



Universität Bremen



Fraunhofer

IFAM

Hyperverzweigtes Polyglycerol als Basis
des Festkörperelektrolyten für
Lithium-Ionen-Sekundärbatterien

vorgelegt von

Niklas Neumann

Kumulative Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

(Dr. rer. nat.)

Fachbereich 2: Biologie/Chemie

Januar 2024

Eidesstattliche Erklärung¹

Ich, Niklas Neumann, versichere an Eides Statt durch meine Unterschrift, dass ich die vorstehende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe angefertigt und alle Stellen, die ich wörtlich oder dem Sinne nach aus Veröffentlichungen entnommen habe, als solche kenntlich gemacht habe, mich auch keiner anderen als der angegebenen Literatur oder sonstiger Hilfsmittel bedient habe.

Ich versichere an Eides Statt, dass ich die vorgenannten Angaben nach bestem Wissen und Gewissen gemacht habe und dass die Angaben der Wahrheit entsprechen und ich nichts verschwiegen habe.

Die Strafbarkeit einer falschen eidesstattlichen Versicherung ist mir bekannt, namentlich die Strafandrohung gemäß § 156 StGB bis zu drei Jahren Freiheitsstrafe oder Geldstrafe bei vorsätzlicher Begehung der Tat bzw. gemäß § 161 Abs. 1 StGB bis zu einem Jahr Freiheitsstrafe oder Geldstrafe bei fahrlässiger Begehung.

Ort, Datum

Unterschrift

¹ Entnommen aus der Promotionsordnung vom 14.11.2018 der Universität Bremen, Fachbereich 2 (Biologie/Chemie).

Erklärungen zur elektronischen Version und zur Überprüfung einer Dissertation

Hiermit betätige ich gemäß § 7, Abs. 7, Punkt 4, dass die zu Prüfungszwecken beigelegte elektronische Version meiner Dissertation identisch ist mit der abgegebenen gedruckten Version.

Ich bin mit der Überprüfung meiner Dissertation gemäß § 6 Abs. 2, Punkt 5 mit qualifizierter Software im Rahmen der Untersuchung von Plagiatsvorwürfen einverstanden.

Ort, Datum

Unterschrift

Gutachter der Dissertation

Prof. Dr. Andreas Hartwig

Prof. Dr. Rainer Haag

Tag der Disputation: 15.03.2024

Danksagung

Besonders bedanken möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Andreas Hartwig für sein entgegengebrachtes Vertrauen in mich und meine Arbeit, den mir überlassenen Freiräumen sowie für die konstruktiven Gespräche. Darüber hinaus gilt ihm mein Dank für seine Unterstützung sowie die zielorientierte und wissenschaftliche Betreuung. Prof. Dr. Andreas Hartwig stand mir stets mit seiner Hilfsbereitschaft bei Fragen jeglicher Art bei.

Ich danke Prof. Dr. Petra Swiderek und Prof. Dr. Jens Beckmann für ihre Bereitschaft, in der Prüfungskommission mitzuwirken. Prof. Dr. Rainer Haag danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Katharina Koschek für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe „Polymere Werkstoffe und Bauweisen“ und ihr Entgegenkommen, dass ich meine Dissertation am Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung anfertigen durfte.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Dr. Gideon Abels für die zielführenden fachlichen Diskurse sowie für die Betreuung und Unterstützung meiner wissenschaftlichen Arbeit. Außerdem bedanke ich mich bei Dr. Laura Boskamp, die als Gruppenleiterin für die Betreuung während meiner Doktorandenzeit zuständig war.

Dr. Sascha Thinius möchte ich als Mitautor einer meiner Publikationen danken, welcher wertvolle Simulationen und Informationen beigesteuert hat.

Ferner möchte ich mich besonders bei Dr. Peter Bitomsky, Dr. Klaus Rischka und Dr. Malte Kleemeier bedanken, die mich jederzeit unterstützten und mir bei meinen fachübergreifenden und außerfachlichen Angelegenheiten grundsätzlich mit hilfreichen Ideen, anregenden und intensiven Diskussionen und Ratschlägen konstruktiv zur Seite standen.

Dr.-Ing. Frederieke Lange, Dr. Ingo Bardenhagen und Dr. Jens Glenneberg danke ich für die Diskussionen bezüglich elektrochemischer Messtechnik und Auswertung.

Insbesondere gilt mein Dank Dr. Michael Gockeln, der mir oftmals bei Problemen mit der elektrochemischen Messtechnik zur Seite stand sowie für die Aufnahme der XRD-Diffraktogramme.

Ralf Meyer danke ich für die aufmunternden Unterhaltungen, die zuverlässige Einsatzbereitschaft und die Aufrechterhaltung des Betriebs der anfälligen Unterdruck-Glovebox. Alexander Gräfenstein danke ich für die Organisation der Herstellung von LFP- und NMC-Kathoden sowie Dr. Matthias Ott für die Beratung und Bereitstellung der plasmabehandelten Trennfolie.

Ebenso möchte ich mich bei Iris Gottschalk für ihr Engagement bezüglich der Viskositäts-, DSC- und DMA-Messungen sowie bei Christin Windler für die thermogravimetrische Analyse bedanken. Johannes Stelten von der Universität Bremen danke ich für die Einrichtung des ^{13}C -NMR gepulsten Entkopplungsexperiments. Zudem geht mein Dank an Dr. Mohammad Mangir Murshed und Md. Imran Hossain von der Universität Bremen für die Aufnahmen der Raman-Spektren. Bei Andreas Lühring bedanke ich mich für die Anfertigung von 3D-gedruckten Gießformen sowie für die Anregungen in Bezug auf die Polymerisationsinhibierung. Vielen Dank an Lars Pospiech für die Anfertigung von DMA-Gießformen und nützlichen Konstruktionen, die mir bei der Zellfertigung halfen sowie bei Żaneta Wawrzyńczak für die Unterstützung bei Arbeiten an der Glovebox.

Ein besonderer Dank richtet sich an die Mitarbeitenden des Fraunhofer-Instituts für die freundliche Einbeziehung in die unterschiedlichen Arbeitsgruppen und die Hilfsbereitschaft mir gegenüber bei Fragen und Problemen. Hervorheben und herzlich bedanken möchte ich mich für die bereichernde Unterstützung und dem Zuspruch in der alltäglichen „Mensarunde“ sowie für die unterhaltsamen und lustigen Konversationen im Rahmen meiner Doktorandenzeit im Institut.

Zu guter Letzt danke ich meiner Familie für ihren stetigen Rückhalt und die vielseitigen Unterstützungen während meiner gesamten Lebenszeit.

Publikationen im Rahmen der kumulativen Dissertation

Die Dissertation wurde gemäß Promotionsordnung (Dr. rer. nat.) der Universität Bremen, Fachbereich 2 (Biologie/Chemie), vom 14.11.2018, kumulativ verfasst. Die in wissenschaftlichen Fachzeitschriften veröffentlichten und unabhängig begutachteten Publikationen, die im Rahmen dieser Dissertation angefertigt wurden, sind im Folgenden chronologisch nach Datum ihrer Veröffentlichung aufgeführt. Der Forschungszusammenhang wird innerhalb dieser Dissertation dargelegt. Es werden die Bezeichnungen *Publikation 1*, *Publikation 2* und *Publikation 3* verwendet, um im Fließtext auf die entsprechenden Veröffentlichungen zu verweisen. Alle Publikationen sind in Kapitel 8 (S. 68) mit einer Zusammenfassung in deutscher Sprache aufgeführt. Die Kennzeichnung der Beiträge von den Autoren zu der jeweiligen Publikation ist auf der nachfolgenden Seite dargestellt.

