980 – 983, **1984**.
- [Car, 90] Carey, F. A.; Sundberg, R. J. *Advanced Organic Chemistry, Part B: Reactions and Synthesis*; Plenum Press: New York and London, **1990**, S. 176–185.
- [Cha, 03] Charlotte Pilemand and Eva Wallström, Substitution of Cobalt Driers and Methyl Ethyl Ketoxime, Environmental Project No. 884, **2003**.
- [Cha, 08] T. –K. Su, K. P. Chang, US 20080205800, US. Pat. Appl. Publ. **2008**.
- [Cha, 17] A. B. Charette, *Handbook of Reagents for Organic Synthesis*, Wiley & Son, United Kingdom **2017**.
- [Che, 97] T. Chen, R. P. Kusy, *Journal of Biomedical Materials Research*, **36**, 190 – 199, **1997**.
- [CHL, 18] <https://echa.europa.eu/documents/10162/269cd88e-24d8-406f-b941-bb966e179ddd> (15.3.2018, 20:09 Uhr)
- [Chu, 00] T. –K. Su, S. – C. Chu, J. K. Keung, WO 2000016977, PCT Int. Appl. **2000**.
- [Com, 96^a] J. M. L. Comyn, G. Xiao, *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **16**, 301 - 304, **1996**.
- [Com, 96^b] J. M. L. Comyn, G. Xiao, *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **16**, 97 - 104, **1996**.
- [Col, 79] G.L. Collins, J.R. Costanza, *J. Coat. Technol. Res.* **51**, 57–63, **1979**.

- [Cra, 01] N. B. Cramer, C. N. Bowman, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **39**, 3311 – 3319, **2001**.
- [Cri, 03] K. D. Belfield, J. V. Crivello, *Photoinitiated Polymerization (Acs Symposium Series) An American Chemical Society Publication*, **2003**.
- [Dai, 09] O. D. Dailey Jr., N. T. Prevost, G. D. Strahan, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **86**, 1101 – 1114, **2009**.
- [Dar, 42] W. J. Darby, H. B. Lewis, J. R. Totter, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 463 – 464, **1942**.
- [Dav, 93] Davidson RS. The role of amines in UV curing. In: *Radiation curing in polymer science and technology*, vol. III. London: Elsevier Applied Science, **1993**, S. 153.
- [Dav, 99] Davidson S. *Exploring the science, technology and applications of UV and EB curing*. London: SITA Technology Limited, **1999**.
- [Dec, 85] C. Decker, A. D. Jenkins, *Macromolecules*, **18**, 1241 - 1244 , **1985**.
- [DOD, 18] https://www.dod.uniwuppertal.de/fileadmin/_migrated/content_uploads/Grenzflaechenbetrachtungen.pdf (28.3.2018, 19:37 Uhr)
- [Dol, 07] K. M. Doll, B. R. Moser, S. Z. Erhan, *Energy & Fuels*, **21**, 3044 – 3048, **2007**.
- [Dri, 76] K. F. O'Driscoll, H. K. Mahabadi, *Journal of Polymer Science*, **14**, 869 – 881, **1976**.
- [Eli, 09] H. G. Elias. *Macromolecules, Volume 1: Chemical Structures and Syntheses*. Wiley - VCH, Weinheim, **2009**.
- [Ese, 07] H. Esen, S. Küseföglu, R. Wool, *Journal of Applied Science*, **103**, 626 – 633, **2007**.
- [EU, 04] EU Richtlinie **2004/42/EG**: Definition von VOC
- [EU, 09] EU Richtlinie 245 / **2009**
- [Fed, 07] A.V. Fedorov, A.A. Ermoshkin, A. Mejiritski, D.C. Neckers, *Macromolecules* **40**, 3554 – 3560, **2007**.
- [Fei, 05] Z. Fei, T. J. Geldbach, D. Zhao, R. Scopelliti, P. J. Dyson, *Inorg. Chem.*, **44**, 5200 - 5202, **2005**.
- [Fel, 01] G. Feldmann, H. J. Schaefer, *Oleagineux, Corps Gras, Lipides*, **8**, 1, 60-2, **2001**.

- [Fou, 95] J. P. Fouassier. Photoinitiation, photopolymerization, and photocuring: fundamentals and applications. New York: Hanser Publishers, **1995**.
- [Fou, 12] J. P. Fouassier, J. Lalevee, Photoinitiators for Polymer Synthesis, Scope, Reactivity and Efficiency, Wiley – VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, **2012**, S 114.
- [Fra, 01] J. Fraga – Dubreuil, J. P. Bazureau, Tetrahedron Letters, , 42, 6097 - 6100, **2001**.
- [Fre, 10] M. Freemantle, An Introduction to Ionic Liquids., Royal Society of Chemistry, **2010**.
- [Gal, 79] R. J. Gale, R. A. Osteryoung, Inorg. Chem., 18, 1603-1605, **1979**.
- [Gal, 06] M. Galinski, A. Lewandowski, I. Stepniak, *Electrochimica Acta*, 51, 5567 - 5580, **2006**.
- [Gau, 11] J. Gaume, P. Wong-Wah-Chung, A. Rivaton, S. Therias, J. Gardette, RCS Advances, 1, 1471 - 1481, **2011**.
- [Gel, 04] T. J. Geldbach, P. J. Dyson, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 8114 - 8115, **2004**.
- [Gog, 14] P. Gogoi, M. Boruah, S. Sharma, S. K. Dolui, ACS Sustainable Chem. Eng. 3, 2, 261 – 268, **2014**.
- [Goi, 10] M. Goikoetxea, R. J. Minari, I. Beristain, M. Paulis, M. J. Barandiaran, J. M. Asua, *Polymer* 51, 5313 - 5317, **2010**.
- [Gor, 05] R. van Gorkum, E. Bouwman, *Coord. Chem. Rev.* 249, 1709 - 1728, **2005**.
- [Gue, 09] J. Le Guern, H. Farge, X. Allonas, J. Lalevée, J.P. Fouassier, Method for free radical polymerisation and radiation polymerizable composition obtained by said method (assigned to A et A Mader, Centre National de la Recherche Scientifique, Université de Haute Alsace) WO 2009/071844A1, **2009**.
- [Gun, 01] F. D. Gunstone, *Eur J Lipid Sci Technol*, 103, 307 - 314, **2001**.
- [Gou, 04] L. Gou , C. N. Coretsopoulos, A. B. Scranton. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 42, 1285, **2004**.
- [Hag, 89] Hageman HJ. Photoinitiators and photoinitiation mechanisms of free-radical polymerization processes. In: Photopolymerization and photoimaging science and technology. London, New York: Elsevier, Applied Science, **1989**, S. 53.
- [Hag, 16] R. Hage, J. W. de Boer, K. Maaijen, *Inorganics*, 4, 11, **2016**. doi.org/10.3390/inorganics4020011

- [Han, 07] C. M. Hansen: Hansen Solubility Parameters. A User's Handbook, Taylor and Francis Group, **2007**, S. 482.
- [Haq, 13] R. A. Haque, A. W. Salman, S. Budagumpi, A. A. Abdulla, A. M. S. A. Majid, *Metallomics*, **5**, 760—769, **2013**.
- [Hau, 95] S. Hauptmann, *Organische Chemie*, **2**, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1985**, S. 654
- [He, 04] Y. He, W. Zhou, F. Wu, M. Li, E. Wang, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **162**, 463 – 471, **2004**.
- [Hef, 99] M. T. Heffelfinger, WO 9903673, PCT, Int. Appl. **1999**.
- [Hes, 05] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, New York, **2005**, S. 9.
- [Hof, 12] A. Hofland, *Progress in Organic Coatings* **73**, 274 - 282, **2012**.
- [Hol, 03] J. D. Holbrey; M. B Turner; R. D. Rogers. *ACS Symp. Ser.*, **865**, 2 – 12, **2003**.
- [Hut, 97] R. A. Hutchinson, S. Beuermann, D. A. Paquet, J. H. McMinn, *Macromolecules*, **30**, 3490 – 3493, **1997**.
- [Hur, 51] F. H. Hurley, T. P. J. Wier, *Electrochem. Soc.*, **98**, 203 - 206, **1951**.
- [Jeb, 17] M. Jebrae, S. Cai, C. Sandström, N. Terziev, *Polymer Letters*, **11**, 5, 383 – 395, **2017**.
- [Jen, 14] A. T. Jensen, C. Sayer, P. H. H. Araújo, F. Machado, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **116**, 37 – 43, **2014**.
- [Jin, 02] K. Jin, X. Huang, L. Pang, J. Li, A. Appel, S. Wherland, *Chem. Commun.*, 2872 - 2873, **2002**.
- [Kae, 70] D. H. Kaelble: *Surface and Interfaces in Physical Chemistry of Adhesion*, Science Center, North American Rockwell Corp., Thousands Oaks, California, Wiley – Interscience, New York, **1970**, S. 149.
- [Kas, 66] A. Kasahara, K. Uji-Ie, K. Tanaka, *Bulletin Of The Chemical Society Of Japan*, **39**, 2227 - 2229, **1966**.
- [Kim, 04] K.-S. Kim, D. Demberelnyamba, H. Lee, *Langmuir*, **20**, 556 - 560, **2004**.
- [Kip, 00] H. Kipphan, *Handbuch der Printmedien*, Springer Verlag, Berlin, **2000**, S. 142.
- [Kir, 63] Kirk-Othmer, Second Ed. In: *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 1 Interscience Publishers, New York, **1963**, S. 851.

- [Klo, 88] J. G. Kloosterboer, Network formation by chain crosslinking photopolymerization and its application in electronics. *Adv Polym Sci*, **1988**, 84, S. 1 - 61.
- [Klo, 89] J. G. Kloosterboer, G. F. C. M. Lijten, C. P. G Zegers. Formation of densely crosslinked polymer glasses by photopolymerization. *Polym Mater: Sci Engng Proc ACS Div Polym Mater: Sci Engng*, 60, 122, **1989**.
- [Kna, 95] S. Knaus, H. F. Gruber, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 33, 929 - 939, **1995**.
- [Lal, 05] J. Lalevee, X. Allonas, J. P. Fouassier, *Chemical Physics Letters* 415, 287 - 290, **2005**.
- [Lal, 11] J. Lalevée, M. A. Tehfe, F. Morlet-Savary, B. Graff, X. Allonas, J. P. Fouassier, *Prog. Org. Coat.* 70, 83 – 90, **2011**.
- [Lia, 05] J.-H. Liao, P.-C. Wu, Y.-H. Bai, *Inorg. Chem. Commun.*, 8, 390 - 392, **2005**.
- [Lee, 04] T. Y. Lee, C.A. Guymon, E. S. Jönsson, C. E. Hoyle, *Polymer* 45, 6155 – 6162, **2004**.
- [Lis, 00] R. Liska, S. Knaus, H. Gruber, *Surface Coatings International*, 6, 297 - 303, **2000**.
- [Lis, 01] D. Lison, M. De Boeck, V. Verougstraete, M. Kirsch-Volders, *Occup. Environ. Med.* 58, 619 - 625, **2001**.
- [Lis, 08] B. Ganster, U. K. Fischer, N. Moszner, R. Liska, *Macromolecules*, 41, 2394 - 2400, **2008**.
- [Lis, 13] D. Neshchadin, A. Rosspeintner, M. Griesser, B. Lang, S. Mosquera – Vazquez, E. Vauthey, V. Gorelik, R. Liska, C. Hametner, B. Ganster, R. Saf, N. Moszner, G. Gescheidt, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 17314 - 17321, **2013**.
- [Lis, 14] S. C. Ligon, B. Husár, H. Wutzel, R. Holman, R. Liska, *Chem. Rev.*, 114, 557 - 589, **2014**.
- [Lu, 04] K. Lu, C. Liu, S. Lin, *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 1923 - 1927, **2004**.
- [Maa, 14] W. Maaßen, S. Oelmann, D. Peter, W. Oswald, N. Willenbacher, M. A. R. Meier, *Macromol. Chem. Phys.*, 216, 1609 – 1618, **2015**.
- [Mah, 78] H. K. Mahabadi, K. F. O'Driscoll, *Makromol. Chem.*, 179, 1921 – 1928, **1987**.
- [Mah, 12] A. R. Mahendran, N. Aust, G. Wuzella, A. Kandelbauer, *Macromol. Symp.* 311, 18 – 27, **2012**.

- [Mal, 96] R. Maletz, H. J. Schäfer, R. Quermann, *Fett/Lipid*, **98**, 370 – 379, **1996**.
- [Mat, 02] K. Matyjaszewski; T. P. Davis, editor. *Handbook of Radical Polymerization*. John Wiley & Sons Inc., **2002**.
- [Mec, 11] D. Mecerreyes. *Progr. Polym. Sci.*, **36**, 1629 – 1648, **2011**.
- [Mei, 11] U. Biermann, U. Bornscheuer, M. A. R. Meier, J. O. Metzger, H. J. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 3854 - 3871, **2011**.
- [Mil, 03] Miller CW, Hoyle CE, Jonsson S, Nason C, Lee TY, Kuang WF, et al. Photoinitiated polymerization. *ACS Symposium*, **847**, 2 – 14, **2003**.
- [Mia, 13] S. Miao, N. Callow, S. Zhang, Z. Su, P. Wang, Y. Liu, *Biotechnol. Lett.*, **35**, 887 – 890, **2013**.
- [Mit, 14] V. Mittal, *Polymer Nanocomposite Coatings*, Taylor & Francis Group, New York, **2014**, S. 197.
- [Mol, 02] J. C. Mol, *Green Chemistry*, **4**, 5 - 13, **2002**.
- [Mol, 04] J. C. Mol, *Topics in Catalysis*, **27**, 1 - 4 , **2004**.
- [Mos, 08] N. Moszner, U. K. Fischer, B. Ganster, R. Liska, V. Rheinberger, *Dental Materials* **24**, 901 - 907, **2008**.
- [Muk, 17] A. Mukherjee, J. Teyssandier, G. Hennrich, S. D. Feyter, K. S. Mali, *Chem. Sci.*, **8**, 3759 – 3769, **2017**.
- [Nab, 96] T. Nabuurs , R. A. Baijards, A. L. German, *Prog. Org. Coat.*, **1**, 163 - 172, **1996**.
- [Nay, 01] P. Nayak, D. K. Mishra, K. C. Sahoo, N. C. Pati, P. K. Jena, S. Lenka, P. L. Nayak, *J Appl Polym Sci*, **80**, 1349 – 1353, **2001**.
- [Odi, 91] Odian, G. *Principles of Polymerization*; Wiley & Sons: New York, **1991**, S 211.
- [Ogi, 02] W. Ogihara, M. Yoshizawa , H. Ohno, *Chem Lett*, **31**, 880 - 881, **2002**.
- [Ohn, 06] Ohno, H. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **79**, 1665 – 1680, **2006**.
- [Oho, 98] H. Ohno, K. Ito, *Chem. Lett.* 751 - 752, **1998**.
- [Osa, 88] Z. Osawa, *Polymer Degradation and Stability*, **20**, 203 - 236, **1988**.
- [Pap, 92] S. P. Pappas, *Radiation Curing Science and Technology*, Springer Science + Buisness Media, New York, **1992**, S. 294.
- [Par,96] W. H. Park, J. K. Lee, K. J. Kwon, *Polymer J.*, **28**, 407 – 411, **1996**.
- [Par,98] W. H. Park, J. K. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 1101 – 1107, **1998**.

- [Pea, 57] J. W. Pearce, J. Kawa, *Journal of the American Oil Chemist's Society*, **34**, 2, **1957**.
- [Per, 68] C. Perchard, A. Novak, *J. Chem. Phys.*, **48**, 3079 – 3084, **1968**.
- [Pet,02] S. Z. Petrovic, A. Zlatanovic, C. C. Lava, S. S. Fiser, *Eur. J. Lipi Sci. Technol.*, **104**, 293 - 299, **2002**.
- [Por, 13] R. Porcar, N. Ríos – Lombardia, E. Busto, V. Gotor – Fernández, V. Gotor, E. Garcia – Verdugo, M. I. Burguete, S. V. Luis, *Catal. Sc. Technol.*, **3**, 2596 – 2601, **2013**.
- [Rab, 93] Rabek, J. F. Experimental and analytical methods for the investigation of radiation curing. In *Radiation Curing in Polymer Science and Technology*, Fouassier, J. P., Rabek, J. F., Eds., Elsevier: London, **1993**, Vol. I, S 329.
- [Ran, 98] B. Ranby, *Polymer Engineering and Science*, **38**, 8, 1229 – 1243, **1998**.
- [Ran, 99] B. Ranby, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, **19**, 337 – 343, **1999**.
- [Ray, 98] M. P. Raymond, V. T. Bui, *J Appl Polym Sci*, **70**, 1649 - 1659, **1998**.
- [Roz, 09] M. El-Roz, J. Lalevée, X. Allonas, J.P. Fouassier, *Macromolecules* **42**, 8725–8732, **2009**.
- [Sai, 13] P. Saithai, J. Lecomte, E. Dubreucq, V. Tanrattanakul, *Polymer Letters*, **7**, 11, 910 – 924, **2013**.
- [Sal, 02] T. Salthammer, M. Bednarek, F. Fuhrmann, R. Funaki, S.-I., Tanabe, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **152**, 1 - 9, **2002**.
- [Sal, 11] N. Salih, J. Salimon, E. Yousif, *Turkish J. Eng. Env. Sci.*, **35**, 115 – 123, **2011**.
- [San, 14] M. Sangermano, N. Razza, J. V. Crivello, *Macromol. Mater. Eng*, 1 – 19, **2014**.
- [San, 39] R. B. Sandin, F. T. McClure, F. Irwin, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 10, 2944 – 2946, **1939**.
- [Sav, 97] F. Morlet - Savary, F. Wieder, J. P. Fouassier, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 93*, 3931–3937, **1997**.
- [Sca, 05] J. L. Scala, R. P. Wool, *Journal of Applied Polymer Science*, **95**, 774 – 783, **2005**.
- [Sca, 00] J. L. Scala, J. M. Sands, *Product Bulletin for Aerojet Accelerator, AMC-2; Aerojet Chemicals: Rancho Cordova, CA*, **2000**.
- [Sch, 16] C. Schmitz, A. Halbhuber, D. Keil, B. Strehmel, *Prog. Org. Coat.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.02.022>.

- [Sch, 80] W. Schmitt, R. Purrmann, P. Jochum, Photopolymerizable compositions based on acrylic or methacrylic acid esters containing organic phosphites (assigned to ESPE Fabrik Pharmazeutischer Praeparate GmbH) US 4,189,365A, **1980**.
- [Sch, 03] H. Schottenberger, K. Wurst, U. E. I. Horvath, S. Cronje, J. Lukasser, J. Polin, J. M. McKenzie, H. G. Raubenheimer, *Dalton Trans.*, 4275 - 4281, **2003**.
- [Sch, 06] R. Schwalm, UV Coatings, Basics, Recent Developments and New Applications, Elsevier Science, **2006**, S. 8.
- [Sch, 08] T. Scherzer, W. Knolle, S. Naumov, C. Elsner, M. R. Buchmeiser, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **46**, 4905 - 4916, **2008**.
- [Sed, 97] K. R. J. Seddon, *Chem. Tech. Biotechnol.*, **68**, 351 - 356, **1997**.
- [Sep, 08] S. Sepeur, *Farbe und Lack Edition Nanotechnologie: Grundlagen und Anwendungen*, Vincentz Network, Hannover, **2008**, S. 102.
- [Sha, 63] L. H. Sharpe, H. Schonhorn, Theory Given Direction To Adhesion Work: New theory is based on surface energetics, helps predict what constitutes a good adhesive, *Chem. Engng. News*, Bd 15, **1963**, 4, S. 67 – 68.
- [Sha, 07] B. K. Sharma, K. M. Doll, S. Z. Erhan, *Green Chem.* **9**, 469-474, **2007**.
- [Sha, 11^a] A. S. Shaplov, P. S. Vlasov, M. Armand, E. I. Lozinskaya, D. O. Ponkratov, I. A. Malyshkina, F. Vidal, O. V. Okatova, G. M. Pavlov, C. Wandrey, I. A. Godovikov, Y. S. Vygodskii, *Polym. Chem.* **2**, 2609 - 2618, **2011**.
- [Sha, 11^b] A. S. Shaplov; P. S. Vlasov; E. I. Lozinskaya; D. O. Ponkratov; I. A. Malyshkina; F. Vidal; O. V. Okatov; G. M. Pavlov; C. Wandrey; A. Bhide; M. Schönhoff; Y. S. Vygodskii. *Macromolecules*, **44**, 9792 – 9803, **2011**.
- [She, 81] R.A. Sheldon, J.K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, **1981**.
- [She, 91] R.A. Sheldon, *Dioxygen Activation and Homogeneous Catalytic Oxidation*, Elsevier, Amsterdam, **1991**, S. 573–594.
- [Sou, 00] G. Teng, M. D. Soucek, *J Am Oil Chem Soc*, **77**, 381 - 387, **2000**.
- [Sou, 01^b] C. R. Wold, H. Ni, M. D. Soucek, *Chem Mater*, **13**, 3032 - 3037, **2001**.
- [Sou, 02] M. D. Soucek, J. Chen, W. J. Simonsick, R. W. Celikay, *Macromol. Chem. Phys.* **203**, 2042 – 2057, **2002**.
- [Sou, 12^a] M. Soucek, M. K. G. Johansson, *Progress in Organic Coatings* **73**, 273 - 289, **2012**.

- [Sou, 12^b] N. Thanamongkollit, K. R. Miller, M. D. Soucek, *Progress in Organic Coatings*, **73**, 425 - 434, **2012**.
- [Sou, 12] P. Chittavanih, K. Miller, M. D. Soucek, *Progress in Organic Coatings* **73**, 392 – 400, **2012**.
- [Sow, 09] S. Sowmiah, V. Srinivasadeskian, M. Tseng, Y. Chu, *Molecules*, **14**, 3780 – 3813, **2009**.
- [Soy, 98] D. Soye, Werner Freitag, *Paints, Coatings and Solvents*, Wilec – VCH, Weinheim, **1998**.
- [Str, 16] B. Strehmel, C. Schmitz, T. Brömme, A. Halbhuber, D. Oprych, J. S. Gutmann, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **29**, 111 – 121, **2016**.
- [Stu, 03^a] K. Studer, C. Decker, E. Beck, R. Schwalm, *Prog. Org. Coat.* **48**, 92 – 100, **2003**.
- [Stu, 03^b] K. Studer, C. Decker, E. Beck, R. Schwalm, *Prog. Org. Coat.* **48**, 101 – 111, **2003**.
- [Su, 00] T. K. Su, S. C. Chu, J. K. Keung, WO 200016977, PCT Int. Appl., **2000**.
- [Su, 08] T. K. Su, K. P. Chang, US 20080205800, U.S. Pat. Appl. Publ. **2008**.
- [Swe, 54] D. Swern, G. B. Dickel, *JACS* **76**, 1957-1959, **1954**.
- [Tan, 81] J. S. Tan, A. R. Sochor, *Macromolecules*, **14**, 1700 - 1709, **1981**.
- [Tru, 06] M. Trujillo – Lemon, J. Ge, J. H. Lu, J. Tanaka, J. W. Stansbury, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **44**, 3921 – 3929, **2006**.
- [Tum, 05] C. S. Tumosa, M. F. Mecklenburg, *Reviews in Conservation* **6**, 39, **2005**.
- [Tur, 91] N. J. Turro. *Mordern molecular chemistry*. Mill Valley: University Science Books, **1991**.
- [Vac, 06] S. Vachon, R. D. Klassen, *Journal of Cleaner Production*, **14**, 661 - 671, **2006**.
- [Var, 13] H. Varshney, A. Ahmad, A. Rauf, *Food and Nutrition Sciences*, **4**, 21 – 24, **2013**.
- [Wal, 16] S. Walther, N. Strehmel, M. Schloerholz, B. Strehmel, V. Strehmel, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **29**, 123 - 132, **2016**.
- [Wan, 96] S. T. Wang, F. J. Schork, G. W. Poehlein, J. W. Gooch, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 2069 - 2076, **1996**.
- [Wat, 71] W. A. Waters, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **48**, 427 – 433, **1971**.

- [Wei, 97] K. D. Weiss, 1997. *Progress Polym. Sci.* 22, 203 – 245, **1997**.
- [Wic, 92] Z.W. Wicks, F.N. Jones, S.P. Pappas, *Organic Coatings: Science and Technology*, Vol. I, Wiley Interscience Publisher, **1992**, S. 105.
- [Wil, 92] J. S. Wilke, , M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 965-967, **1992**.
- [Wom, 16] C. T. Womble, G. W. Coates, K. Matyjaszewski, K. J. T. Noonan, *ACS Macro. Lett.*, 5, 223 – 257, **2016**.
- [Xia, 00] B. Xiao, Y. Zhou, S. Li, M. Luo, X. Wang, P. Zhao, *Radiat. Phys. Chem.* 57, 421–424, **2000**.
- [Xu, 17] X. Xu, L. Chen, J. Guo, X. Cao, S. Wang, *RSC Adv.*, 7, 30439 - 30445, **2017**.
- [Yam, 14] T. Sato, Y. Hamada, M. Sumikawa, S. Araki, H. Yamamoto, *Ind. Chem. Res.*, 53, 19331 - 19337, **2014**.
- [Ye, 12] Y. J Ye, H. Choi, K. I. Winey, , Y. A. Elabd, *Macromolecules*, 45, 7027 - 7035, **2012**.
- [Yos, 02] M. Yoshizawa, W. Ogihara, H. Ohno, *Polym. Adv. Technol.* 13, 589 - 594, **2002**.
- [Zam, 98] M. D. Zammit, M. L. Coote, T. P. Davis, G. D. Willett, *Macromolecules*, 31, 955 – 963, **1998**.
- [Zan,09] C. Zandanel, C. Mioskowski, R. Baati, A. Wagner, *Tetrahedron*, 65, 9395–9402 , **2009**.
- [Zec, 00] C. Zech, *Synthesestrategien zur gezielten Kontrolle markomolekularer Architekturen*, Herbert Utz Verlag, München, **2000**, S. 35.
- [Zha, 05] D. Zhao, Z. Fei, T. J. Geldbach, R. Scopelliti, G. Laurenczy, P. J. Dyson, *Helv. Chim. Acta*, 88, 665 - 675 , **2005**.
- [Zha, 15] C. Zhang, S. A. Madbouly, M. R. Kessler, *Appl. Mater. Interfaces*, 7, 1226 – 1233,**2017**.

Anhang

A Untersuchung der antimikrobiellen Eigenschaften von Imidazoliumsalzen

Die antimikrobiellen Eigenschaften von verschiedenen ionischen Strukturen sind mit Hilfe der Bestimmung der Minimalen Hemmkonzentration (MHK) durchgeführt worden. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle A1 aufgeführt. Eine niedrige Konzentration gibt an, dass entsprechend weniger Substanz zugesetzt werden musste, um das Wachstum der Bakterien vollständig zu hemmen. Als Bakterien sind *Escherichia Coli* verwendet worden. Die Tests sind analog [Bal, 16] durchgeführt worden.

Tabelle A 1: Übersicht der gemessenen minimalen Hemmkonzentration ausgewählter Monomere in mg/ L gegenübergestellt der entsprechenden Konzentration der Monomere in mol/L.

Struktur	mg / L	M (g / mol)	c (mol / L)
IMOHMO	6.25	550.3	$1.35 \cdot 10^{-5}$
MAIMMO.BzBr	12.5	618.3	$2.02 \cdot 10^{-5}$
MAIMMO.BzNTf ₂	25	819.3	$3.05 \cdot 10^{-5}$

[Bal, 16] M. Balouiri, M. Sadiki, S. K. Ibsouda, Journal of Pharmaceutical Analysis, 6, 71 - 79, 2016.

Die Ergebnisse zeigen, dass IMOHMO die geringste Konzentration benötigt, um antimikrobielle Wirkung aufzuzeigen. Eine Gegenüberstellung von IMOHMO und MAIMMO.BzNTf₂ zeigt, dass etwa die Hälfte an Substanz benötigt wird, um die gleiche Wirkung zu zeigen. Ziel der Untersuchungen war es, aufzuzeigen, dass eine prinzipielle antibakterielle Wirkung der Imidazoliumderivate vorliegt um sow eine Anwendung als Additiv in Filmen zu ermöglichen.

B Weitere Tabellen

Reaktionsbedingungen der Polymerisationen

Tabelle A2 gibt einen Überblick der verwendeten Initiatorkonzentrationen, der benötigten Polymerisationszeiten, sowie der erhaltenen Ausbeuten und Glasübergangstemperaturen für sämtliche Monomere, welche thermisch unter Einsatz von AIBN polymerisiert worden sind.

Tabelle A2: Übersicht der verwendeten Syntheseparameter (Reaktionstemperatur, Reaktionszeit) sowie der gemessenen Glasübergangstemperaturen und der Ausbeuten an Polymer. Die Initiatorkonzentration in Gewichtsprozent bezieht sich auf die gesamte Menge eingesetztem Monomer.

Struktur	Initiator wt%	Ausbeute (%)	T (°C)	Zeit (h)	T _g (°C)
AOHMOP	0.5	15	75	16	-45
MAOHOP	0.5	19	75	16	-31
ABrMOP	1	19	85	16	-53
MABrMOP	1	35	90	18	-49
LAP	0.5	79	75	16	-
LMAP	0.5	82	75	16	-47

Einwaagen der Proben der Photo DSC Versuche

In den nachfolgenden Tabellen A3 bis A10 sind die Einwaagen sämtlicher Monomere, Monomer – Harz Abmischungen sowie die Einwaagen der Initiatormengen für alle Omnicure und UV LED Experimente aufgeführt. Als Initiator ist in allen Experimenten Ivocerin[®] verwendet worden.

Tabelle A3: Übersicht der Einwaagen sämtlicher Monomere, Harze und des Initiator zur Herstellung 0.1 wt% iger Monomer Initiator bzw. Harz Initiator Abmischungen.

Monomer	Einwaage (mg)	Initiator (mg)	Monomer	Einwaage (mg)	Initiator (mg)
LA	1515.7	1.52	HDDMA	103.22	0.1
LMA	2450.1	2.44	TMPTA	103.25	0.1
ABrMO	1450.2	1.48	TMPTMA	101.08	0.1
MABrMO	101.89	0.1	ARBrA	249.4	0.25
AOHMO	776.81	0.75	ARMA	104.58	0.1
MAOHMO	250.15	0.25	AROHMA	250.7	0.25
AcMAMO	104.6	0.1	AROHHA	250.8	0.26
MAIMMO	101.04	0.1	--	--	--

Tabelle A4: Übersicht der Harz – Monomer - Abmischungen und der entsprechenden Einwaagen für Harz, Monomer und Initiator, welche für die OMNICURE Quecksilberdampflampen Messungen verwendet wurden.

Monomer Harzabmischung	Harz (mg)	Monomer (mg)	Initiator (mg)
ARBrA + ABrMO	27.03	268.9	0.26
ARBrA + HDDA	50.52	497.41	0.5
ARBrA + TMPTA	44.5	448.58	0.51
ARBrA + LA	nicht löslich	nicht löslich	nicht löslich
AROHA + AOHMO	20.06	204.2	0.21
AROHA + HDDA	103.04	1000.1	1
AROHA + TMPTA	52.75	528.7	0.56
AROHA + LA	75.42	781.56	0.85
AROHMA + MAOHMO	11.04	118.69	0.25
AROHMA + HDDMA	58.78	582.4	0.58
AROHMA + TMPTMA	48.39	482.1	0.51
AROHMA + LMA	nicht löslich	nicht löslich	nicht löslich
ARMA + HDDMA	180.53	1805.56	0.201
ARMA + TMPMTA	273.9	2741.37	0.31
ARMA + LMA	150.47	1505.39	0.16
ARMA + MAOHMO	20	195.1	0.21

Tabelle A5: Übersicht der Einwaagen der Proben sämtlicher Monomere und Harze welche für die Bestrahlung mit der Quecksilberdampflampe eingewogen worden sind. (Abkürzung am Bsp. ABrMO1O2: ABrMO analog der Abkürzung in der Arbeit: 1O2 = 1 Probe O2 = Luftatmosphäre, Sauerstoff) Alle Einwaagen sind in mg. (Fortsetzung S. 109)

Struktur	Einwaage (mg)	Tiegel (mg)	Struktur	Einwaage (mg)	Tiegel (mg)
ABrMO1O2	5.277	42.502	ABrMO1N2	5.277	42.715
ABrMO2O2	5.206	42.809	ABrMO2N2	5.001	42.605
MABrMO1O2	5.039	42.61	MABrMO1N2	6.437	43.87
MABrMO2O2	4.988	42.468	MABrMO2N2	--	--
AOHMO1O2	4.921	42.43	AOHMO1N2	4.926	42.134
AOHMO2O2	4.898	42.689	AOHMO2N2	4.962	42.328
MAOHMO1O2	4.85	42.885	MAOHMO1N2	5.124	42.577
MAOHMO2O2	5.007	42.795	MAOHMO2N2	5.032	42.838
LA1O2	4.933	42.586	LA1N2	4.944	42.586
LA2O2	4.813	42.913	LA2N2	4.888	42.913
LMA1O2	5.132	42.577	LMA1N2	4.963	42.788
LMA2O2	5.233	42.852	LMA2N2	5.178	42.284
MAIMMO1O2	6.45	43.501	MAIMMO1N2	5.048	43.325

Struktur	Einwaage (mg)	Tiegel (mg)	Struktur	Einwaage (mg)	Tiegel (mg)
MAIMMO2O2	6.437	43.325	MAIMMO2N2	---	---
AcMAMO1O2	6.110	43.084	AcMAMO1N2	5.345	43.66
AcMAMO2O2	---	---	AcMAMO2N2	5.26	43.738
HDDA1O2	5.098	42.388	HDDA1N2	4.918	42.745
HDDA2O2	5.150	42.481	HDDA2N2	5.013	42.646
HDDMA1O2	4.979	42.563	HDDMA1N2	5.025	42.314
HDDMA2O2	4.894	42.67	HDDMA2N2	5.03	42.48
TMPTA1O2	5.150	42.544	TMPTA1N2	5.219	42.567
TMPTA2O2	5.134	42.682	TMPTA2N2	5.032	42.608
TMPTMA1O2	5.003	42.729	TMPTMA1N2	5.047	42.577
TMPTMA2O2	4.953	42.566	TMPTMA2N2	5.037	42.684
AROHMA 1O2	10.850	43.420	AROHMA 1N2	---	---
AROHMA 2O2	10.600	43.609	AROHMA 2N2	6.129	43.569
AROHA1O2	4.961	42.693	AROHA1N2	3.922	42.588
AROHA2O2	---	---	AROHA2N2	4.431	42.896
ARMA1O2	4.715	42.589	ARMA1N2	4.128	42.651
ARMA2O2	4.251	42.75	ARMA2N2	4.266	42.607
ARBrA1O2	3.957	42.717	ARBrA1N2	3.810	42.409
ARBrA2O2	3.653	42.848	ARBrA2N2	4.422	42.268

Tabelle A6: Angabe sämtlicher Einwaagen der Harz – Monomerabmischungen welche für die Bestrahlung mit der Quecksilberdampfampe eingewogen und verwendet wurden. (Fortsetzung S. 110)

Struktur	Einwaage (mg)	Tiegel (mg)	Struktur	Einwaage (mg)	Tiegel (mg)
AROHMA1O2MAOHMO	5.697	43.92	AROHMA1N2 MAOHMO	6.911	43.64
AROHMA2O2MAOHMO	6.125	43.63	AROHMA2N2 MAOHMO	6.380	43.76
ARMA1O2HDDMA	6.70	43.81	ARMA1N2HD DMA	6.75	43.56
ARMA2O2HDDMA	---	---	ARMA2N2HD DMA	---	---
AROHA1O2AOHMO	4.971	42.656	AROHA1N2A OHMO	5.2	42.835
AROHA2O2AOHMO	4.963	42.561	AROHA2N2A OHMO	5.019	42.65
AROHMA1O2TMPTMA	4.956	42.88	AROHMA1N2 TMPTMA	5.004	42.625
AROHMA2O2TMPTMA	5.044	42.495	AROHMA2N2 TMPTMA	4.98	42.688

Struktur	Einwaage (mg)	Tiegel (mg)	Struktur	Einwaage (mg)	Tiegel (mg)
AROHMA1O2HDDMA	4.949	42.585	AROHMA1N2HDDMA	5.045	42.695
AROHMA2O2HDDMA	4.93	42.753	AROHMA2N2HDDMA	5.17	42.892
AROHA1O2TMPTA	5.088	42.536	AROHA1N2TMPTA	5.119	42.634
AROHA2O2TMPTA	5.083	42.639	AROHA2N2TMPTA	5.054	42.639
AROHA1O2HDDA	5.098	42.562	AROHA1N2HDDA	4.918	42.613
AROHA2O2HDDA	5.150	42.881	AROHA2N2HDDA	5.013	42.56
ARBrA1O2HDDA	4.910	42.42	ARBrA1N2HDDA	4.929	42.779
ARBrA2O2HDDA	4.934	42.755	ARBrA2N2HDDA	5.176	42.609
ARBrA1O2TMPTA	5.080	42.565	ARBrA1N2TMPTA	5.219	42.122
ARBrA2O2TMPTA	5.056	42.599	ARBrA2N2TMPTA	5.032	42.882
ARBrA1O2ABrMO	5.019	42.532	ARBrA1N2ABrMO	4.846	42.663
ARBrA2O2ABrMO	4.924	42.703	ARBrA2N2ABrMO	5.001	42.443
AROHMA1O2HDDMA	4.95	42.585	AROHMA1N2HDDMA	5.05	42.695
AROHMA2O2HDDMA	4.93	42.753	AROHMA2N2HDDMA	5.17	42.892
ARMA1O2LMA	5.08	42.65	ARMA1N2LMA	6.41	43.40
ARMA2O2LMA	---	---	ARMA2N2LMA	---	--
ARMA1O2TMPTMA	5.19	43.74	ARMA1N2TMPTMA	5.468	42.97
ARMA2O2TMPTMA	---	---	ARMA2N2TMPTMA	---	---

Tabelle A7: Übersicht der Einwaagen sämtlicher Monomere, Harze und Initiator zur Herstellung 0.1 wt% iger Monomer Initiator bzw. Harz Initiator Abmischungen.

Struktur	Einwaage (mg)	Initiator (mg)	Struktur	Einwaage (mg)	Initiator (mg)
LA	1515.7	1.52	HDDA	100.1	0.1
LMA	2450.1	2.44	HDDMA	103.22	0.1
ABrMO	1450.2	1.48	TMPTA	103.25	0.1
MABrMO	931.1	0.94	TMPTMA	101.08	0.1
AOHMO	776.81	0.75	ARBrA	249.4	0.25
MAOHMO	203.99	0.2	ARMA	104.58	0.1
AcMAMO	104.6	0.11	AROHMA	250.7	0.25
MAIMMO	101.04	0.1	AROHA	250.8	0.26

Tabelle A8: Übersicht der Harz – Monomer - Abmischungen und der entsprechenden Einwaagen für Harz - Monomer und Initiator, welche für die UV LED Messungen verwendet wurden.

Struktur	Harz (mg)	Monomer (mg)	Initiator (mg)
AROHA + AOHMO	20.06	204.2	0.21
AROHA + HDDA	179.7	1795.32	0.2
AROHA + TMPTA	253.25	2523.01	0.72
AROHA + LA	75.42	781.56	0.85
AROHMA + MAOHMO	11.04	118.69	0.25
AROHMA + HDDMA	40.1	400.1	0.44
AROHMA + TMPTMA	43.81	460.21	0.5
AROHMA + LMA	nicht löslich	nicht löslich	nicht löslich
ARMA + HDDMA	180.53	1805.56	0.201
ARMA + TMPTA	273.9	2741.37	0.31
ARMA + LMA	150.47	1505.39	0.16
AROHA + AOHMO	20.06	204.2	0.21

Tabelle A9: Übersicht der Einwaagen der Proben sämtlicher Monomere und Harze welche für die Bestrahlung mit der UV LED eingewogen wurden. (Abkürzung am Bsp. MAOHMO1O2: MAOHMO analog der Abkürzung in der Arbeit: 1O2 = 1 Probe O2 = Luftatmosphäre, Sauerstoff) .