- Publikation 1* Neumann, N.; Boskamp, L.; Hartwig, A.; Koschek, K. Synthesis and characterization of hyperbranched polyglycerols with various degree of methylation employing phase-transfer conditions. *Polymer* **2021**, 229, 124002.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124002>
- Publikation 2* Neumann, N.; Thinius, S.; Abels, G.; Hartwig, A.; Koschek, K.; Boskamp, L. Multifunctional hyperbranched prepolymers with tailored degree of methylation and methacrylation. *Polymer* **2023**, 276, 125886.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.125886>
- Publikation 3* Neumann, N.; Abels, G.; Koschek, K.; Boskamp, L. Crosslinked Hyperbranched Polyglycerol-Based Polymer Electrolytes for Lithium Metal Batteries. *Batteries* **2023**, 9, 431.
<https://doi.org/10.3390/batteries9090431>

Der Forschungsansatz aus *Publikation 3* wurde am 09.06.2023 als Erfindung beim deutschen Patent- und Markenamt (Dokumenten Referenz-Nr. (DRN): 2023060916260900DE; Amtliches Aktenzeichen: 10 2023 115 168.1) unter dem Titel „*Elektrochemische Zelle, umfassend als Festkörperelektrolyt eine näher definierte Polymerverbindung und ein Leitsalz, entsprechendes Verfahren, entsprechender Festkörperelektrolyt, entsprechende Verwendungen und entsprechendes Kit*“ angemeldet und registriert.

Kennzeichnung der eigenen Leistung

Die Kennzeichnung der Leistung erfolgt in Anlehnung an das „CRediT“-System („Contributor Roles Taxonomy“, <https://credit.niso.org/>). Es werden nur für diese Arbeit die relevanten Aspekte verwendet. Die beteiligten Autoren der *Publikationen 1* bis *3* werden wie folgt abgekürzt (alphabetische Sortierung nach Nachnamen): Gideon Abels (G. A.), Laura Boskamp (L. B.), Andreas Hartwig (A. H.), Katharina Koschek (K. K.), Niklas Neumann (N. N.), Sascha Thinius (S. T.). In Tabelle 0-1 sind die geleisteten Beiträge zu den jeweiligen Publikationen aufgeführt.

Tabelle 0-1. Beiträge der Autoren an den jeweiligen Publikationen. Bei mehreren Autoren deutet ein in „**fett**“ markierter Name den Hauptbeitrag an der jeweiligen Funktion an.

Funktion	<i>Publikation 1</i>	<i>Publikation 2</i>	<i>Publikation 3</i>
Konzeptualisierung	L. B., A. H., K. K., N. N.	L. B., N. N. , S. T.	G. A., L. B., N. N.
Entwicklung der Methodik	N. N.	N. N. , S. T.	G. A., N. N.
Experimentelle Durchführung	N. N.	N. N.	G. A., N. N.
Interpretation der Ergebnisse	L. B., A. H., K. K., N. N.	L. B., A. H., N. N. , S. T.	G. A., L. B., N. N.
Visualisierung	N. N.	N. N. , S. T.	N. N.
Erstentwurf des Manuskripts	N. N.	N. N. , S. T.	N. N.
Überarbeitung und Lektorat	L. B., A. H., K. K.	G. A., L. B., A. H., K. K.	G. A., L. B., K. K.

Ergänzend hierzu sind meine Beiträge als Autor an den jeweiligen Publikationen prozentual in Tabelle 0-2 aufgeführt.

Tabelle 0-2. Prozentualer Beitragsanteil des Autors Niklas Neumann an den jeweiligen Publikationen.

Funktion	<i>Publikation 1</i>	<i>Publikation 2</i>	<i>Publikation 3</i>
Experimentelles Konzept und Planung	90 %	90 %	90 %
Experimentelle Durchführung und/oder Aufnahme der Daten	100 %	90 %	95 %
Datenanalyse und Interpretation	90 %	90 %	90 %
Erstellung der Abbildungen und Tabellen	100 %	90 %	100 %
Erstentwurf des Manuskripts	100 %	90 %	100 %

Ort, Datum

Unterschrift

Kurzfassung

Polymerbasierte Festkörperelektrolyte sind vielversprechende Materialien für die Weiterentwicklung der nächsten Generation von Lithium-Ionen-Batterien (LIBs). Sie versprechen eine höhere Sicherheit, eine verbesserte Energiedichte und eröffnen neue Möglichkeiten für die Entwicklung kompakterer sowie leistungsfähigerer Zellkonzepte.

Diese Arbeit befasst sich mit den synthetischen Herausforderungen eines konzeptionell neuartigen hyperverzweigten, vernetzbaren Polymerelektrolyten und dessen Anwendung in Lithium-Metall-Batterien (LMBs). Zu diesem Zweck wird zu Beginn die Synthese von hyperverzweigtem Polyglycerol mit einstellbarem Methylierungsgrad ($hbPG-OH_x/OMe_y$) beschrieben. Durch die Verwendung unterschiedlicher Mengen Dimethylsulfat (DMS) in der Synthese wurden Methylierungsgrade (DM) von 0 % bis 98 % erreicht. Die Verwendung von DMS als Alkylierungsmittel und eines Mischbett-Ionenaustauschers zur Aufreinigung erwies sich als vorteilhaft und effizient. Die proportionale Beziehung zwischen dem DM und der verwendeten DMS-Konzentration sowie der direkte Einfluss der Methylierung auf die assoziativen Wechselwirkungen, insbesondere die von Wasserstoffbrückenbindungen, konnten mit spektroskopischen Methoden gezeigt werden.

Auf dieser Grundlage wird ein weiterführender Syntheseansatz für multifunktionelle, vernetzbare, hyperverzweigte Prepolymere mit maßgeschneiderten Methylierungs- und Methacrylierungsgraden ($hbPG-MA_x/OMe_y$) bei vollständiger Umwandlung aller Hydroxylgruppen vorgestellt. Der Einbau von Methacrylatgruppen in das Polymergerüst wurde durch Veresterung mit Methacrylsäureanhydrid, Triethylamin und 4-Dimethylaminopyridin erreicht. Schließlich wurden die reaktiven Prepolymere mit Methacrylatsubstitutionsgraden (DS) von 5 %, 13 % und 26 % nach Zugabe eines Photoinitiators photochemisch polymerisiert, was zu mechanisch stabilen Proben führte. Dynamisch-mechanische Analysen (DMA) zeigten, dass Prepolymere mit einem höheren DS nach der UV-Polymerisation eine höhere Vernetzungsdichte und folglich ein größeres Speichermodul sowie eine höhere Glasübergangstemperatur (T_g) aufweisen.