Struktur	Einwaage (mg)	Tiegel (mg)	Struktur	Einwaage (mg)	Tiegel (mg)
MAOHMO1O2	5.028	43.631	MAOHMO1N2	5.21	43.476
MAOHMO2O2	4.93	43.893	MAOHMO2N2	5.2	43.443
AOHMO1O2	4.967	42.273	AOHMO1N2	5.012	42.431
AOHMO2O2	5.122	42.349	AOHMO2N2	5.112	42.308
TMPTMA1O2	5.633	43.331	TMPTMA1N2	5.518	43.909
TMPTMA2O2	---	---	TMPTMA2N2	---	---
HDDMA1O2	5.15	43.51	HDDMA1N2	6.258	43.318
HDDMA2O2	---	---	HDDMA2N2	---	---
ABrMO1O2	4.944	41.97	ABrMO1N2	5.208	42.189
ABrMO2O2	5.14	42.071	ABrMO2N2	5.12	42.482
HDDA1O2	5.11	43.754	HDDA1N2	6.12	43.48
HDDA2O2	6.756	43.382	HDDA2N2	---	---
TMPTA1O2	6.414	43.298	TMPTA1N2	4.984	43.615
TMPTA2O2	---	---	TMPTA2N2	---	---
AcMAMO1O2	6.110	43.084	AcMAMO1N2	5.345	43.66
AcMAMO2O2	---	---	AcMAMO2N2	5.26	43.738
MAIMMO1N2	4.887	43.391	MAIMMO1O2	5.514	43.48
MAIMMO2N2	5.048	43.325	MAIMMO2O2	43.501	6.45
LA1O2	5.017	42.273	LA1N2	5.011	42.377
LA2O2	4.968	42.333	LA2N2	4.942	42.258
LMA1O2	4.928	42.145	LMA1N2	4.942	42.512
LMA2O2	5.019	42.429	LMA2N2	5.059	42.606
MABrMO1O2	5.238	42.278	MABrMO1N2	5.192	42.015
MABrMO2O2	4.888	42.4	MABrMO2N2	5.057	42.25

Tabelle A10: Übersicht der eingewogenen Monomer – Harz Abmischungen zur Herstellung von 10 wt% haltigen Abmischungen zur Messung der Viskosität (T = 40 °C, 0.02s⁻¹ Scherrate)

Abmischung Monomer +Harz	Monomer (mg)	Harz (mg)	Viskosität (Pas)
LA + 10 wt AROHA	781.56	75.42	$2.0 \cdot 10^{-3}$
LMA + 10 wt ARMA	1505.39	150.47	$3.9 \cdot 10^{-3}$
TMPTA + 10 wt AROHA	2523.01	253.25	$7.2 \cdot 10^{-2}$
TMPTMA + 10 wt ARMA	2741.37	273.90	$7.0 \cdot 10^{-2}$
HDDA + 10 wt AROHMA	1795.32	179.70	$7.3 \cdot 10^{-3}$
HDDMA + 10 wt ARMA	1805.56	180.53	$1.4 \cdot 10^{-2}$
LMA + 10 wt AROHMA	735.91	73.50	nicht löslich
TMPTMA + 10 wt AROHMA	460.21	43.81	$2.1 \cdot 10^{-2}$
HDDMA + 10 wt AROHMA	400.01	40.10	$4.5 \cdot 10^{-3}$
HDDA	---	---	$2.4 \cdot 10^{-3}$
HDDMA	---	---	$2.1 \cdot 10^{-3}$
TMPTA	---	---	$3.5 \cdot 10^{-2}$
TMPTMA	---	---	$1.8 \cdot 10^{-2}$

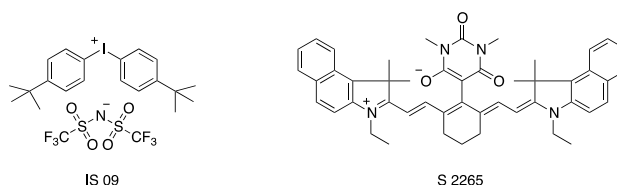
C Experimente mit NIR

Untersuchung des Polymerisationsverhaltens ausgewählter Monomere und Harzabmischungen im Nahen Infrarot (NIR)

Das nachfolgende Kapitel zeigt die Ergebnisse, welche im Zuge der Bestrahlung mit NIR Licht erhalten wurden. Als Bestrahlungsquelle ist eine 790 nm NIR LED verwendet worden, welche im Absorptionsmaximum des verwendeten Farbstoffes S2265 (Absorptionsmaximum 791 nm) liegt. Die Bestrahlung führt zu einer Anregung des Sensibilisators (Farbstoff), welcher einen Elektronentransfer zu einem geeigneten Reaktionspartner einleitet. [Sch, 16] Das Elektron wird auf ein Iodoniumsalz übertragen, welches anschließend in ein Aryliodid [He, 04] und ein Arylradikal [San, 39] zerfällt. Das so gebildete Radikal initiiert die Polymerisation. [Str, 16] Die NIR Photopolymerisation unterliegt einer starken Sauerstoffinhibierung, weshalb die hier aufgeführten Monomere zur Untersuchung herangezogen wurden, da diese eine geringe Anfälligkeit gegenüber Luftsauerstoff aufgezeigt haben. [Bon, 18]

Reaktionsbedingungen NIR Bestrahlungsexperimente:

Die Messungen sind mit 2 wt% Initiator (IS 09, Bis(p-tert-butylphenyl)iodoniumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid) und 0.05 wt % Farbstoff (S 2265) durchgeführt worden. Es wurden zunächst die Monomere und Monomer – Harz Abmischungen eingewogen und anschließend die Menge an Initiator und Sensibilisator, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere bzw. Monomer – Harz Abmischung zugegeben. Die Energieeinstrahlung der Lampe beträgt 28 mW / cm². Die Strukturen sind in Schema A1 aufgeführt.



Schema A1: Darstellung der Struktur des verwendeten Iodoniumsalzes IS 09 und des Heptacyanin Farbstoffs S 2265 von FEW.

Die Ergebnisse unter Luftsauerstoff zeigen, dass keine Umsätze der Doppelbindungen stattgefunden haben und keines der aufgeführten Monomere polymerisiert ist. Eine Polymerisation findet statt bei einem Wechsel der Atmosphäre von Luftsauerstoff auf Stickstoff. Gründe hierfür liegen insbesondere in der Sauerstoffinhibierung des NIR Systems. Die Ergebnisse zeigen, dass die Auswahl des Monomers keinen Einfluss auf das Polymerisationsverhaltens des Systems hat.

Tabelle A11: Übersicht der ermittelten Polymerisationsgeschwindigkeit, der gemessenen Viskositäten der Monomere und der DB Umsätze unter Luftsauerstoff für die Messungen mit 790 nm NIR Licht.

Struktur	R_p^{\max} (s ⁻¹)	Viskosität (Pas)	t^{\max} (s)	X_{DB} %
HDDA	$1.00 \cdot 10^{-5}$	$2.40 \cdot 10^{-3}$	32.03	0
AOHMO	$7.40 \cdot 10^{-5}$	$6.10 \cdot 10^{-2}$	42.03	2
MAOHMO	$1.27 \cdot 10^{-4}$	$3.90 \cdot 10^{-2}$	22.83	0
HDDMA	$1.42 \cdot 10^{-5}$	$2.10 \cdot 10^{-3}$	22.93	0
HDDA + AROHA	$1.00 \cdot 10^{-5}$	$7.30 \cdot 10^{-3}$	32.63	0
AOHMO + AROHA	$1.54 \cdot 10^{-4}$	$7.30 \cdot 10^{-2}$	38.63	2
HDDMA + AROHMA	$7.50 \cdot 10^{-5}$	$1.51 \cdot 10^{-2}$	32.03	0
MAOHMO + AROHMA	$2.16 \cdot 10^{-4}$	$2.97 \cdot 10^0$	22.63	2

Tabelle A12: Übersicht der ermittelten Polymerisationsgeschwindigkeit, der gemessenen Viskositäten und der DB Umsätze unter Stickstoff für die 790 nm NIR LED Messungen.

Monomer + Harz	R_p^{\max} (s ⁻¹)	Viskosität (Pas)	t^{\max} (s)	X_{DB} %
HDDA	$1.58 \cdot 10^{-2}$	$2.40 \cdot 10^{-3}$	16.23	44
AOHMO	$1.34 \cdot 10^{-2}$	$6.10 \cdot 10^{-2}$	14.73	57
MAOHMO	$3.00 \cdot 10^{-3}$	$3.90 \cdot 10^{-2}$	17.63	12
HDDMA	$1.36 \cdot 10^{-3}$	$2.10 \cdot 10^{-3}$	13.53	4
HDDA + AROHA	$1.21 \cdot 10^{-2}$	$7.30 \cdot 10^{-3}$	19.23	63
AOHMO + AROHA	$8.50 \cdot 10^{-2}$	$7.30 \cdot 10^{-2}$	14.83	57
HDDMA + AROHMA	$1.43 \cdot 10^{-3}$	$1.51 \cdot 10^{-2}$	16.03	11
MAOHMO + AROHMA	$2.50 \cdot 10^{-3}$	$2.97 \cdot 10^0$	17.63	26

Tabelle A13: Übersicht der eingewogenen Monomere und Monomer Harzabmischungen sowie die eingewogenen Mengen an Farbstoff S2265 und IS 09.

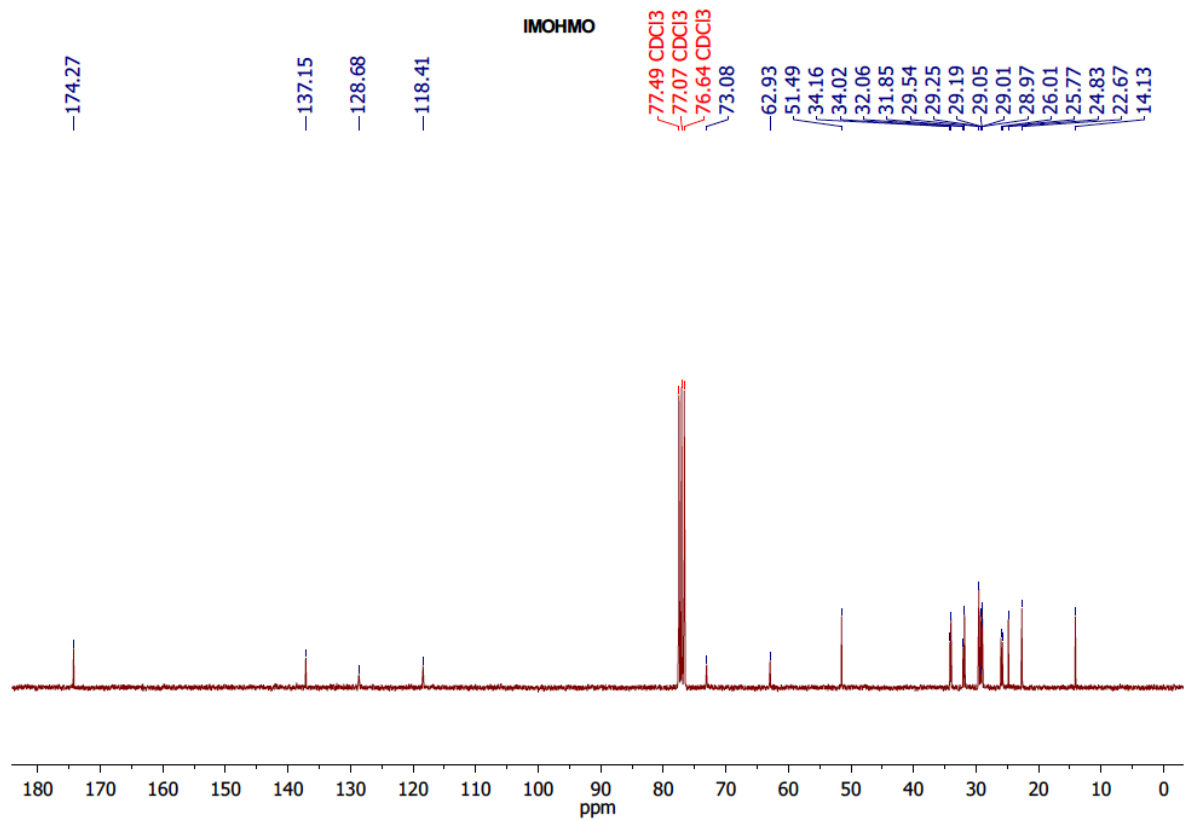
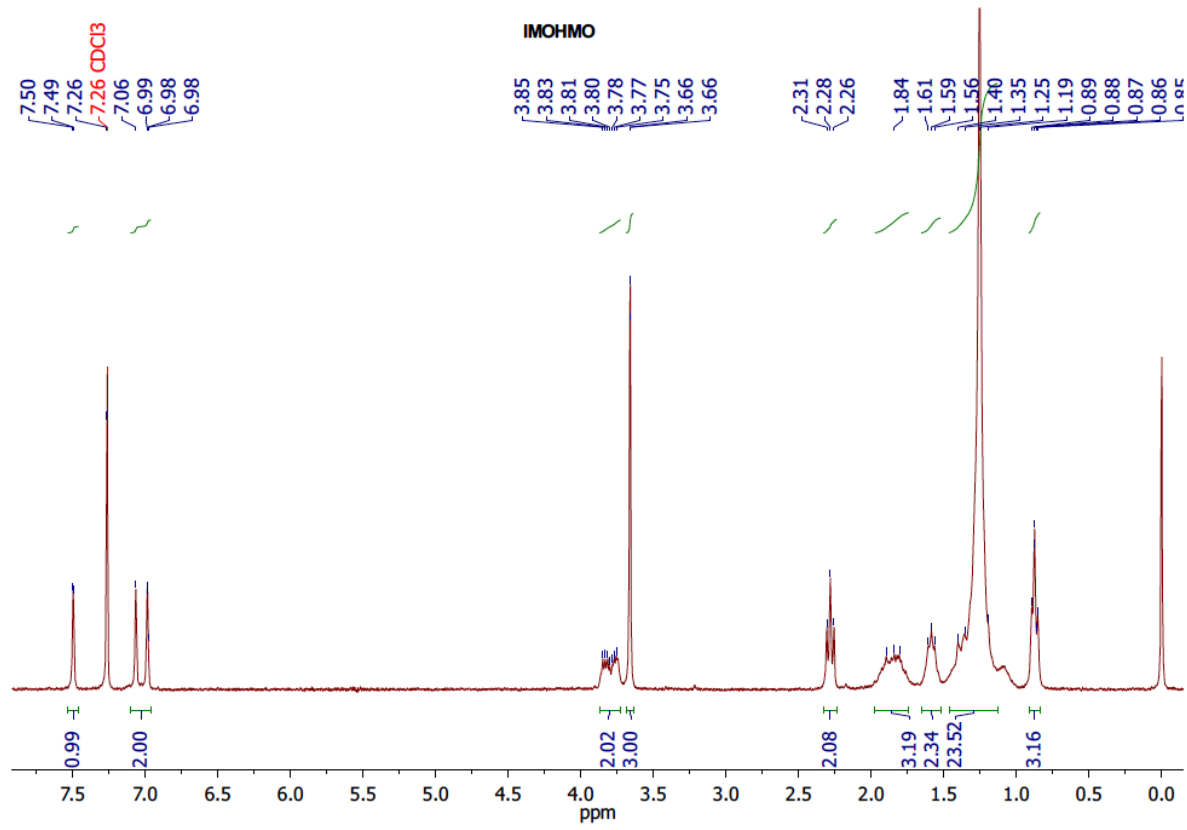
Monomer + Harz	Monomer (mg)	Harz (mg)	Initiator (mg)	Farbstoff (mg)
HDDA	1329.49	0	23	0.66
AOHMO	104.97	0	2	0.05
MAOHMO	106.11	0	2	0.05
HDDMA	1329.9	0	23	0.65
ABrMA	507.13	0	10	0.25
MABrMA	517.79	0	10	0.25
HDDA + AROHA	981.21	94.7	21	0.5
AOHMO + AROHA	103.36	9.66	2	0.05
HDDMA + AROHMA	1035.75	100.68	22	0.5
MAOHMO + AROHMA	101.95	12.3	2	0.05

Tabelle A14: Tabellarische Auflistung aller Einwaagen für die photoinduzierte Polymerisation mit NIR an ausgewählten Monomeren und Monomer – Harzabmischungen.