Schließlich wurde die Kombination der $hbPG-MA_x/OMe_y$ -basierten Prepolymere mit Lithiumbis(trifluormethylsulfon)amid (LiTFSI) und unterschiedlichen Vernetzungsgraden auf ihre Einsatzfähigkeit in LMBs als Feststoff-Polymerelektrolyt (SPE) untersucht. Eine hohe Vernetzungsdichte erhöht zwar die mechanische Integrität, verringert aber gleichzeitig die lokale Kettenbewegung und damit die Ionenleitfähigkeit. Starke Wechselwirkung zwischen Lithiumkationen und Polymerrückgrat ließen sich nachweisen. Die entwickelte SPE mit dem niedrigsten DS wurde letztendlich für Lade- und Entladeexperimente ausgewählt.

Abstract

Polymer-based solid-state electrolytes are promising materials for the further development of the next generation of lithium-ion batteries (LIBs). They promise higher safety, improved energy density, and provide new opportunities for the development of more compact as well as higher performance cell concepts.

This work addresses the synthetic challenges of a conceptually novel hyperbranched crosslinkable polymer electrolyte and their application in lithium metal batteries (LMBs). For this purpose, the synthesis of hyperbranched polyglycerol with adjustable degree of methylation ($hbPG-OH_x/OMe_y$) is described at the beginning. By using different amounts of dimethyl sulfate (DMS) in the synthesis, degrees of methylation (DM) ranging from 0 % to 98 % were achieved. The use of DMS as an alkylating agent and a mixed-bed ion exchange resin for purification proved to be beneficial and efficient. The proportional relationship between the DM and the DMS concentration used, as well as the direct influence of methylation on the associative interactions, especially those of hydrogen bonds, were demonstrated by spectroscopic methods.

Based on this, a more advanced synthesis approach for multifunctional, crosslinkable, hyperbranched prepolymers with tailored degrees of methylation and methacrylation ($hbPG-MA_x/OMe_y$) with complete conversion of all hydroxyl groups is presented. The incorporation of methacrylate groups into the polymer backbone was achieved by esterification with methacrylic anhydride, triethylamine and 4-dimethylaminopyridine. Finally, the reactive prepolymers with methacrylate substitution degrees (DS) of 5 %, 13 % and 26 % were photochemically polymerized after addition of a photoinitiator, resulting in mechanically stable samples. Dynamic mechanical analysis (DMA) showed that prepolymers with higher DS exhibited higher crosslink density and consequently higher storage modulus and glass transition temperature (T_g) after UV polymerization.

Finally, the combination of the $hbPG-MA_x/OMe_y$ -based prepolymers with lithium bis(tri-fluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) and different degrees of crosslinking was investigated for their suitability in LMBs as solid polymer electrolytes (SPEs). High crosslink density increases the mechanical integrity, but at the same time decreases the local chain mobility and thus the ionic conductivity. Strong interaction between lithium cations and polymer backbone could be demonstrated. The developed SPE with the lowest DS was finally selected for charging and discharging experiments.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretischer Hintergrund	2
2.1	Lithium-Batterietechnologie	2
2.2	Festkörperelektrolyte	6
2.2.1	Allgemeine Elektrolytanforderungen	8
2.2.2	Polymere Festkörperelektrolyte	10
2.2.2.1	Verzweigte Polymerelektrolyte	12
2.2.2.2	Lösungsmittelfreie polymerisierbare Polymerelektrolyte	13
2.2.3	Hybride Festkörperelektrolyte	14
2.3	Prepolymersynthese und Mechanismen	15
2.3.1	Hyperverzweigte Polymere	15
2.3.2	Polyglycerol	17
2.3.2.1	Anionische Ringöffnungspolymerisation	19
2.3.2.2	Kationische Ringöffnungspolymerisation	20
2.3.3	Partielle Methylierung	21
2.2.4	Methacrylierung	23
2.2.5	Radikalische Polymerisation von Methacrylaten	24
3	Forschungsziel und Arbeitsthesen	27
4	Ergebnisse und Diskussion	29
4.1	Konzept der Arbeit	29
4.2	Darstellung von hyperverzweigten Polyglycerol	31
4.2.1	Polyglycerol auf Basis von TMP	31
4.3	Publikation 1	31
4.3.1	Variation des Methylierungsgrades	31
4.3.2	Strukturelle Charakterisierung	32
4.3.3	Auswirkung des Methylierungsgrades auf das Molekulargewicht	35
4.3.4	Thermisches und rheologisches Verhalten	36
4.4	Publikation 2	37
4.4.1	Maßgeschneiderter Methylierungs- und Methacrylierungsgrad	37
4.4.2	Strukturelle Charakterisierung	38
4.4.3	Thermische Analyse	40
4.4.4	Mechanische Eigenschaften	41
4.5	Publikation 3	43
4.5.1	Herstellung von SPEs	43
4.5.2	Strukturelle und thermische Analyse der SPEs	44

4.5.3	Mechanische Eigenschaften.....	45
4.5.4	Elektrochemische Eigenschaften.....	46
4.5.5	Zellperformance	49
5	Zusammenfassung	52
6	Ausblick	55
7	Literaturverzeichnis	56
8	Zugrundeliegende Publikationen	68

Abkürzungsverzeichnis

3PP	3-Phenyl-1-propanol
ACE	Aktivierter-Kettenenden-Mechanismus (engl. <i>active chain end</i>)
Ah	Amperestunde
AIBN	2,2'-Azobis(2-methylpropionitril)
Al	Aluminium
AM	Aktivierter-Monomer-Mechanismus (engl. <i>activated monomer</i>)
Äq.	Äquivalent
ASSB	Festkörperbatterie (engl. <i>all-solid-state-batterie</i>)
BHT	Butylhydroxytoluol
bzw.	beziehungsweise
C	Lade-/Entladestrom
CH	Methin
CH ₂	Methylen
CH ₃	Methyl
cm	Zentimeter
COSY	(engl. <i>correlation spectroscopy</i>)
CPE	Komposit-Polymerelektrolyt (engl. <i>composite polymer electrolyt</i>)
d	Tage
D	dendritische Polyglycerol-Einheit
d. h.	das heißt
Da	Dalton
DB	Verzweigungsgrad (engl. <i>degree of branching</i>)
DCM	Dichlormethan
DEC	Diethylcarbonat
DM	Methylierungsgrad
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DMC	Dimethylcarbonat
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
DMPA	2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon
DMS	Dimethylsulfat
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMSO- <i>d</i> ₆	deuteriertes Dimethylsulfoxid
dPE	Dipentaerythrit
<i>DP</i> _n	zahlenmittlere Polymerisationsgrad
DS	Methacrylatsubstitutionsgrad
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl. <i>differential scanning calorimetry</i>)
e ⁻	Elektron
<i>E'</i>	Speichermodul
<i>E''</i>	Verlustmodul
<i>E</i> _p	Pseudoaktivierungsenergie
EA	Ethylacetat
EC	Ethylencarbonat
EEGE	Ethoxyethylglycidylether
EMC	Ethylmethylcarbonat
engl.	englisch
EO	Ethylenoxid

FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
g	Gramm
Gen	Generation
Gew.-%	Gewichtsprozent
GMA	Glycidylmethacrylat
GME	Glycidylmethylether
h	Stunde (engl. <i>hour</i>)
<i>hbPG</i>	hyperverzweigtes Polyglycerol (engl. <i>hyperbranched polyglycerol</i>)
<i>hbPG-MA_x/-OH_y</i>	partiell methacryliertes hyperverzweigtes Polyglycerol
<i>hbPG-MA_x/OMe_y</i>	partiell methyliertes und methacryliertes hyperverzweigtes Polyglycerol
<i>hbPG-OH_x/-OMe_y</i>	partiell methyliertes hyperverzweigtes Polyglycerol
<i>hbPG-OMe</i>	permethyliertes hyperverzweigtes Polyglycerol
<i>hbPG-OSiMe₃</i>	trimethylsilyliertes hyperverzweigtes Polyglycerol
HMBC	(engl. <i>heteronuclear multiple bond correlation</i>)
HSE	hybrider Festkörperelektrolyt (engl. <i>hybrid solid-state electrolyt</i>)
HSQC	(engl. <i>heteronuclear single quantum coherence</i>)
Hz	Hertz
J	Joule
K	Kelvin
L ₁₃	lineare 1,3-Polyglycerol-Einheit
L ₁₄	lineare 1,4-Polyglycerol-Einheit
LE	Flüssigelektrolyt (engl. <i>liquid electrolyte</i>)
LFP	Lithiumeisenphosphat
Li	Lithium
Li ⁺	Lithiumion
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
<i>linPG</i>	lineares Polyglycerol
<i>linPG-OH_x/-OMe_y</i>	partiell methyliertes lineares Polyglycerol
LiPo	Lithium-Polymer-Akkumulator
LiTFSI	Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)amid
LMB	Lithium-Metall-Batterie
LSV	(engl. <i>linear sweep voltammetry</i>)
MA	Methacrylat
MAAH	Methacrylsäureanhydrid
Me	Methyl
MEEGE	2-(2-Methoxyethoxy)ethylglycidylether
M _n	Zahlenmittel der Molmasse
M _w	Massenmittel der Molmasse
mol	Mol
mol-%	Mol-Prozent
NaOH	Natriumhydroxid
NMC	Lithiumnickelmangancobaltoxid
NMR	Kernspinresonanz (engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>)
OCV	Leerlaufspannung (engl. <i>open circuit voltage</i>)
OH	Hydroxyl
OMe	Methoxy
Pa	Pascal
PDI	Polydispersitätsindex

PE	Polyethylen
PEG	Polyethylenglycol (auch als Polyethylenoxid (PEO) bekannt)
PEGMEM	Poly(ethylenglycol)methylethermethacrylat
PEO	Polyethylenoxid (auch als Polyethylenglycol (PEG) bekannt)
<i>poly</i> -PEGMEM	polymerisiertes Poly(ethylenglycol)methylethermethacrylat
PP	Polypropylen
ppm	Millionstel (engl. <i>parts per million</i>)
Q	Wärmestrom
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde
S	Siemens
SEC	Größenausschlusschromatographie (engl. <i>size exclusion chromatography</i>)
SEI	Festkörper-Elektrolyt-Interphase (engl. <i>solid electrolyte interphase</i>)
SHE	Standardwasserstoffelektrode (engl. <i>standard hydrogen electrode</i>)
SICPE	einzelionenleitender Polymerelektrolyt (engl. <i>single-ion conductor polymer electrolyte</i>)
SPE	Feststoff-Polymerelektrolyt (engl. <i>solid polymer electrolyte</i>)
T	Temperatur
T	terminale Polyglycerol-Einheit
t_{Li^+}	Überführungszahl (engl. <i>transference number</i>)
T_g	Glasübergangstemperatur
T_m	Schmelztemperatur
$\tan \delta$	Verlustfaktor
TBAB	Tetrabutylammoniumbromid
TEA	Triethylamin
TEMPOL	4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TMP	1,1,1-Trimethylolpropan
U	Spannung
UV	Ultraviolettstrahlung
V	Volt
vs.	versus
VTF	Vogel-Tammann-Fulcher
Wh	Wattstunde
XRD	Röntgendiffraktion
z. B.	zum Beispiel
%	Prozent
°C	Grad Celsius
\emptyset	Durchmesser
δ	chemische Verschiebung
η	Viskosität
ν	Wellenzahl
σ_e	elektrische Leitfähigkeit
σ_{Li}	Lithium-Ionenleitfähigkeit

1 Einleitung

Lithium-Ionen-Batterien (LIBs) werden heutzutage in einer Vielzahl von Anwendungen eingesetzt, vor allem in der Kommunikations- und Unterhaltungselektronik sowie in Elektrofahrzeugen [1–7]. Heutige kommerzielle LIBs bestehen typischerweise aus Graphitanoden, Übergangsmetallkathoden, einem Separator sowie einem aprotischen organischen Flüssig-elektrolyten [4]. Die eingesetzten Elektrolyte sind in der Regel giftige, flüchtige und entflammare Verbindungen [4,6,8–10]. Sicherheitsprobleme durch Feuer, Explosionen und Leckagen sind die Folge [6,8–10]. Die nächste Batteriegeneration in Form von Lithium-Metall-Batterien (LMBs) verspricht zwar eine höhere Energiedichte und Effizienz [4,5,7,11,12], allerdings ist das als Anodenmaterial eingesetzte Lithiummetall chemisch hochreaktiv und zersetzt die herkömmlichen Flüssigelektrolyte [4,5,7,11]. Außerdem bildet es während der Zyklisierung, d. h. beim wiederholten Laden und Entladen, Lithiumdendrite, was zu einem Kurzschluss in der Zelle und zur Zerstörung der Batterie führen kann [11]. LMBs erfordern daher den Einsatz neuer, stabiler Elektrolytmaterialien, sogenannter Festkörperelektrolyte [3,6,12,13]. Dem stehen jedoch sowohl mangelnde Grenzflächenkontaktierung als auch chemische oder mechanische Stabilität der bisher beschriebenen Festkörperelektrolyte entgegen [12]. Verbesserte Elektrolytmaterialkonzepte für Sekundärbatterien in Bezug auf Energiedichte, Zyklenlebensdauer, Grenzflächenkontaktierung, Betriebstemperatur, Widerstandsfähigkeit gegenüber Lithiumdendriten und Vereinfachung der Produktion sowie Kostenreduzierung stehen derzeit im hohen Interesse der Forschung und Industrie [1,3–8].

Im Gegensatz zu den handelsüblichen Flüssigelektrolyten stellen lösungsmittelfreie Feststoff-Polymerelektrolyte (SPEs, engl. *solid polymer electrolytes*) neben Sulfiden und Oxiden [12,14,15] eine vielversprechende Materialklasse dar [6,7,12,13,16], da sie in einer hochenergetischen lithiummetallbasierten Festkörperbatterie (ASSB, engl. *all-solid-state-batterie*) eingesetzt werden können [6,12–14]. Gegenwärtig weisen die publizierten und vielversprechenden SPEs allgemein materialspezifische Nachteile, wie eine niedrige Ionenleitfähigkeit, insbesondere bei Raumtemperatur oder eine unzureichende elektrochemische sowie mechanische Stabilität auf [6,13,17]. Zudem werden Polymerelektrolyte mitunter im Gießverfahren unter Verdampfung organischer Lösungsmittel hergestellt, was für die großtechnische Produktion ungeeignet ist [8]. Bislang ist den Festkörperelektrolyten eine ausreichende Funktionstüchtigkeit und ein kommerzieller Erfolg verwehrt geblieben.