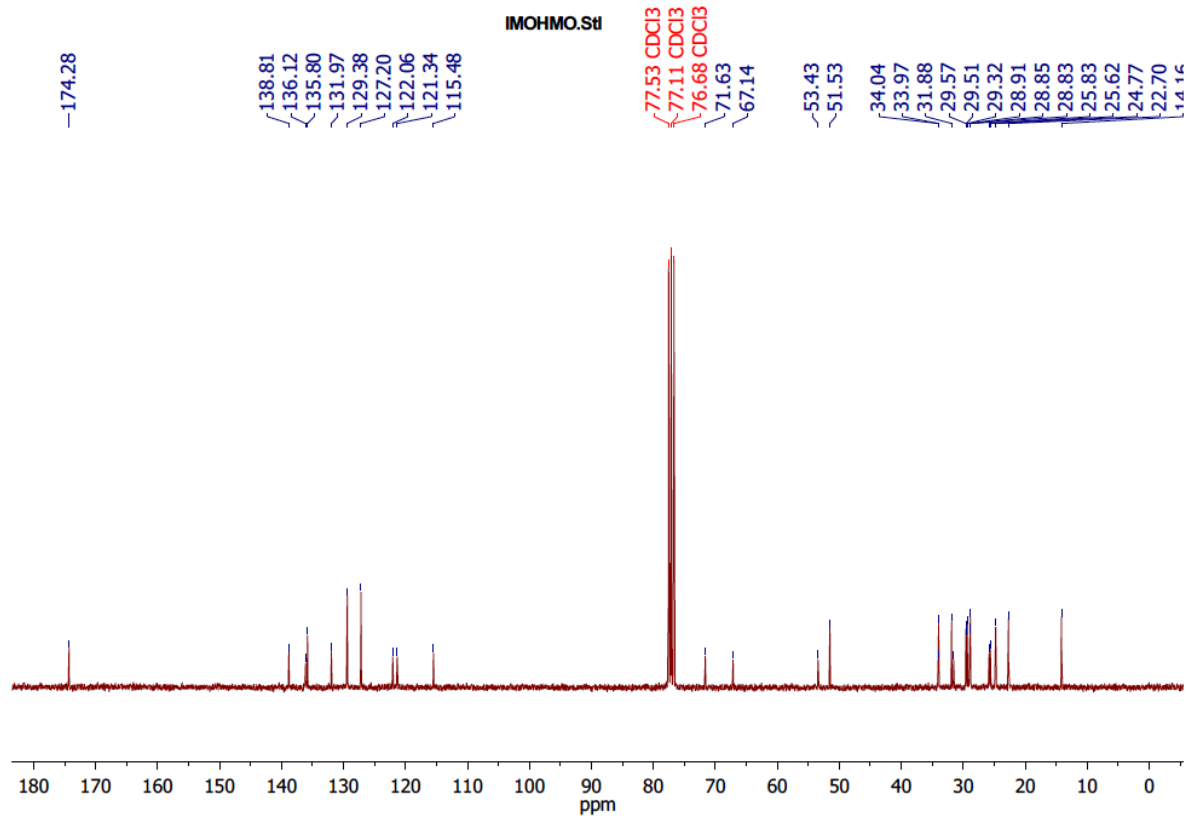
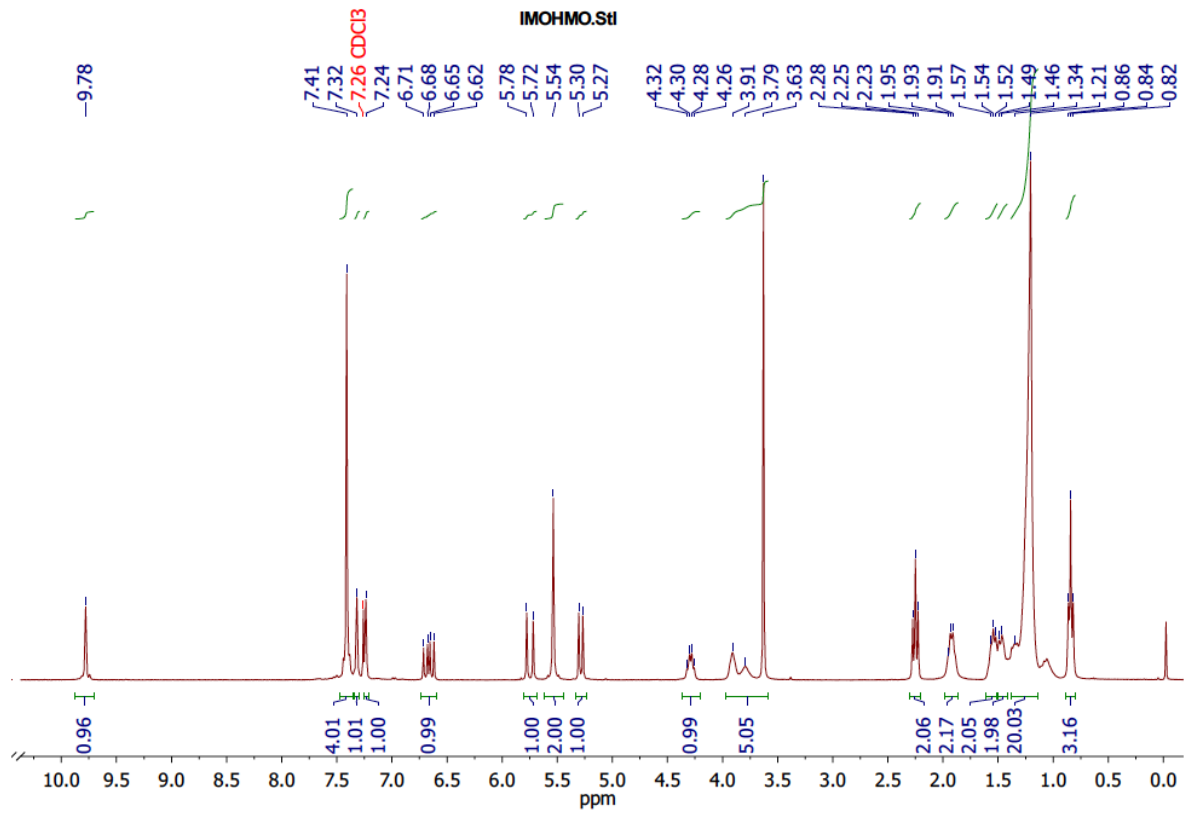
Monomer + Harz	Einwaage (mg)	Tiegel (mg)	Struktur	Einwaage (mg)	Tiegel (mg)
HDDA1O2	5.07	43.69	HDDA1N2	5.255	43.719
HDDA2O2	4.97	43.855	HDDA2N2	5.01	43.766
AOHMO1O2	5	43.8	AOHMO1N2	5.043	43.441
AOHMO2O2	4.98	43.776	AOHMO2N2	5.12	43.716
HDDMA1O2	5.203	43.668	HDDMA1N2	5.233	43.724
HDDMA2O2	5.192	43.224	HDDMA2N2	5.011	43.479
MAOHMO1O2	4.952	43.41	MAOHMO1N2	4.995	43.661
MAOHMO2O2	4.928	43.891	MAOHMO2N2	---	---
MABrMO1N2	4.97	43.861	ABrMO1N2	4.95	43.795
HDDMA AROHMA1O2	+ 5.359	43.369	HDDMA AROHMA1N2	+ 5.18	43.591
HDDMA AROHMA2O2	+ ---	---	HDDMA AROHMA2N2	+ ---	---
HDDA AROHMA1O2	+ 5.56	43.697	HDDA AROHMA1N2	+ 5.592	44.04
HDDA AROHMA2O2	+ ---	---	HDDA AROHMA2N2	+ ---	---
AOHMO AROHMA1O2	+ 5.265	44.019	AOHMO AROHMA1N2	+ 5.348	43.833
AOHMO AROHMA2O2	+ 5.559	43.899	AOHMO AROHMA2N2	+ 5.58	43.501
MAOHMO AROHMA1O2	+ 5.687	43.718	MAOHMO AROHMA1N2	+ 5.856	43.508
MAOHMO AROHMA2O2	+ 5.049	43.745	MAOHMO AROHMA2N2	+ 5.536	43.615

D NMR Spektren

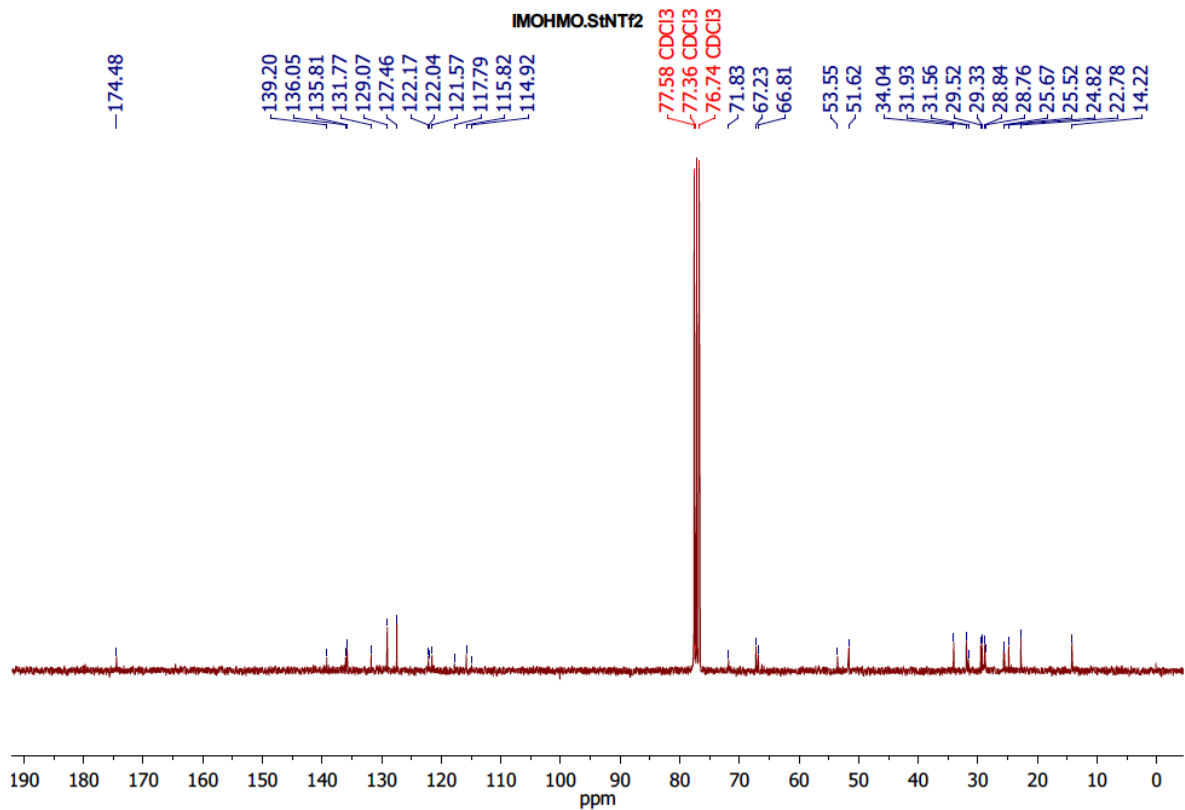
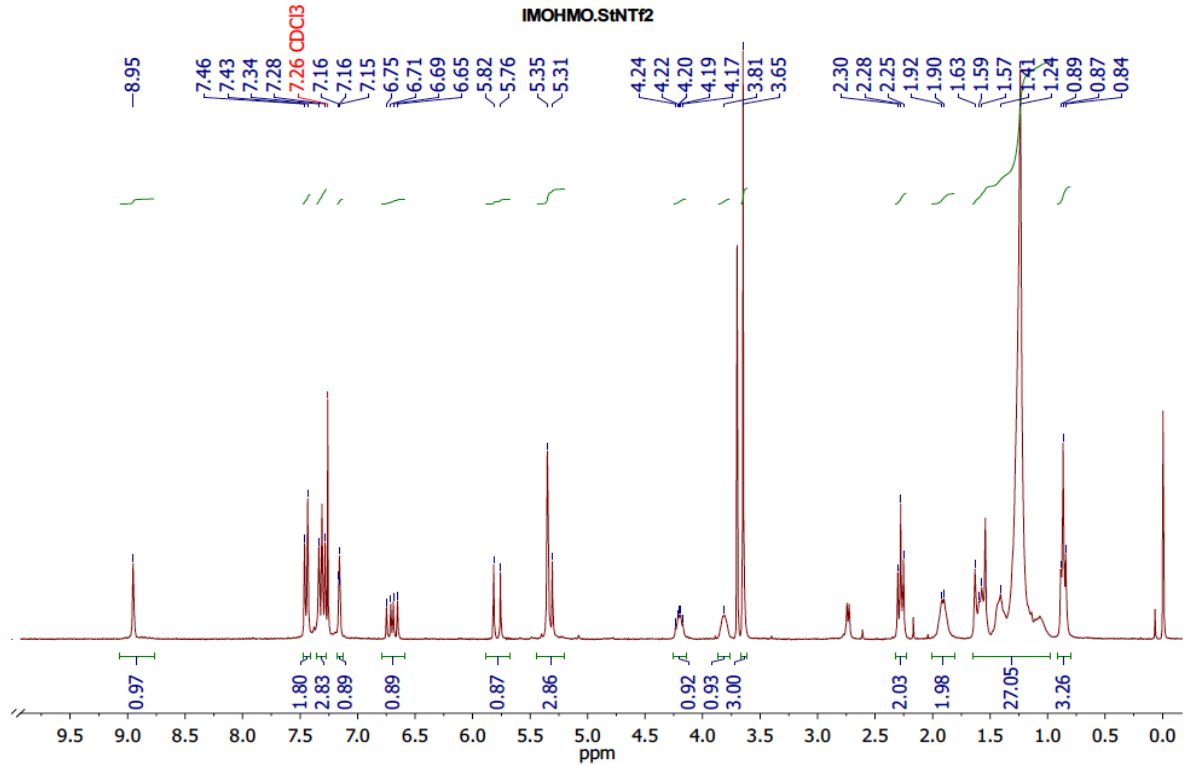
Methyl 10 hydroxy – 9 – (1H – imidazol – 1 – yl) oxtadecanoat / Methyl 9 hydroxy – 10 – (1H – imidazol – 1 – yl) oxtadecanoat Isomerengemisch



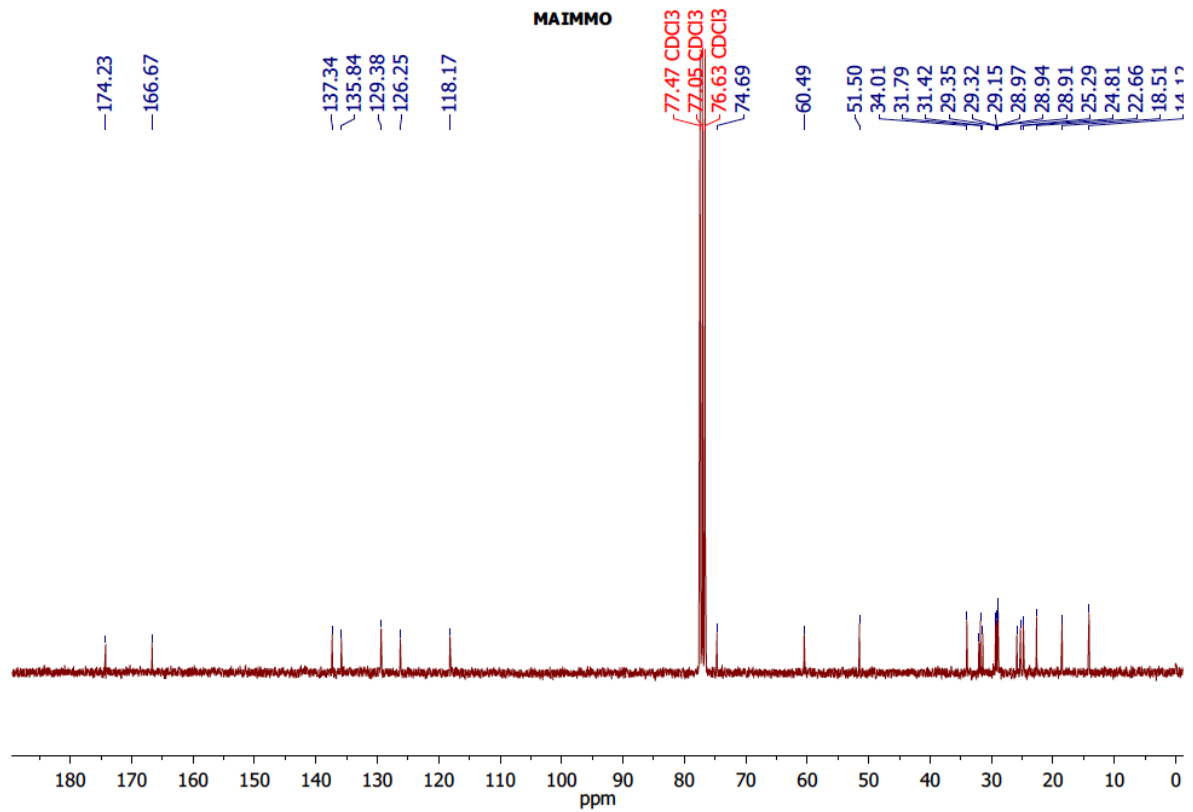
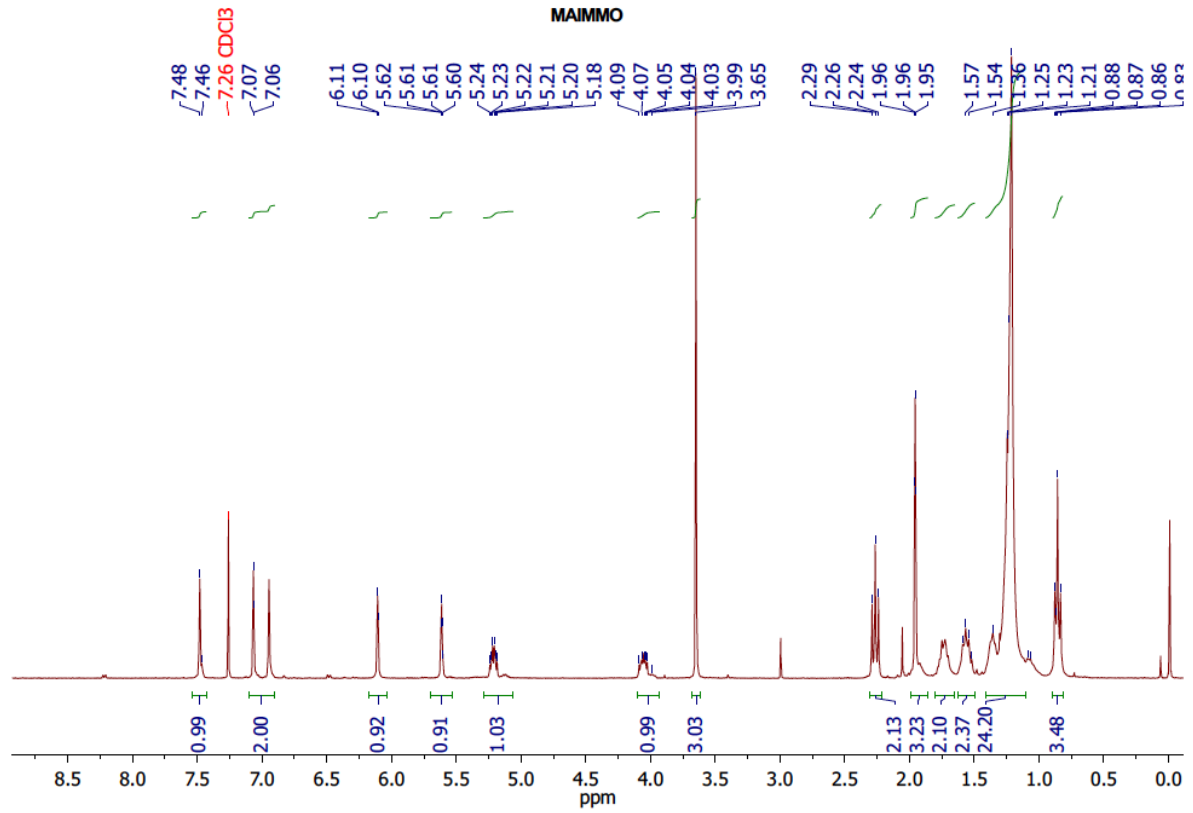
1 - (10 - hydroxy - 18 - methoxy - 18 oxooctadecan - 9 - yl) - 3 - (4 - vinylbenzyl) - 1H - imidazol - 3 ium iodid / 1 - (10 - hydroxy - 1 - methoxy - 1 - oxooctadecan - 9 yl) - 3 - (4 - vinylbenzyl) - 1H - imidazol - 3 ium iodid Isomerengemisch