In früheren Studien hatte sich die amorphe makromolekulare Struktur von hyperverzweigtem Polyglycerol (*hbPG*) als aussichtsreiches Elektrolytmaterial erwiesen, da es in der Lage ist, Lithiumionen zu koordinieren, hohe Leitsalzgehalte zu lösen und eine niedrige Glasüber-

gangstemperatur (T_g) aufweist [18–23]. Den meisten dieser Elektrolytsysteme mangelte es jedoch an mechanischer Stabilität bzw. Integrität. Ein Funktionsnachweis in einer LMB wurde nicht erbracht.

Vor diesem Hintergrund wurden in drei aufeinanderfolgenden Arbeiten [24–26] Synthesestrategien für einen neuartigen SPE auf Basis von photopolymerisierbaren partiell methylierten und methacrylierten Polyglycerolen ($hbPG-MA_x/OMe_y$) untersucht und entwickelt. Die Elektrolyteigenschaften, einschließlich Ionenleitfähigkeit, T_g sowie mechanische Stabilität, wurden maßgeblich durch die Endgruppenmodifikation des makromolekularen Präkursors variiert und eingestellt. Aspekte wie die Korrelation zwischen Grad der Endgruppenfunktionalität und der resultierenden elektrochemischen Performance als auch der Einsatz in einer LMB, werden aufgegriffen.

In dieser kumulativen Dissertation werden die zugrundeliegenden *Publikationen 1, 2 und 3* in einer detaillierten Zusammenfassung dargestellt. Der wissenschaftliche Gesamtzusammenhang zwischen den einzelnen Veröffentlichungen [24–26] wird hierbei aufgezeigt.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Lithium-Batterietechnologie

Anfang der 1960er Jahre begann die Geschichte der Lithium-Ionen-Batterie (LIB). Ursprünglich handelte es sich jedoch um Primärbatterien, die nach einmaliger Entladung nicht wieder aufgeladen werden konnten [4]. Der nächste Entwicklungsschritt wurde durch die Verwendung von Interkalationselektroden erreicht, die als Wirtsmaterial eine Ein- und Auslagerung von Lithium ermöglichten und ein großes Spannungspotenzial besaßen [4]. Die ersten kommerziellen wiederaufladbaren LIBs, deren Elektrodenmaterialien sich aus Kohlenstoff und Lithiumcobaltdioxid zusammensetzten, wurden im Jahr 1991 von dem japanischen Elektronikunternehmen „Sony“ eingeführt [27]. Im Einklang mit der internationalen Begrifflichkeit wird in dieser kumulativen Arbeit von "Batterien" gesprochen, obwohl der Begriff „Akkumulator“ (kurz „Akku“) im deutschen Sprachgebrauch seit vielen Jahrzehnten für wiederaufladbare Batterien (Sekundärbatterie) üblich ist [28]. Die Wissenschaftler John Bannister Goodenough, Michael Stanley Whittingham und Akira Yoshino wurden schließlich im Jahr 2019 für den wesentlichen Beitrag der Realisierung bzw. Entwicklung von LIBs und der hohen Bedeutung dieser Technologie mit dem Nobelpreis für Chemie gewürdigt [28].

Abbildung 2-1a zeigt den schematischen Aufbau einer kommerziellen wiederaufladbaren LIB. Bei der LIB befindet sich zwischen den beiden Elektroden ein ionenleitfähiger flüssiger Elektrolyt, der als elektrischer Isolator fungiert und Lithiumionen (Li^+) solvatisiert sowie ein fester Separator, welcher die beiden Elektroden mechanisch voneinander trennt [4]. Als Separatoren werden in LIBs auf polyolefinbasierte poröse Membranen aus Polypropylen (PP) und/oder Polyethylen (PE) zurückgegriffen [4,29]. Als Elektrolyt werden typischerweise nicht-wässrige aprotische Gemische aus niedrigviskosen organischen Carbonaten (wie z. B. Ethylencarbonat (EC), Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC), Ethylmethylcarbonat (EMC)) in Kombination mit einem Leitsalz verwendet [4,29]. Als gebräuchliches Leitsatz ist hierbei Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) zu nennen, welches in Lösung dissoziiert [4]. Aufgrund der hohen Dielektrizitätskonstante (auch Permittivität genannt) ist die organische Elektrolytmischung in der Lage, hohe Mengen Leitsatz zu lösen. In Kombination mit der niedrigen Viskosität, die zur hohen Mobilität der Lithiumionen beiträgt, steigt die Lithium-Ionenleitfähigkeit der Elektrolytlösung [4].

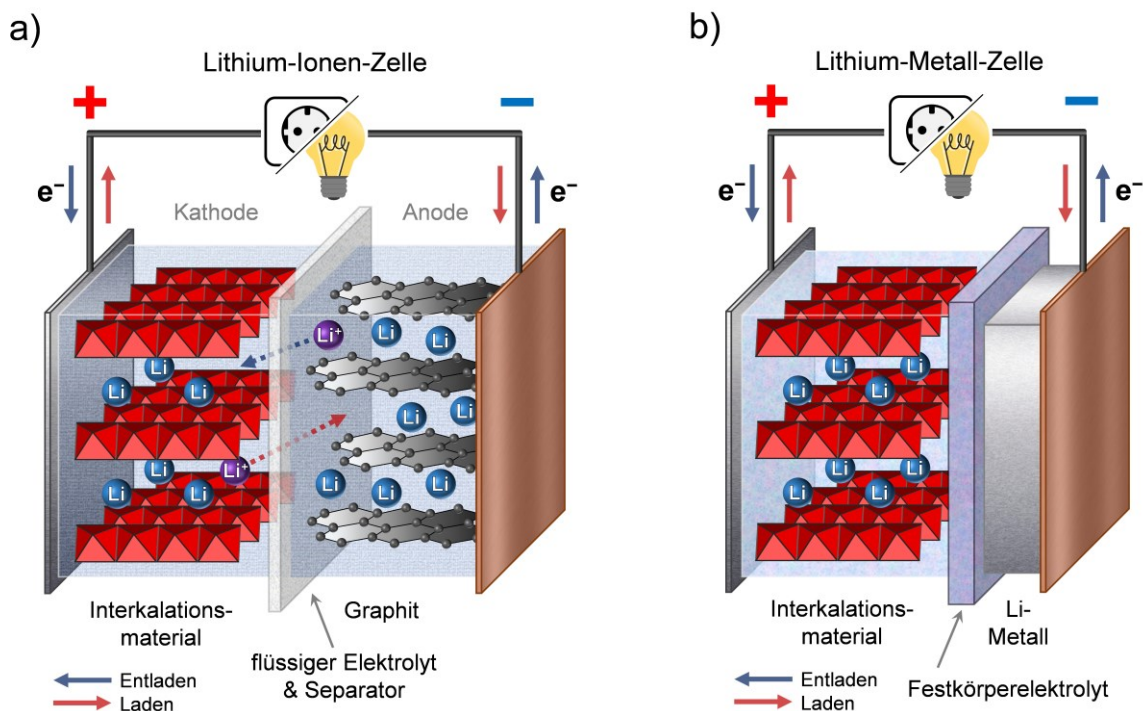


Abbildung 2-1. a) Schematischer Aufbau einer konventionellen Lithium-Ionen-Sekundärbatterie auf Basis von Interkalationselektroden. Die Abbildung zeigt zwei Elektroden, Anode und Kathode, die über einen flüssigen Elektrolyten ionisch und über einen elektrischen Stromkreis miteinander verbunden sind. b) Schematischer Aufbau einer Lithium-Metall-Batterie mit Festkörperelektrolyt und Lithiummetall als Anodenmaterial.

Je nach gewünschtem Eigenschaftsprofil können dem Elektrolyten Ester wie Ethylacetat (EA) oder Ether wie 1,2-Dimethoxyethan (DME) zugesetzt werden, aber auch andere Additive, die z. B. für eine bessere Festkörper-Elektrolyt-Interphase (SEI, engl. *solid electrolyte interphase*) sorgen [4,29]. Die für den Betrieb der LIB durchaus wichtige SEI bildet sich auf der Oberfläche der Anodenseite größtenteils *in-situ* während der ersten Ladevorgänge der Zelle. Dabei wird ein Teil der Elektrolytlösung zersetzt. Die Zersetzungsprodukte binden einen Teil der Lithiumionen irreversibel in die SEI ein [30]. Flüssigelektrolyte erreichen Lithium-Ionenleitfähigkeiten im Bereich von 10^{-3} bis 10^{-2} S cm⁻¹ [4,14,15]. Elektrochemisch sind sie in der Regel bis ~ 4.3 V vs. Li/Li⁺ stabil [4].

Die räumlich voneinander getrennten Elektroden sind elektrochemisch aktive Materialien mit unterschiedlichen elektrochemischen Potentialen [31]. Die resultierende Zellspannung ergibt sich entsprechend aus dem Potentialunterschied [31]. Die Energiedichte (Wh kg⁻¹) einer Sekundärbatterie ergibt sich aus dem Produkt der Zellspannung (V) und der spezifischen Kapazität (Ah g⁻¹) der eingesetzten Elektrodenmaterialien (Abbildung 2-2b).

Als negatives Elektrodenmaterial für die Anode wird typischerweise amorpher oder graphitischer Kohlenstoff verwendet [4,29]. Da Graphit ein Lithiumion pro sechs Kohlenstoffatome auf festgelegten Gitterplätzen reversibel aufnehmen kann [32], reduziert dies die Energiedichte erheblich, da der mitgeführte Kohlenstoff einen zusätzlichen Gewichts- sowie Volumenfaktor darstellt. Für die Kathode werden Lithium-Übergangsmetallverbindungen wie Lithium-Metalloxide mit unterschiedlichen Anteilen von Nickel, Cobalt und Mangan (wie z. B. LiMn₂O₄, LiCoO₂, LiNi_{0,33}Co_{0,33}Mn_{0,33}O₂ oder LiNi_{0,6}Co_{0,2}Mn_{0,2}O₂) oder eisenbasierte Lithium-Metallphosphate (wie z. B. LiFePO₄) als positives Elektrodenmaterial eingesetzt [4,29]. Die Kathode fungiert zudem nach dem Zusammenbau als Quelle für die Lithiumionen [29]. Die Stromkollektoren stellen Kupfer auf der Anoden- und Aluminium auf der Kathodenseite dar [4].

Im Allgemeinen diffundieren bzw. wandern in einer LIB einzelne Lithiumionen beim Laden oder Entladen zwischen den Elektroden durch den Elektrolyten sowie den Separator hin und her und werden in den jeweiligen Aktivmaterialien aus- und wieder eingelagert [4,31]. Die reversible Einlagerung von Lithiumionen in ein Wirtsmaterial wird als Interkalation bezeichnet [28]. Beim Entladungsvorgang wird in der Anode das befindliche Lithium oxidiert ($\text{Li}^0 \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$). Die vom Lithium abgegebenen Elektronen fließen über einen externen geschlossenen Stromkreis zur positiven Elektrode. Zugleich deinterkalieren Lithiumionen von der Anode und wandern durch den Elektrolyten zur Kathode, wo sie sich schließlich mit den Elektronen rekombinieren [4,31]. Der elektrochemische Entladungsprozess läuft freiwillig ab.

Beim Ladevorgang kehrt sich der zuvor beschriebene Prozess um, sodass sich in diesem Fall die Stromrichtung ändert und Lithiumionen von der positiv geladenen Elektrode durch den Elektrolyten zur negativ geladenen Elektrode wandern [4].

Einzelne Batteriezellen können zusammengeschaltet werden, um höhere Kapazitäten oder höhere Spannungen zu realisieren [4,28]. Im Vergleich zu anderen Energiespeichersystemen (wie z. B. Blei-Säure-, Nickel-Cadmium-, Nickel-Metallhydrid-Akkumulatoren) zeichnen sich LIBs durch eine hohe Spannung aus (Nennspannung von ~ 3.6 V, abhängig vom Kathodenmaterial), die von der niedrigen Potentiallage von Lithium in Graphit herrührt. Eine große spezifische Energie, große spezifische Leistung, hoher Wirkungsgrad beim Laden und Entladen sowie eine geringe Selbstentladung sind weitere Vorteile der LIB [4,28].

Problematisch wird es, wenn unerwartet Überspannungen in einer LIB auftreten, welche einen Wert von 0 V vs. Li/Li^+ und niedriger erreichen [28]. Bei dieser Spannung bildet sich thermodynamisch bevorzugt metallisches Lithium anstelle der Interkalation in das Aktivmaterial. Dies hat zur Folge, dass die Energiedichte insgesamt verringert wird und die Gefahr von Lithiumdendritenbildung und damit ein resultierender Kurzschluss ansteigt [11,28,33]. Die flüssigen Elektrolyte, die üblicherweise in LIBs eingesetzt werden, setzen sich aus giftigen, flüchtigen und leicht entzündbaren Verbindungen zusammen [4,6,8–10]. Potenzielle Sicherheitsrisiken wie Leckagen, Explosionen und Feuer sind nicht zu vermeiden [6,8–10].

Als Weiterentwicklung bzw. Lösungsansatz versprechen neuartige Batteriegenerationen (Gen III; Abbildung 2-1b und Abbildung 2-2) in Form von Lithium-Metall-Batterien (LMBs) bzw. Festkörperbatterien (ASSBs, engl. *all-solid-state-batteries*) eine höhere Energiedichte und Effizienz [4,5,7,11,12,34]. Hinsichtlich der hohen theoretischen spezifischen Kapazität (Lithiummetallanode 3860 mAh g^{-1} vs. Graphitanode 372 mAh g^{-1}) und des niedrigen negativen elektrochemischen Potentials (-3.04 V vs. SHE), wird die Verwendung von Lithiummetall gegenüber Graphit als Anodenmaterial als zukunftssträftig angesehen [11]. Allerdings ist das als Anodenmaterial eingesetzte Lithiummetall chemisch hochreaktiv und zersetzt die herkömmlichen Flüssigelektrolyte [4,5,7,11]. Gleichwohl neigen LMBs dazu, während der Zyklisierung Lithiumdendrite auszubilden [11,33]. Durchstoßen die von der Anodenseite ausgehenden Dendrite den Separator und kommen mit der Kathode in Kontakt, wird die Zelle kurzgeschlossen, was schließlich zur unwiderruflichen Zerstörung der Batterie führt [11,33]. LMBs erfordern daher den Einsatz neuerer, stabilerer Elektrolytmaterialien, sogenannter Festkörperelektrolyte [3,6,12,13]. Dem Einsatz in einer Zelle stehen jedoch sowohl mangelnde Grenzflächenkontaktierung als auch chemische oder mechanische Stabilität der bisher verwendeten Festkörperelektrolyte entgegen [12].