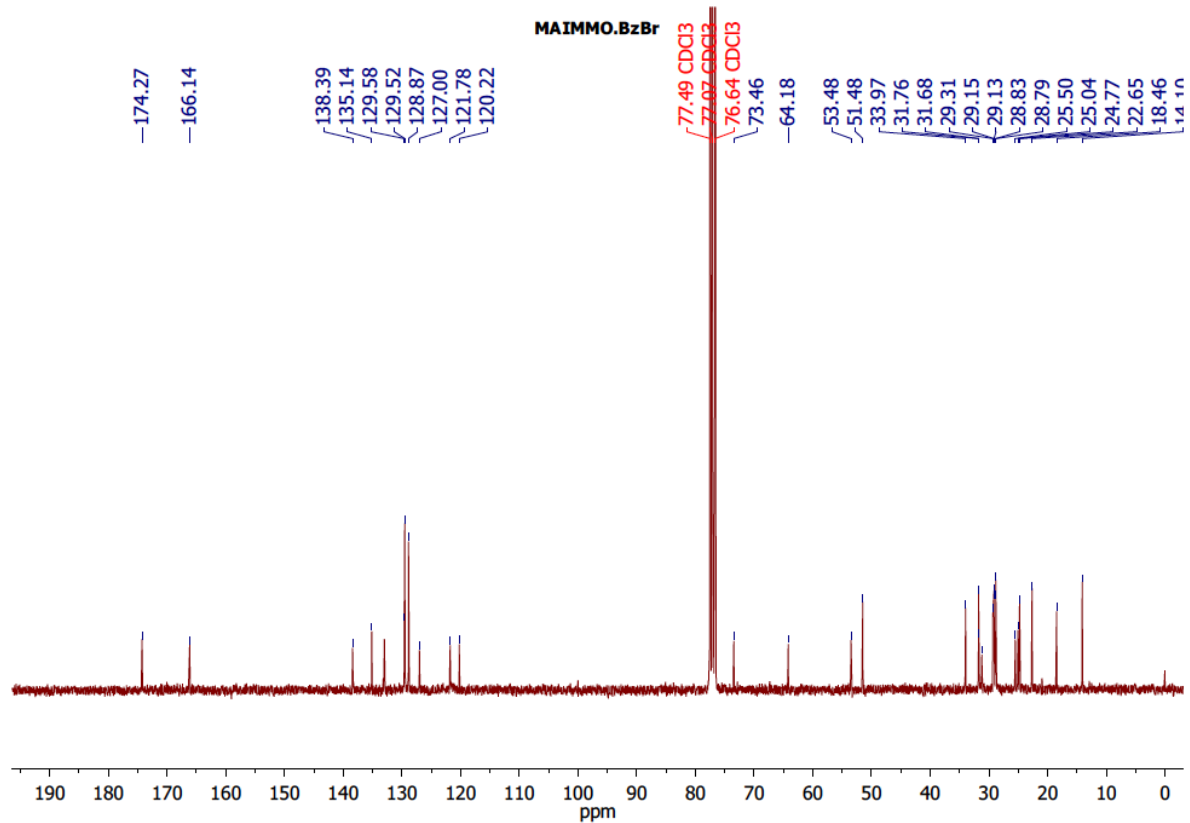
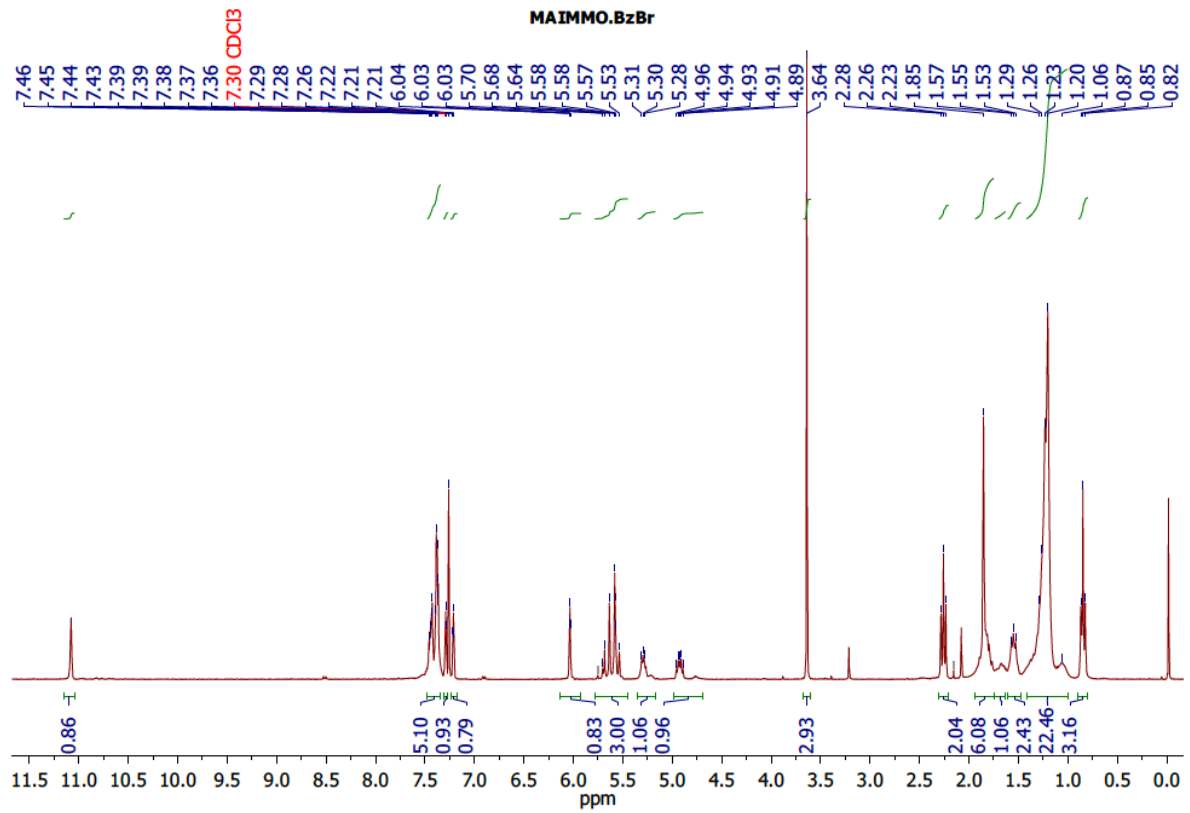
1 - (10 - hydroxy - 18 - methoxy - 18 oxooctadecan - 9 - yl) - 3 - (4 - vinylbenzyl) - 1H - imidazol - 3 ium bis (trifluormethylsulfonyl) imid / 1 - (10 - hydroxy - 1 - methoxy - 1 - oxooctadecan - 9 yl) - 3 - (4 - vinylbenzyl) - 1H - imidazol - 3 ium bis (trifluormethylsulfonyl) imid Isomerengemisch



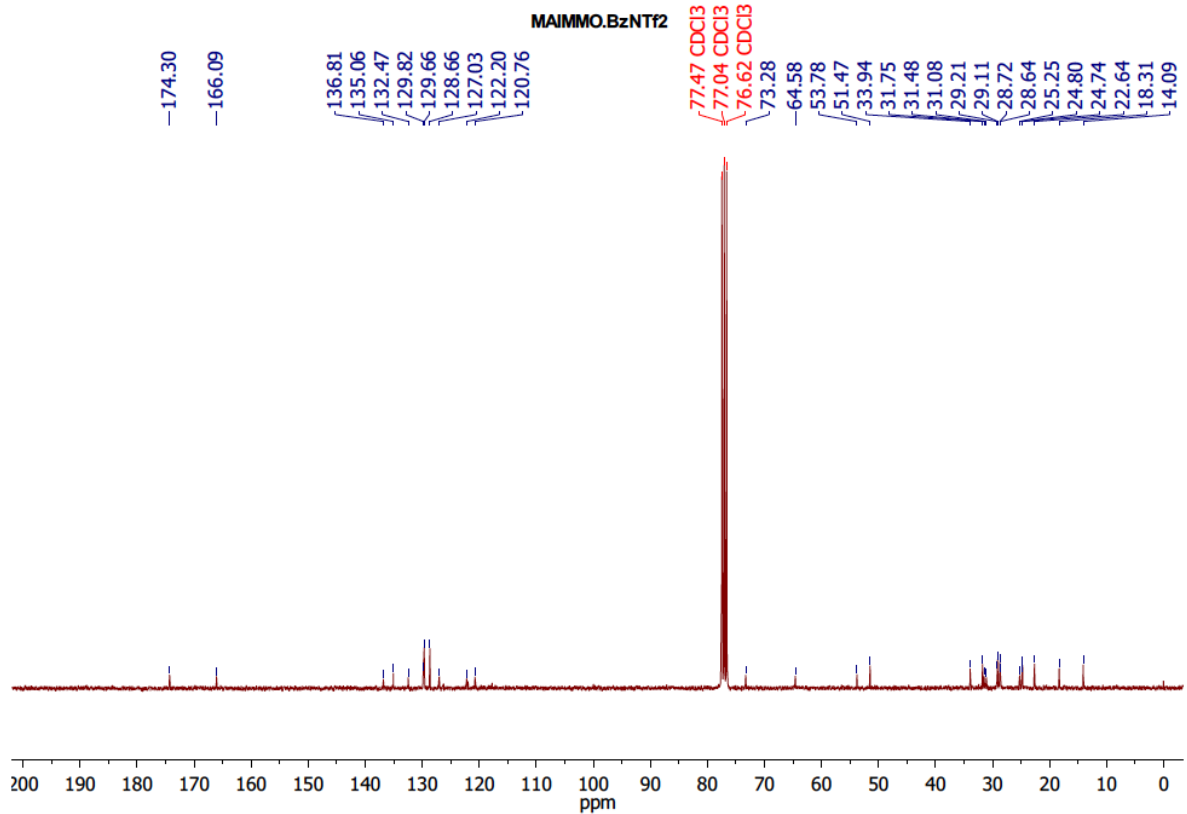
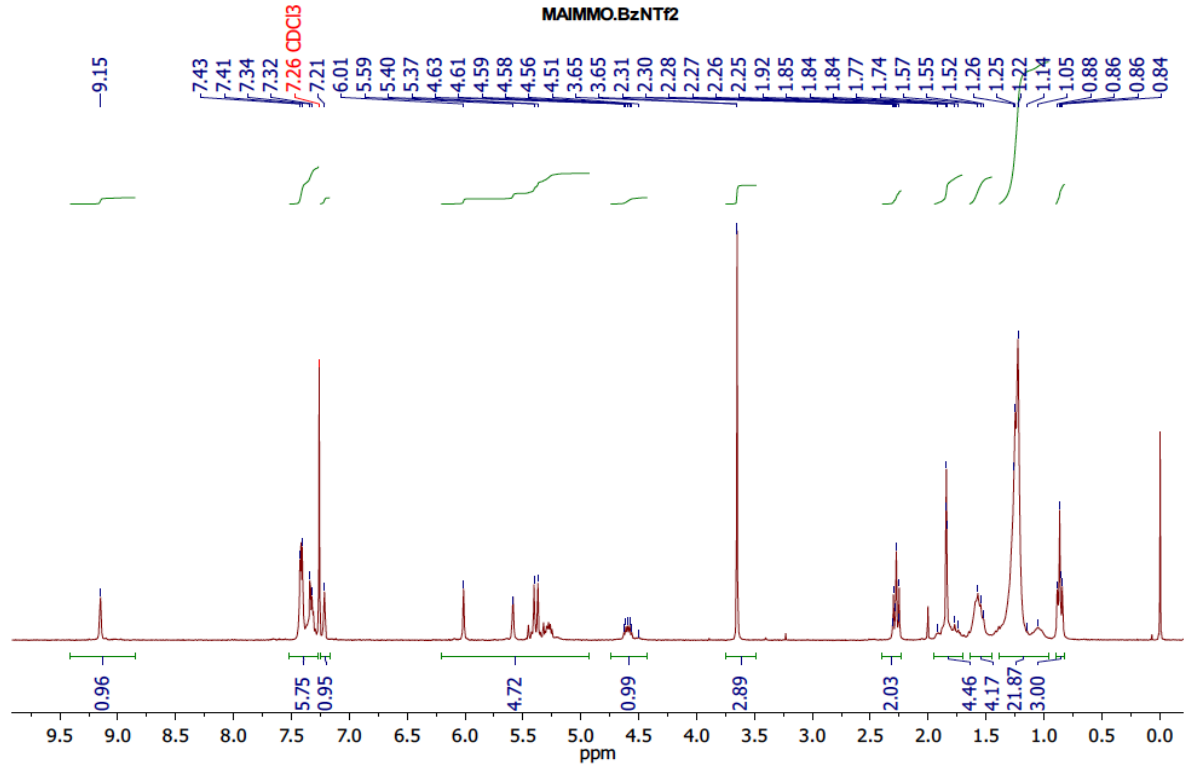
Methyl 10 – (1H – imidazol – 1 – yl) – 9 – (methacryloyloxy) octadecanoat / Methyl 9 – (1H – imidazol -1 – yl) – 10 – (methacryloyloxy) octadecanoat Isomerengemisch



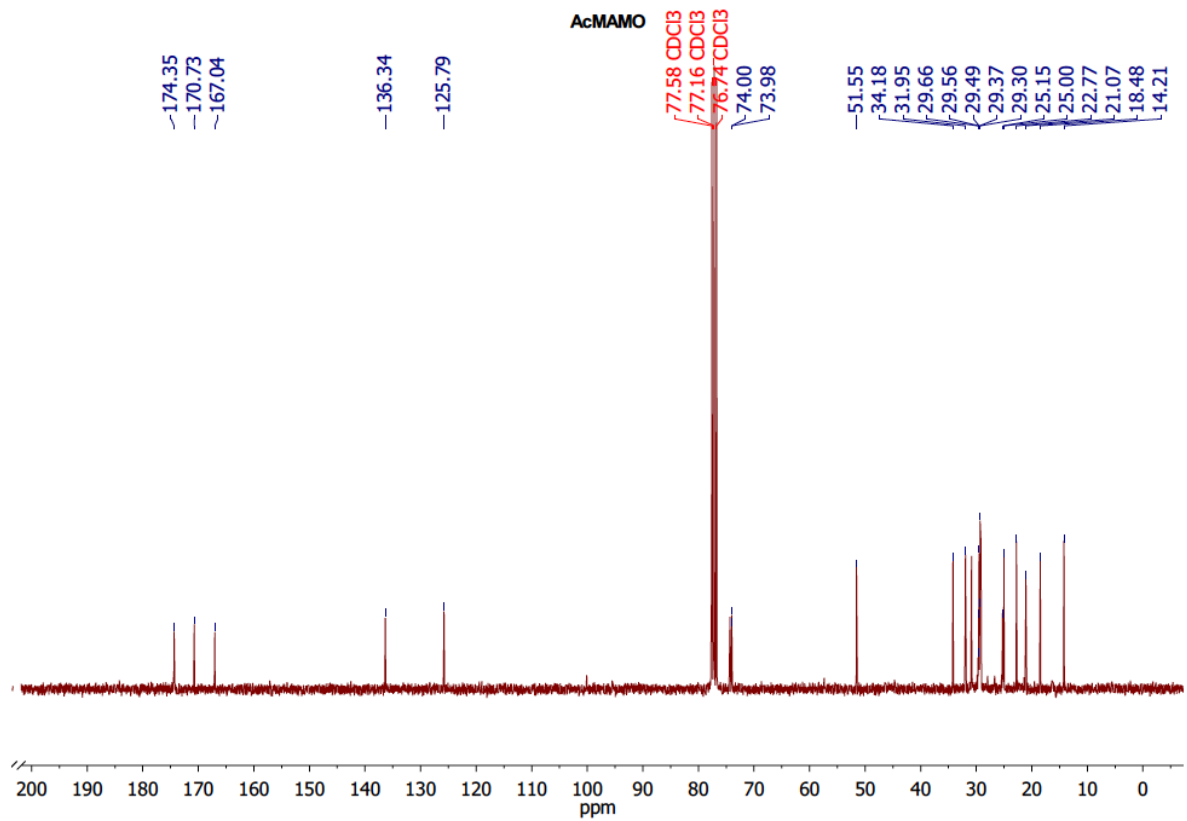
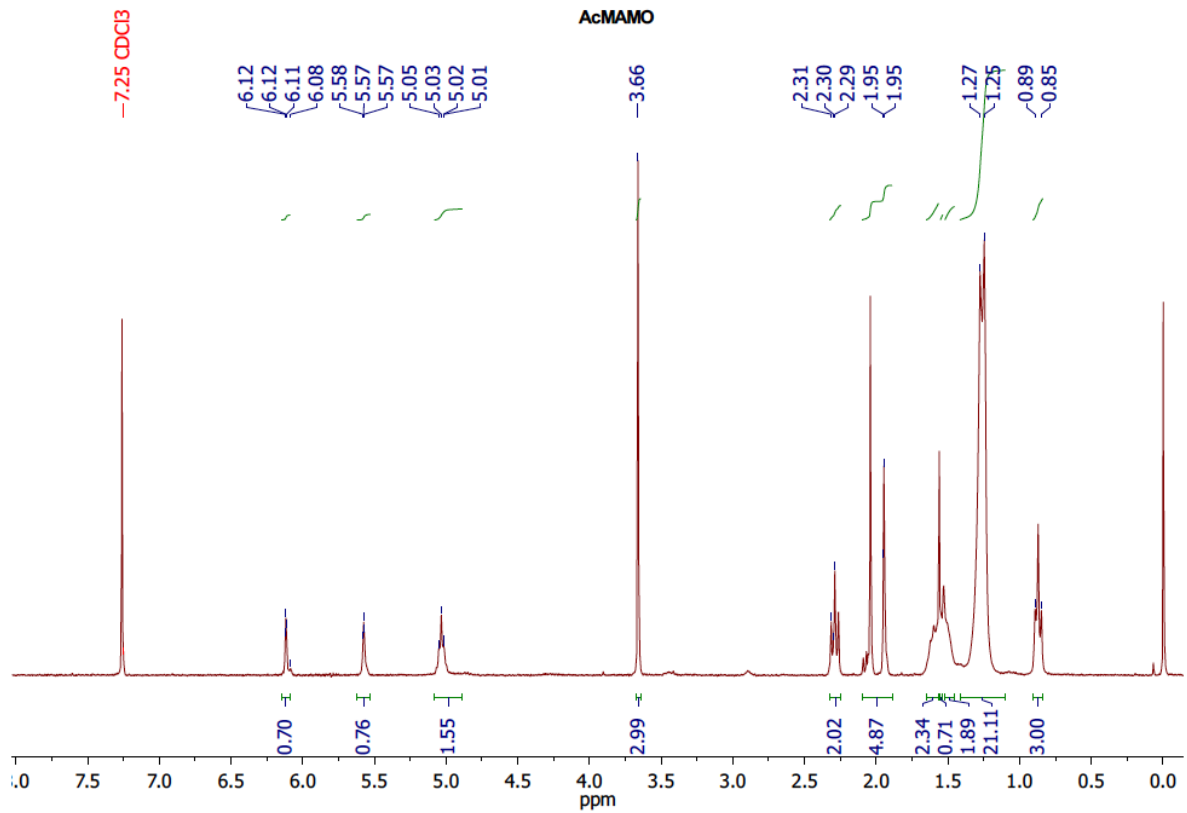
3 - Benzyl - 1 - (10 - (methacryloyloxy) - 1 - methoxy - 1 - oxooctadecan - 9 - yl) - 1H - imidazol - 3 - ium bromid / 3 - Benzyl - 1 - (10 - (methacryloyloxy) - 18 - methoxy - 18 oxooctadecan - 9 - yl) 1H imidazol - 3 - ium Bromid Isomerengemisch



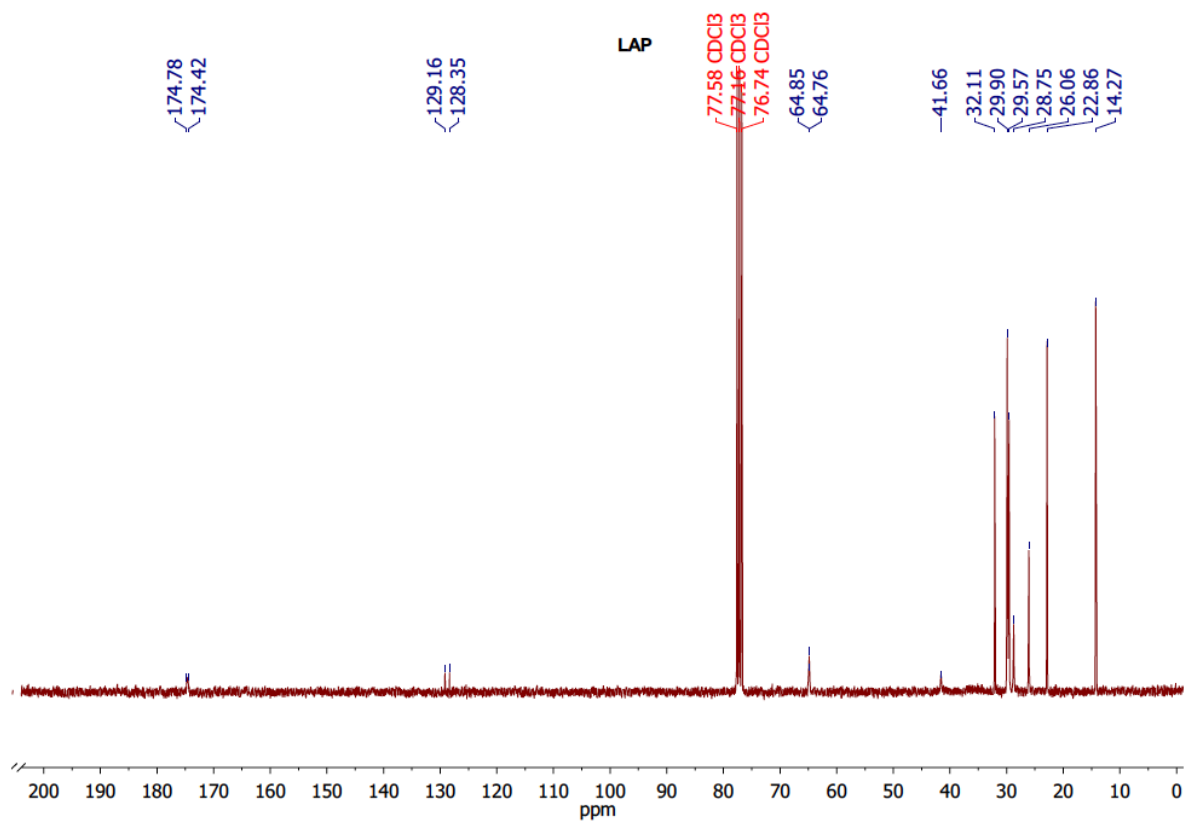
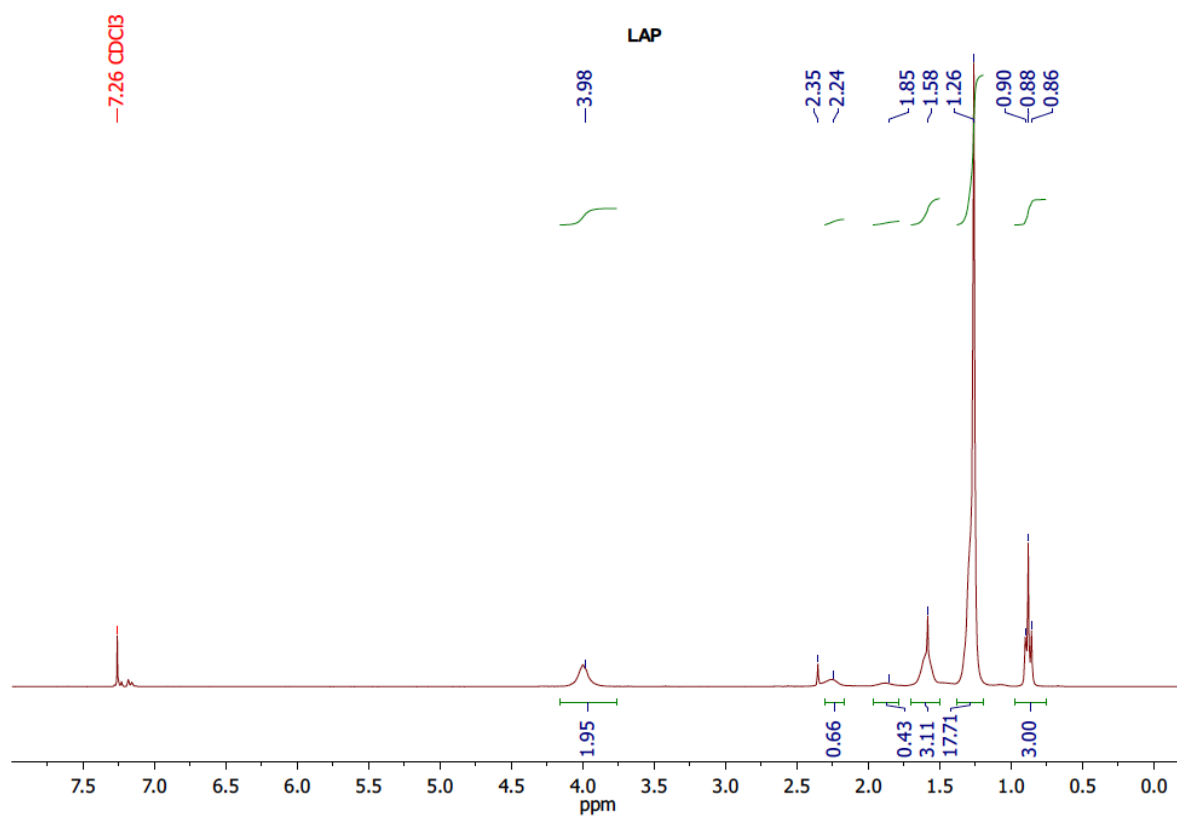
3 - Benzyl - 1 - (10 - (methacryloyloxy) - 1 - methoxy - 1 - oxooctadecan - 9 - yl) - 1H - imidazol - 3 - ium bis (trifluormethylsulfonyl) imid / 3 - Benzyl - 1 - (10 - (methacryloyloxy) - 18 - methoxy - 18 oxooctadecan - 9 - yl) 1H imidazol - 3 - ium bis (trifluormethylsulfonyl) imid Isomerengemisch