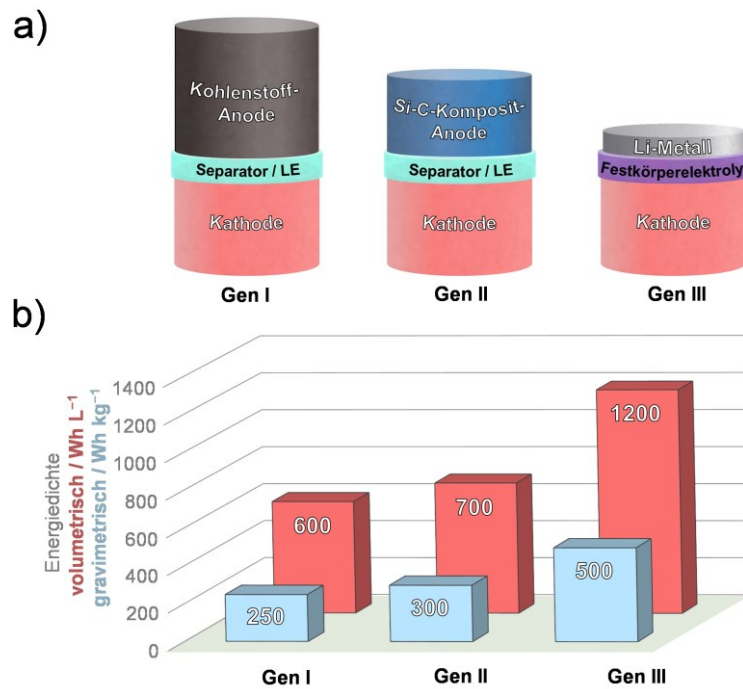


Abbildung 2-2. a) Schematische Übersicht über die Batteriegenerationen (mit Graphit- (Gen I), Silizium-Kohlenstoff-Komposit- (Gen II) und Lithiummetallanode (Gen III) sowie zugeordnet mit Separator und Flüssigelektrolyt (LE) oder Festkörperelektrolyt); b) mit Angabe ihrer jeweiligen volumetrischen bzw. gravimetrischen Energiedichten (adaptiert aus [34]).

2.2 Festkörperelektrolyte

Im Hinblick auf zukünftige Batteriekonzepte (wie die ASSB), die auf höhere spezifische Kapazitäten bzw. hochenergetische Elektrodenmaterialien setzen, gelten Festkörperelektrolyte als zielführender Lösungsansatz bzw. als Pendant für konventionelle flüssige Elektrolyte [1,3,12,14,15]. Eine Klassifizierung von Festkörperelektrolyten kann auf Grundlage der chemischen Zusammensetzung erfolgen (Abbildung 2-3). Dabei wird zwischen organischen und anorganischen Elektrolyten unterschieden [12]. Untergeordnet ergeben sich vier wichtige Hauptgruppen: Polymere, Oxide, Sulfide und Komposite, die jeweils in der praktischen Anwendung unterschiedliche Vor- und Nachteile aufzeigen (Abbildung 2-4). Komposit- bzw. Hybrid-Festkörperelektrolyte stellen eine Kombination aus anorganischen und organischen Elektrolytmaterialien dar.

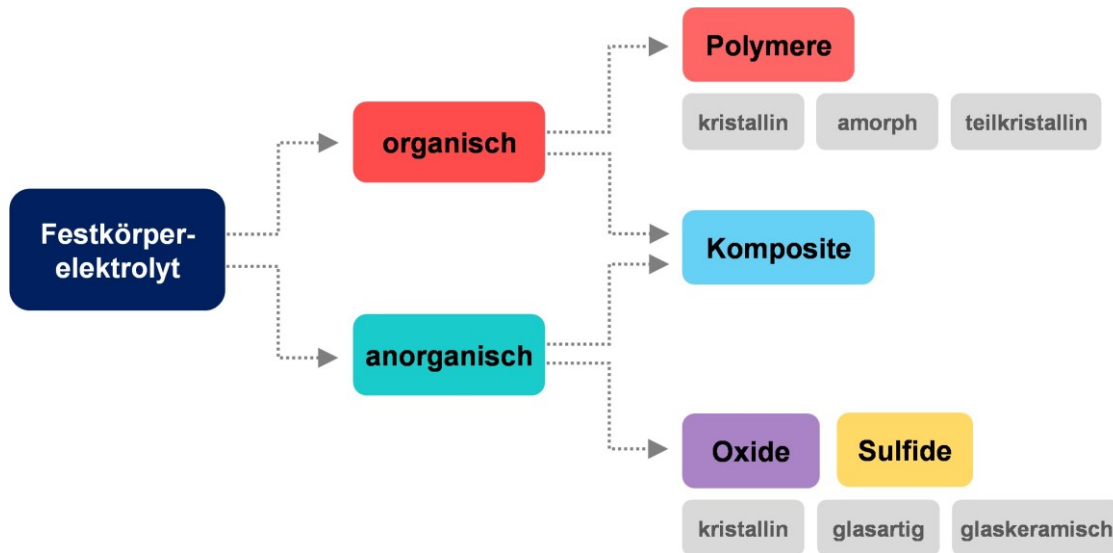


Abbildung 2-3. Auswahl und Einteilung von Festkörperelektrolyten, die in Lithium-Metall-Batterien verwendet werden könnten (adaptiert aus [34] und ergänzt).

In der Regel weisen Festkörperelektrolyte gegenüber organischen Flüssigelektrolyten mit Leitsalzzusatz eine geringere Leitfähigkeit auf [6,15]. Dennoch erfüllen Festkörperelektrolyte gleichermaßen die Aufgaben von Ionenleitern als auch von elektrischen Isolatoren und sorgen für den Transport von Lithiumionen zwischen den zwei Elektroden. Ferner fungieren sie als physikalische Barriere (Separator) zwischen den Elektroden und verhindern einen Kurzschluss in der Zelle [12]. Entsprechend werden beim Einsatz von Festkörperelektrolyten keine gesonderten Separatoren benötigt. Zudem sind Festkörperelektrolyte im Allgemeinen gekennzeichnet dadurch, dass sie nicht auslaufen können sowie chemisch, elektrochemisch und thermisch stabiler sind als ihre flüssigen Vertreter [6,7,9,12,15,35]. Die überlegene Stabilität von Festelektrolytmaterialien ist auf die Kinetik der Zersetzungsreaktion des Festkörperelektrolyten zurückzuführen, die zu einem breiteren elektrochemischen Fenster führt [36]. Die Einsatzmöglichkeit von Hochvolt-Kathodenmaterialien mit wesentlich höheren Arbeitsspannungen von mehr als 5 V vs. Li/Li⁺ wird darüber hinaus in Aussicht gestellt [7,12]. Zudem könnte das problembehaftete Dendritenwachstum durch die mechanische Festigkeit von Festkörperelektrolyten unterdrückt werden, was die Verwendung von Lithiummetallanoden für Sekundärbatterien erst möglich macht [7,12,15,34,37,38]. Weiterhin werden Festkörperelektrolyten Vorteile in Bezug auf Vereinfachungen bei der Batteriefertigung und der Betriebssicherheit zugeschrieben [12,14,28,39].