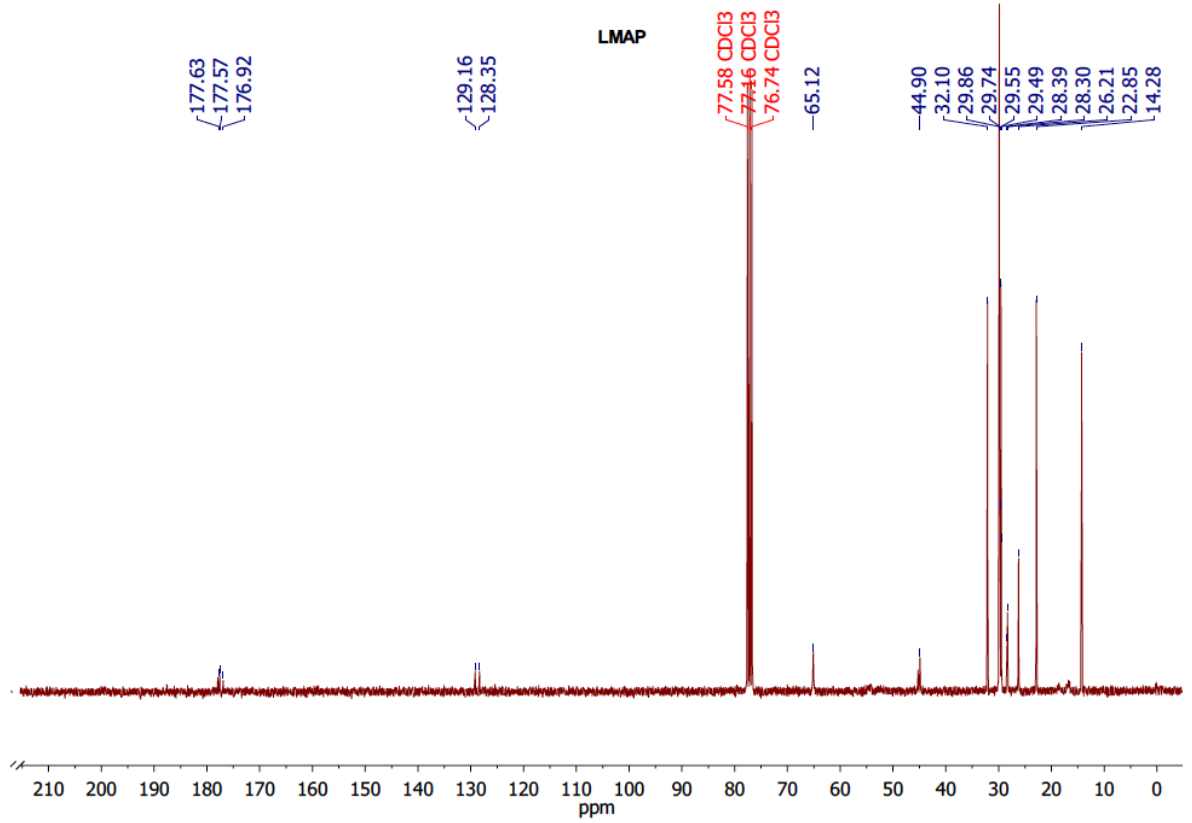
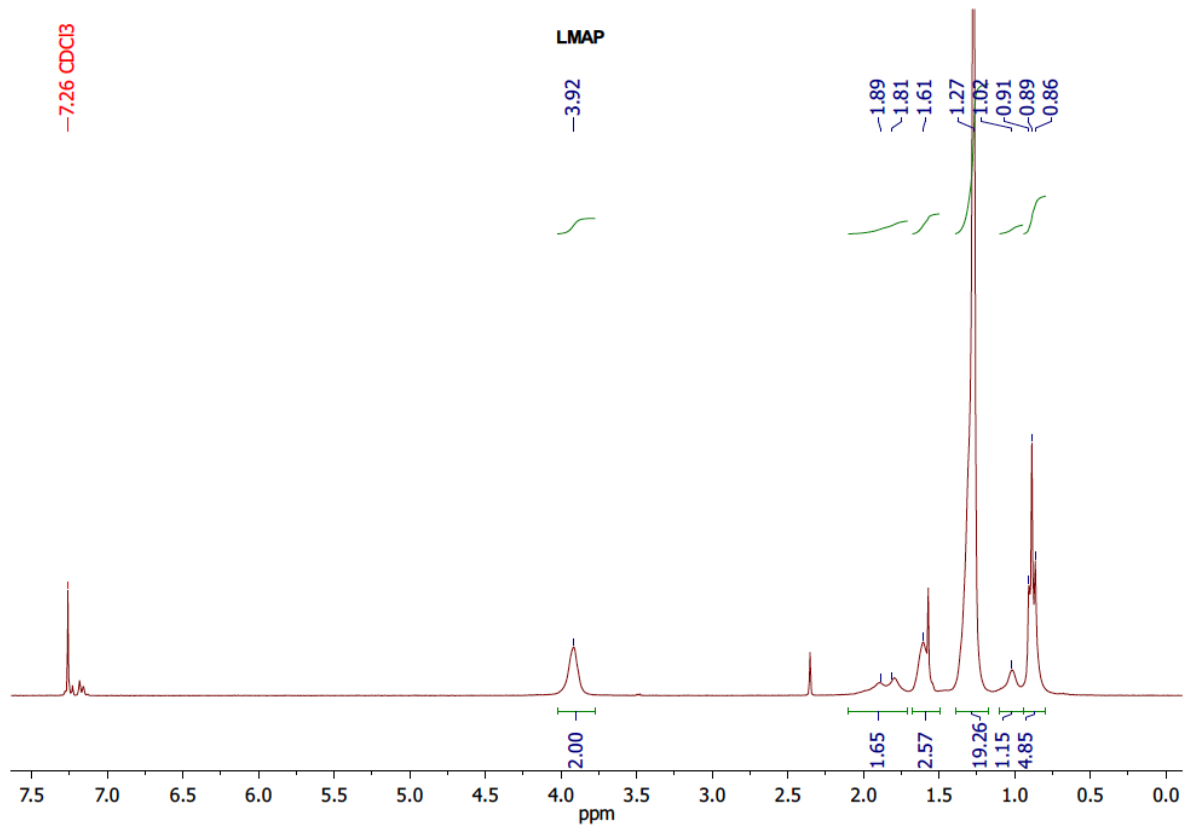
Methyl 10 – acetoxy – 9 (methacryloyloxy) octadecanoat / Methyl 9 – acetoxy – 10 (methacryloyloxy) octadecanoat Isomerenmischung



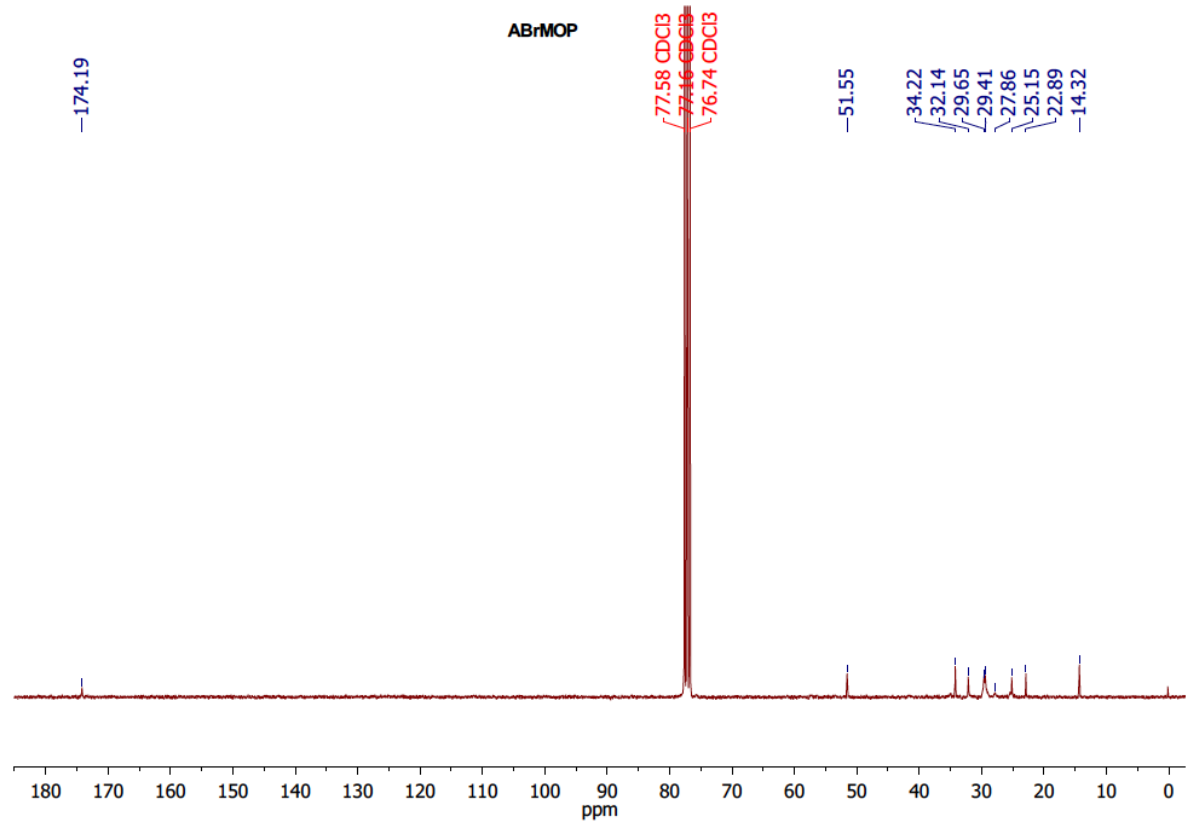
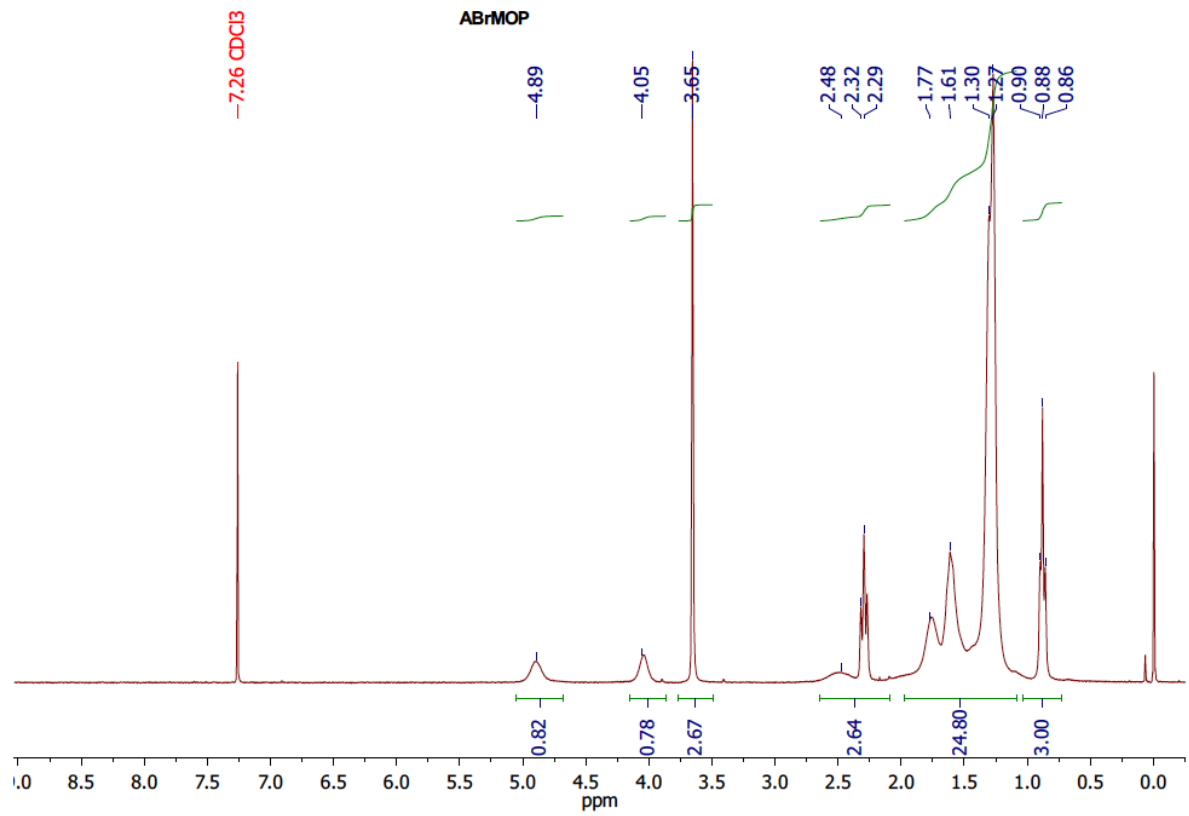
Polylaurylacrylat



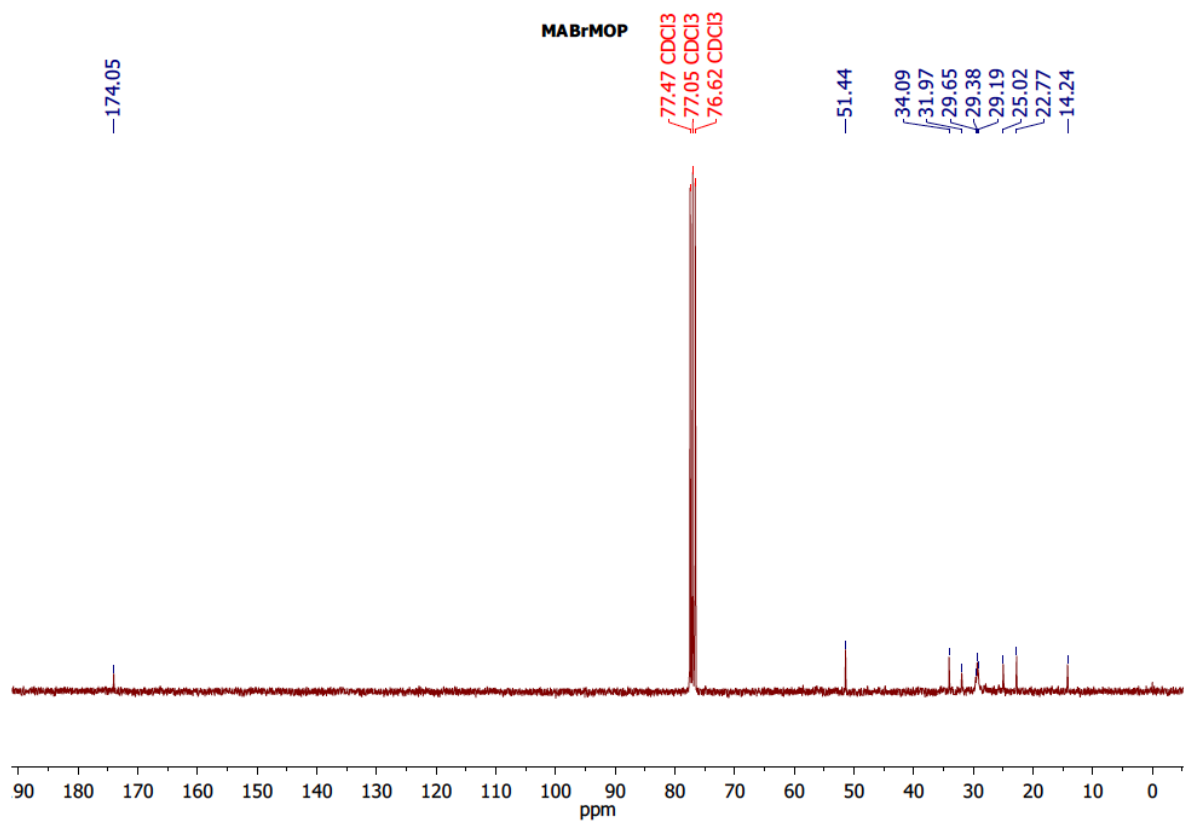
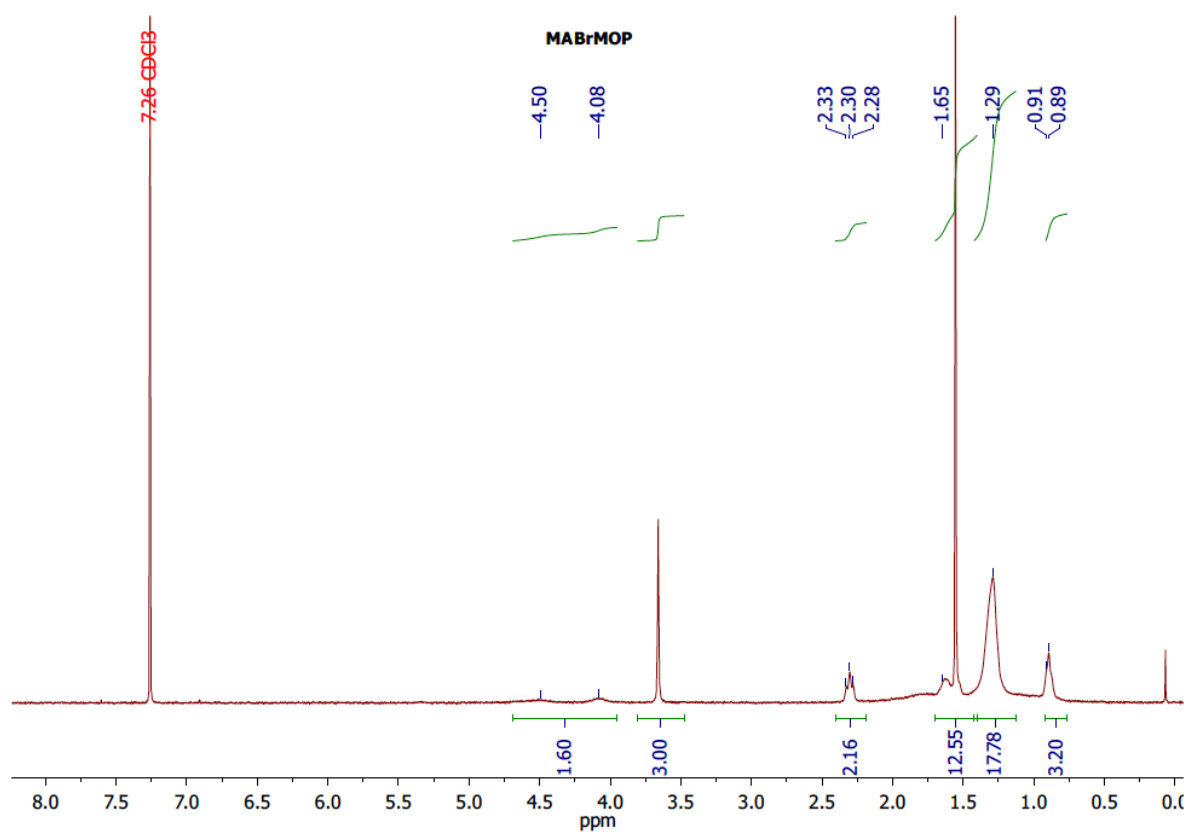
Polylaurylmethacrylat

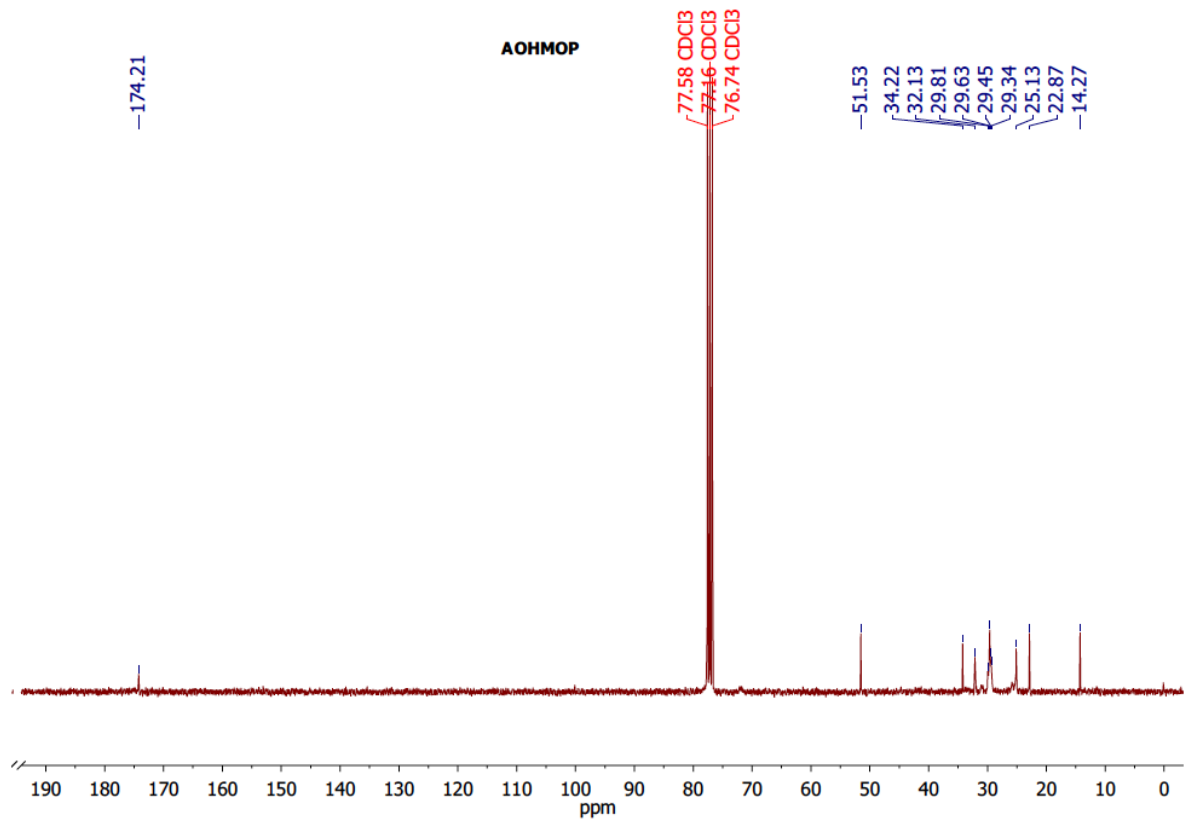
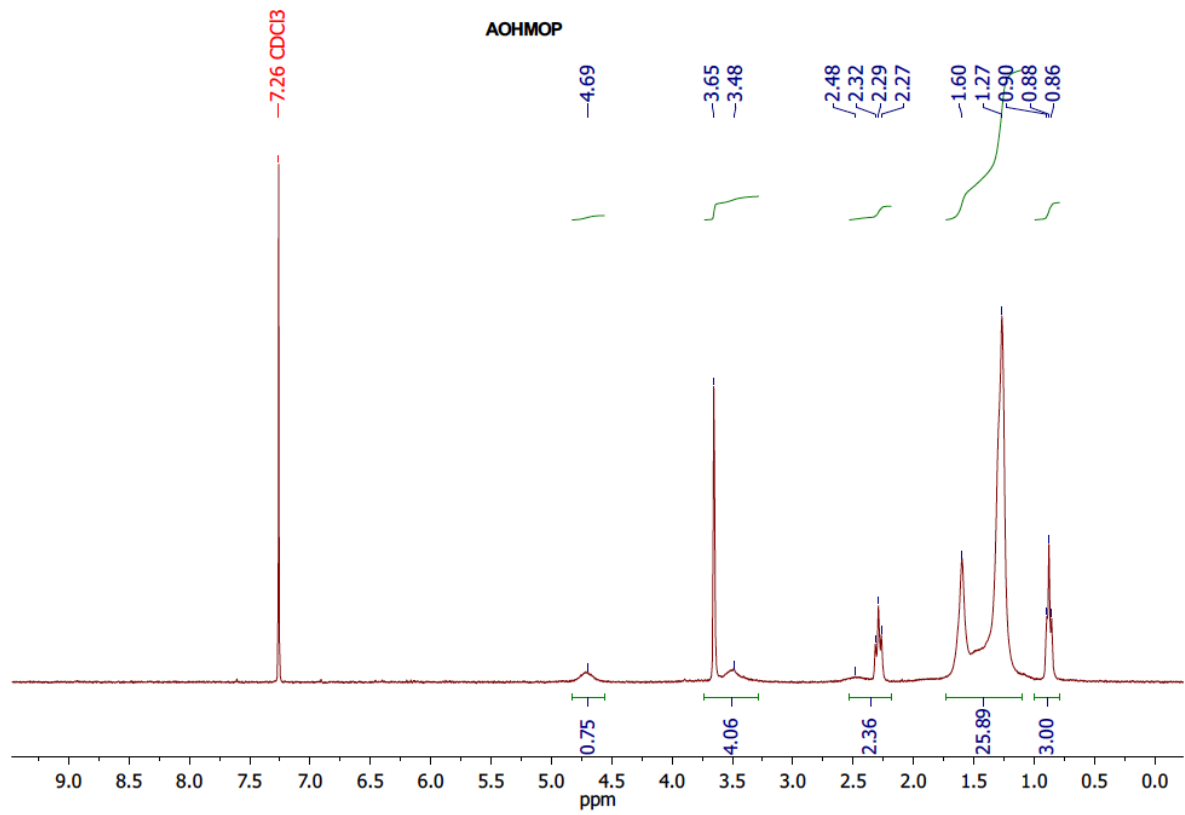


Poly methyl 10 – (acryloyloxy) – 9 bromooctadecanoat

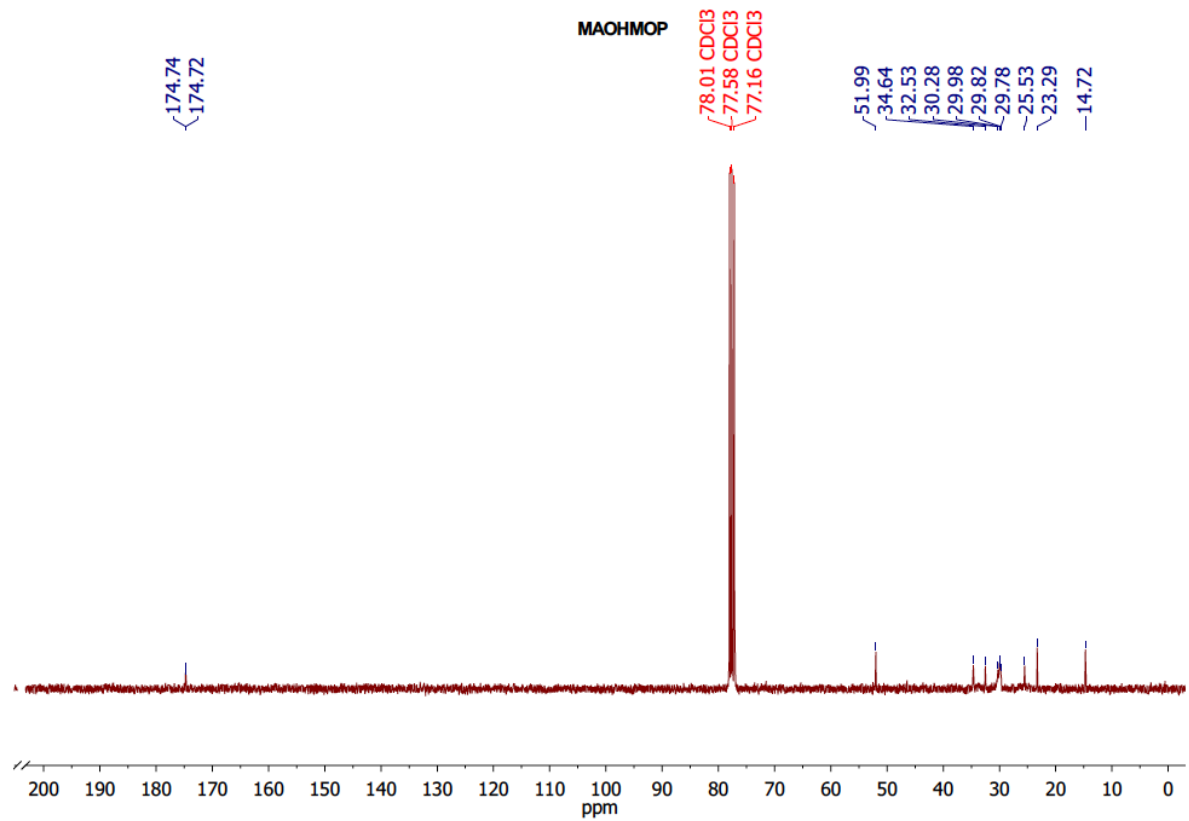
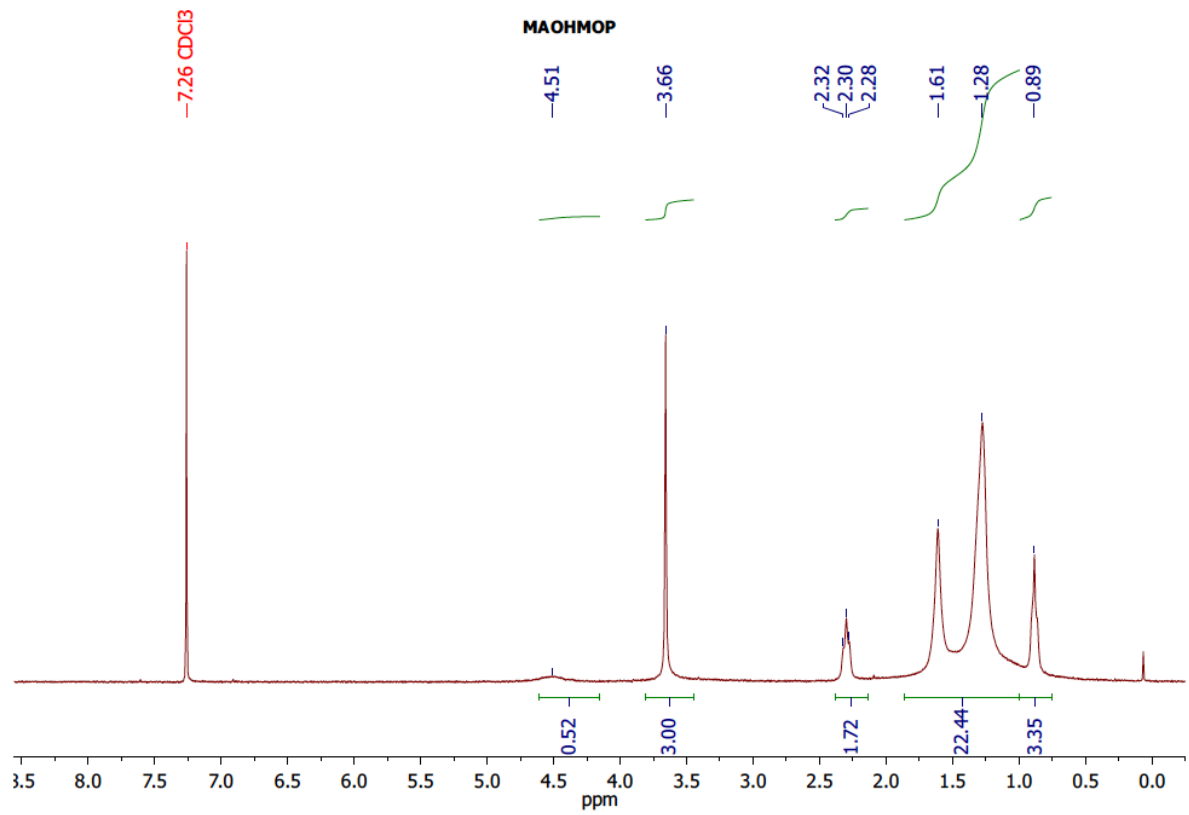


Poly methyl 10 – (methacryloyloxy) – 9 bromooctadecanoat

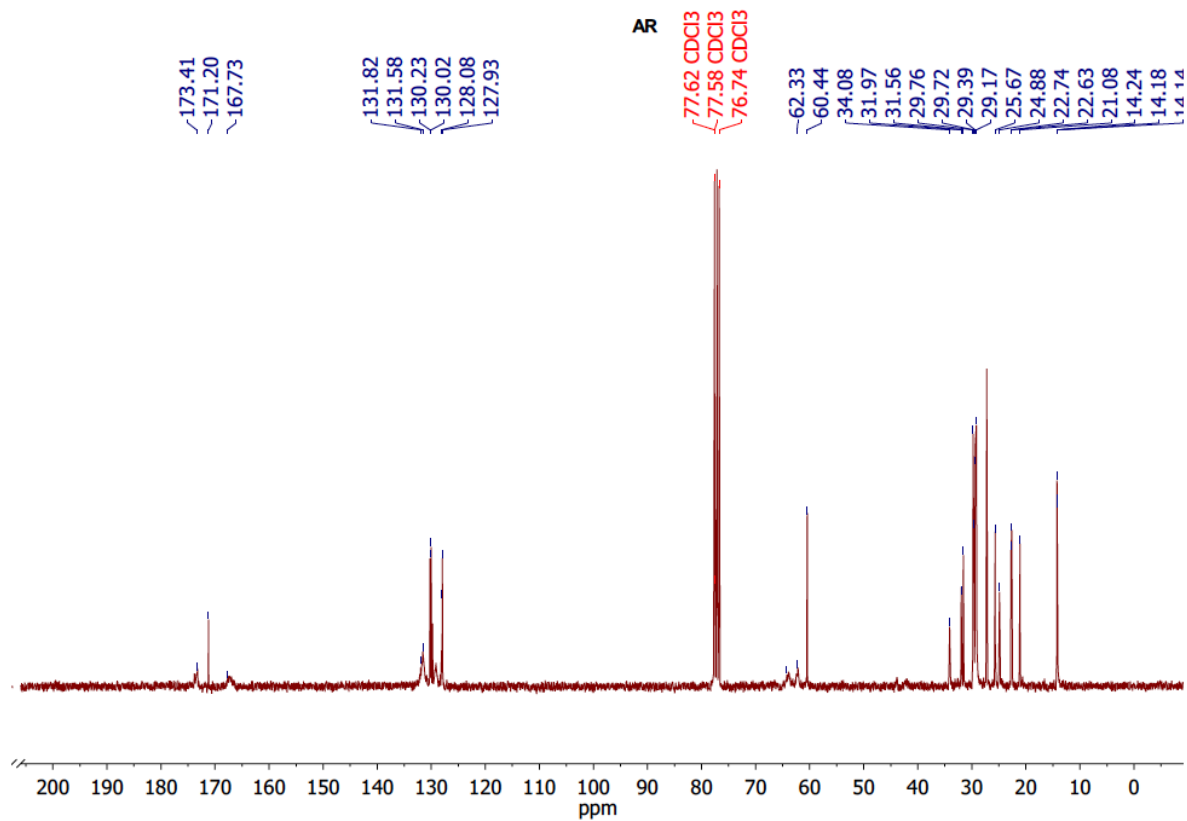
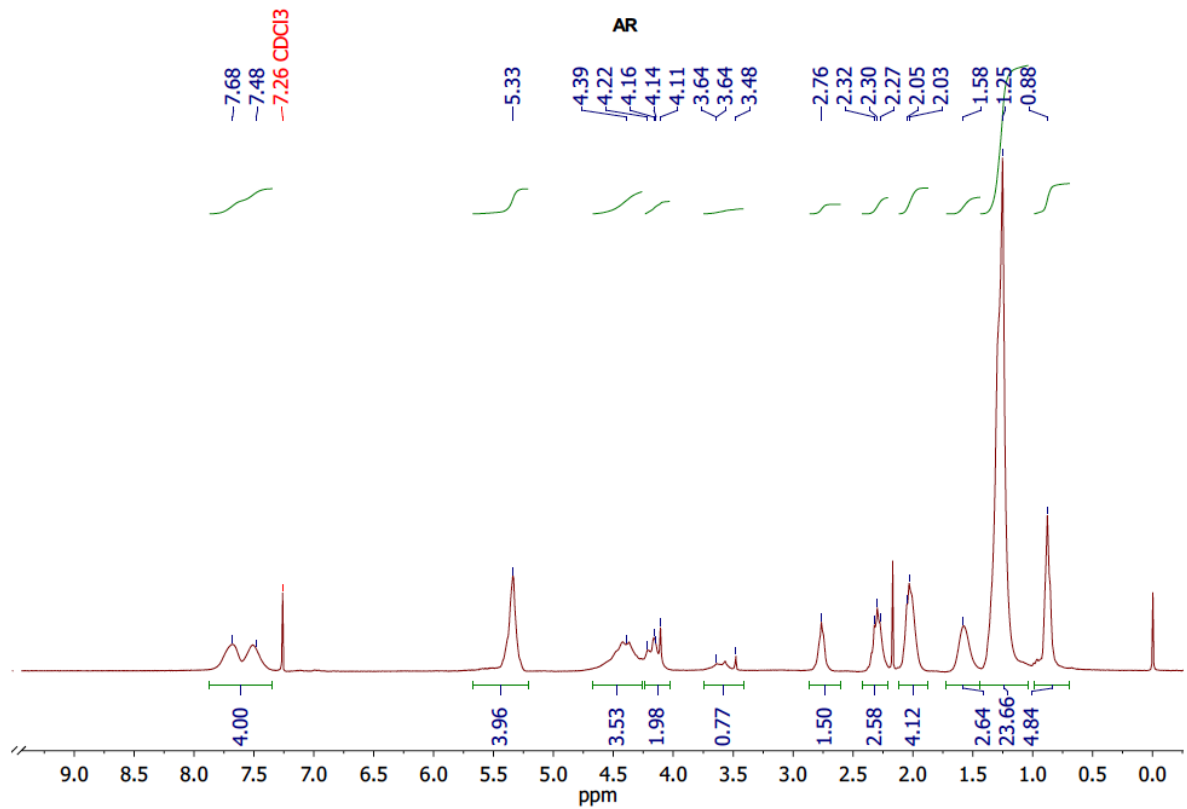


Poly methyl 9 – hydroxy – 10 (acryloyloxy) octadecanoat / Methyl 10 – hydroxy – 9 (acryloyloxy) octadecanoat

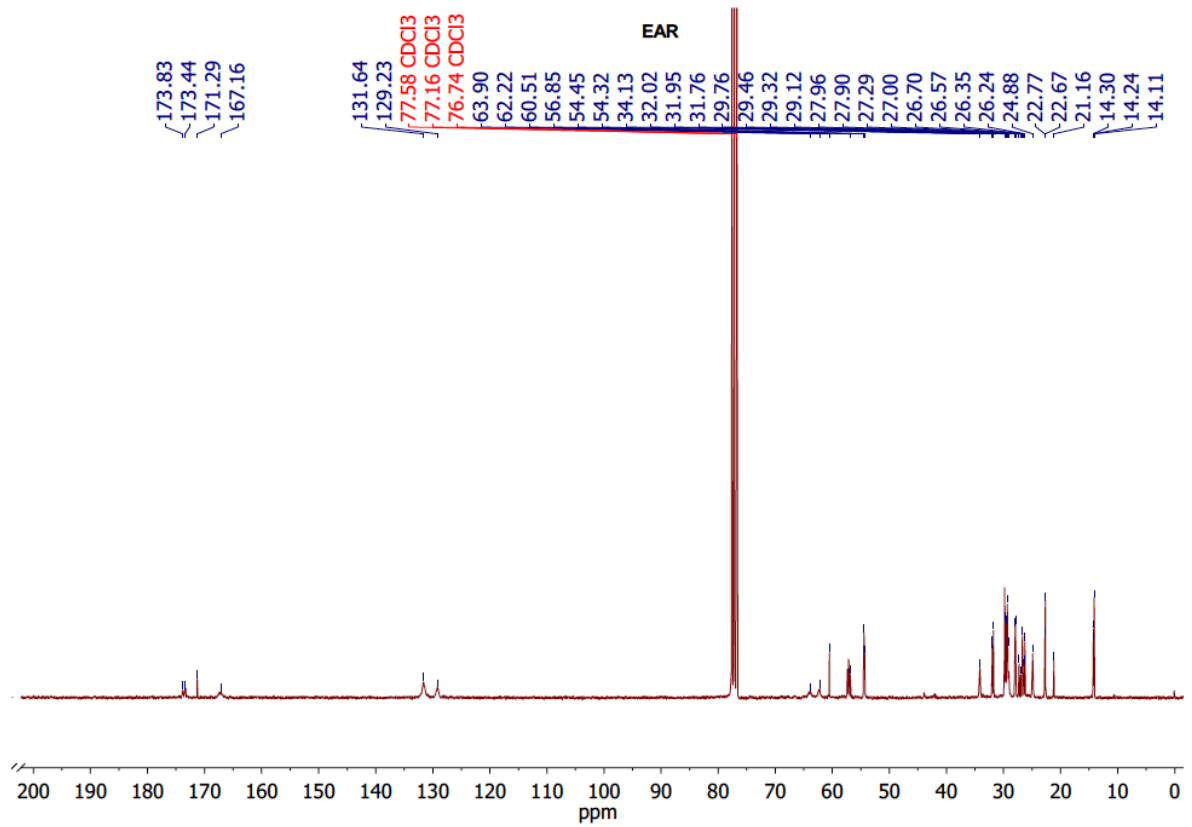
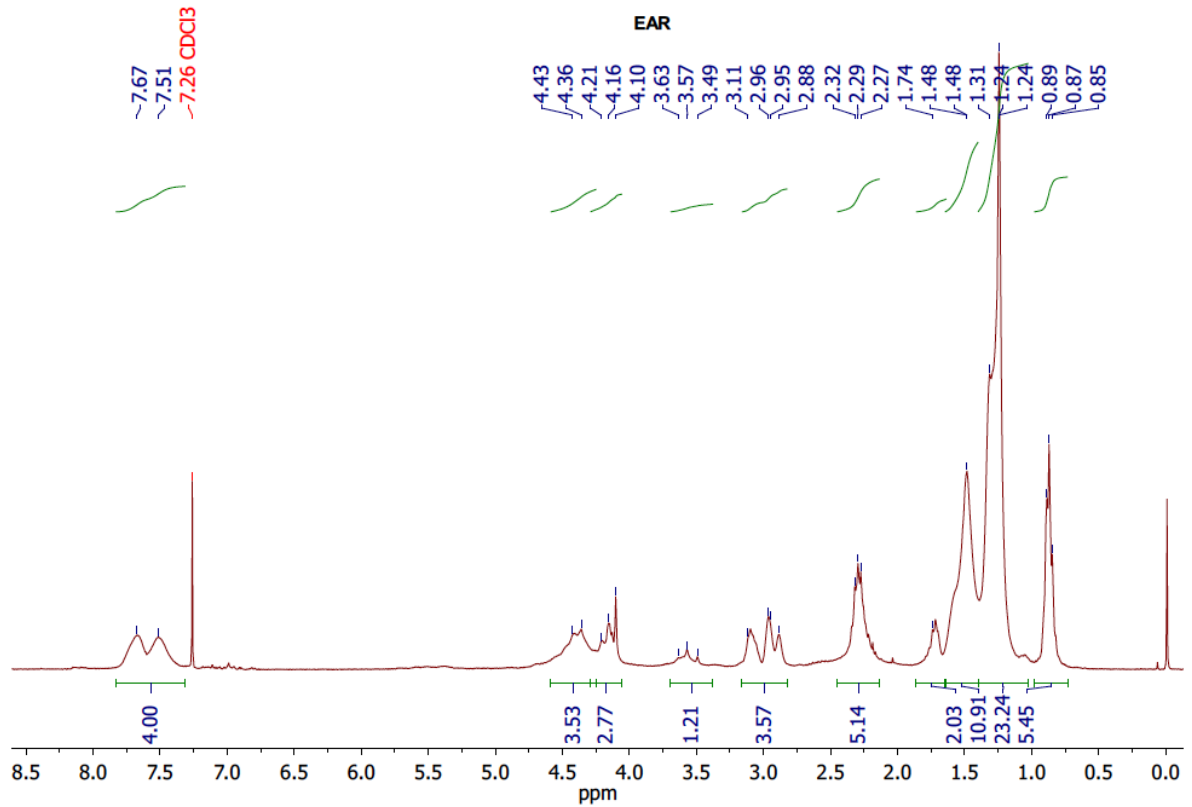
Poly methyl 9 – hydroxy – 10 (methacryloyloxy) octadecanoat / Methyl 10 – hydroxy – 9 (acryloyloxy) octadecanoat



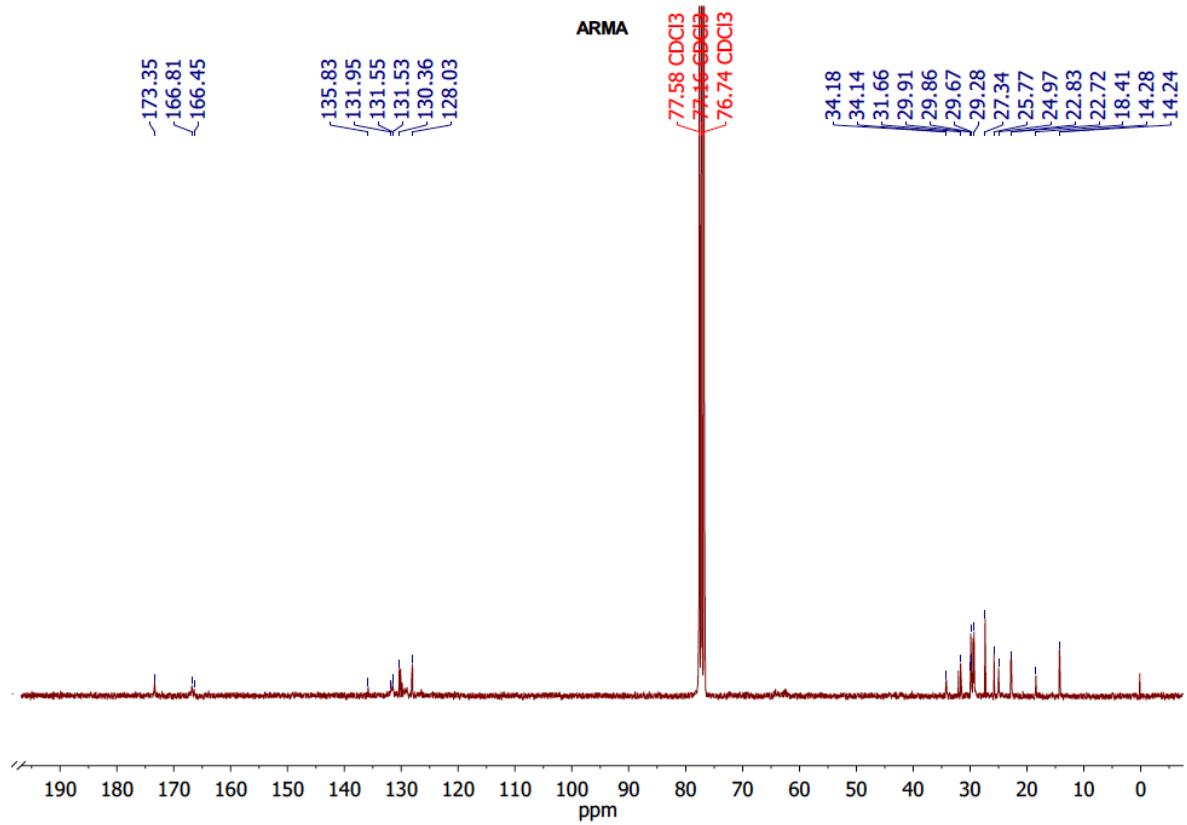
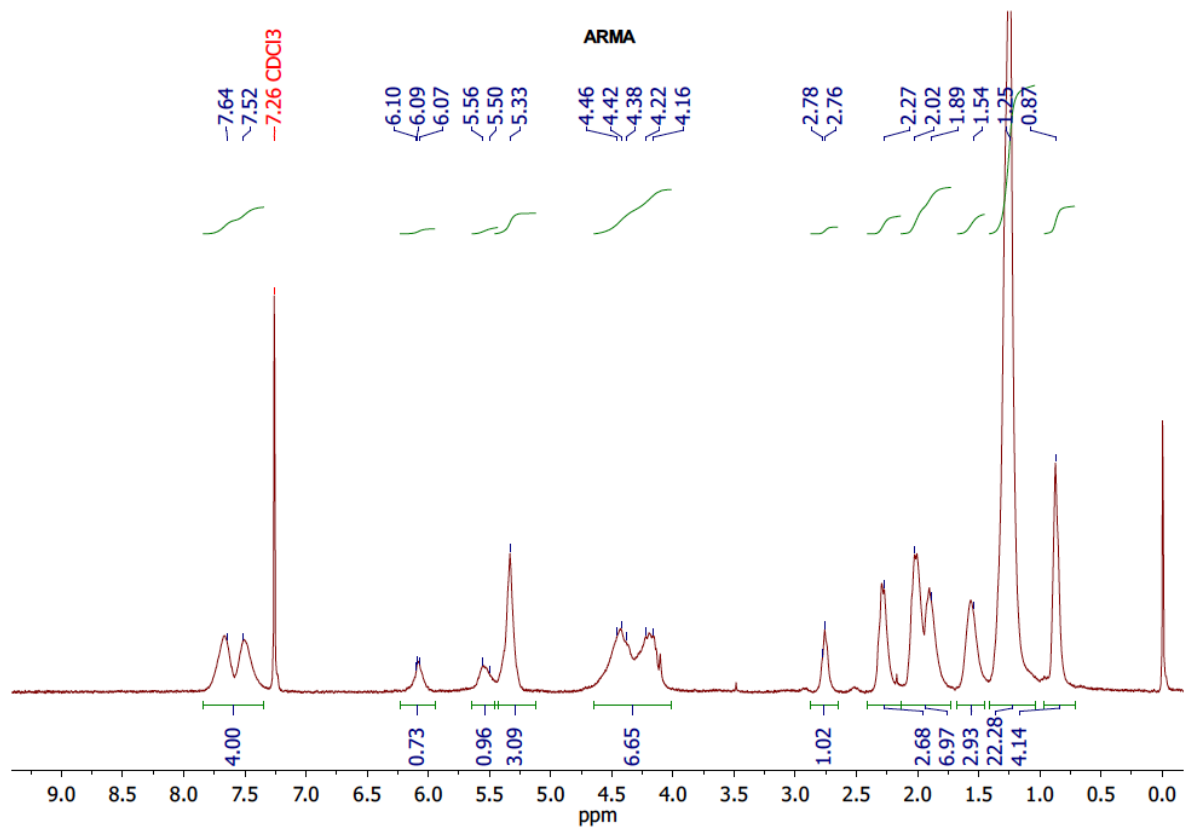
AR



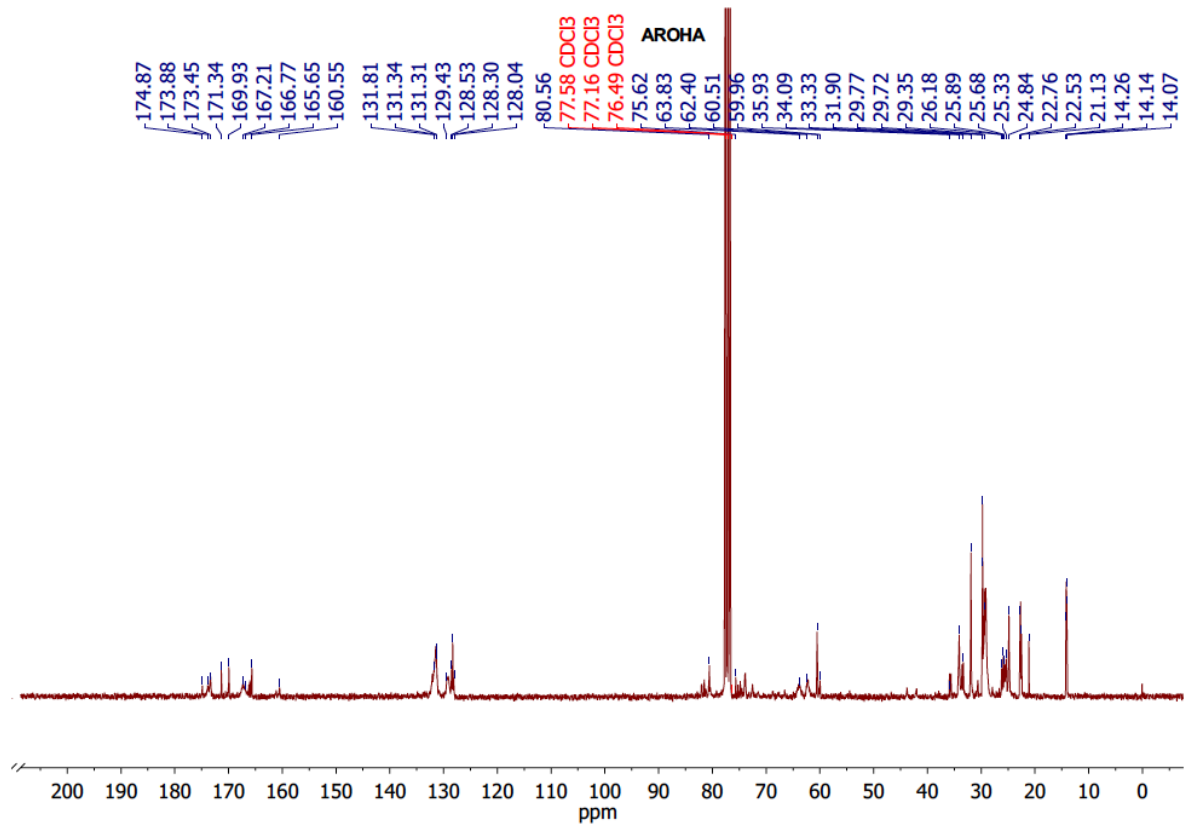
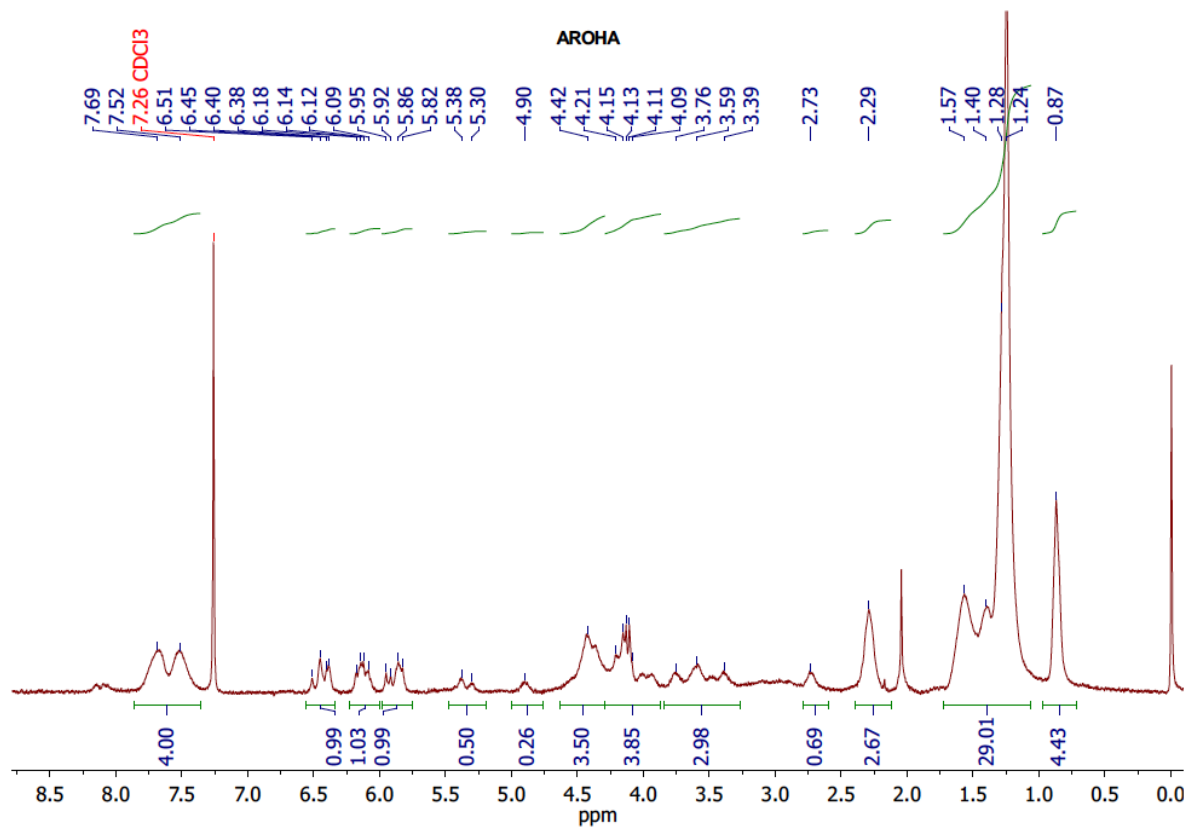
EAR



ARMA



AROHA



AROHMA