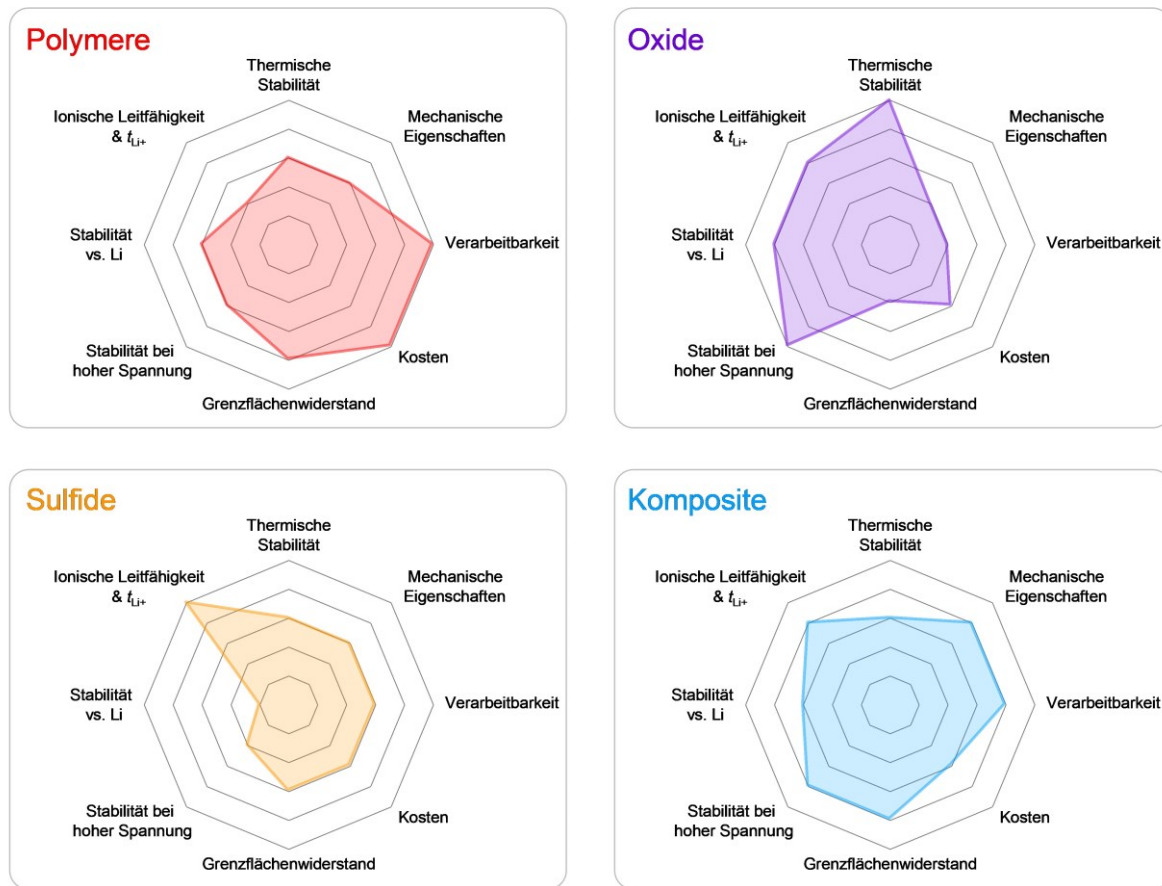


Abbildung 2-4. Netzdiagramme von Polymer-, Oxid-, Sulfid- und Komposit-Festkörperelektrolyten und deren allgemeinen stoffspezifischen Eigenschaften. Die berücksichtigten Kategorien auf den Achsen umfassen chemische Stabilität, elektrochemische Eigenschaften (ionische Leitfähigkeit und Überföhrungszahl (t_{Li^+}), Stabilität gegenüber Lithiummetall, Stabilität gegenüber Hochspannungskathoden, Grenzflächenwiderstand), thermische und mechanische Stabilität sowie Applikation in einer Zelle (beschrieben als Verarbeitbarkeit und Kosten) (adaptiert aus [12]).

Da sich diese kumulative Arbeit mit einem vernetzten, hyperverzweigten Polymerelektrolyten auf Basis von Polyglycerol befasst, liegt der Schwerpunkt im Folgenden auf Festkörperelektrolyten auf Polymerbasis.

2.2.1 Allgemeine Elektrolytanforderungen

Der Elektrolyt ist ein fundamentaler Bestandteil von elektrochemischen Energiespeichersystemen mit der Aufgabe, eine elektrisch isolierende Schicht zu bilden, die jedoch einen ionischen Ladungstransport zwischen den Elektroden ermöglichen soll [4,31,34]. Bei der Verwendung von flüssigen Elektrolyten werden Separatoren verwendet, um die Elektroden räumlich zu trennen.

Somit sind Elektrolyt und Separator gleichermaßen für den Betrieb und die Funktionsweise einer LIB unerlässlich. Für den Einsatz in einer Zelle sollte der Elektrolyt dabei mehrere zum Teil konträre Anforderungen [3] erfüllen, vor allem:

- 1) Aufrechterhaltung der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt während des Zyklus, auch wenn bedingt durch die Lithium-Einlagerung die Elektroden ihr Volumen verändern.
- 2) Eine hohe Lithium-Ionenleitfähigkeit ($\sigma_{\text{Li}} > 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) über einen breiten Temperaturbereich des Batteriebetriebs.
- 3) Eine praktisch nicht existente elektrische Leitfähigkeit ($\sigma_{\text{e}} < 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$).
- 4) Eine möglichst hohe Lithium-Überföhrungszahl ($\sigma_{\text{Li}}/\sigma_{\text{gesamt}} \approx 1$, als Optimum, wobei σ_{gesamt} die Leitfähigkeiten weiterer Ionen im Elektrolyten sowie $\sigma_{\text{Li}} + \sigma_{\text{e}}$ einschließt).
- 5) Ein möglichst großes elektrochemisches Stabilitätsfenster (hohe Zellspannungen ($> 4 \text{ V}$ vs. Li/Li^+) in LIBs grenzen einsetzbare Elektrolyte stark ein).
- 6) Hohe thermische Stabilität über den Umgebungstemperaturbereich und den Temperaturen in der Batterie bei hoher Leistung.
- 7) Elektrochemische Stabilität in Bezug auf die Elektrodenmaterialien (einschließlich der Fähigkeit, schnell eine passivierende Feststoff-/Elektrolyt-Grenzschicht (SEI) zu bilden, wenn kinetische Stabilität erforderlich ist, weil das Elektrodenpotenzial außerhalb des Elektrolytfensters liegt).
- 8) Sichere Materialien, d. h. vorzugsweise nicht entflammbar und nicht explosiv, auch wenn es zu einem Kurzschluss kommt.
- 9) Geringe Toxizität und niedrige Kosten.

Bei der Verwendung von Lithiummetall als Anodenmaterial in einer LMB kommen weitere herausfordernde Anforderungen [7,12,34,35,40] hinzu, wie:

- 10) Elektrochemische Stabilität gegenüber Lithiummetall.
- 11) Mechanische Stabilität bzw. Integrität, um effektiv die Elektroden voneinander zu separieren sowie Lithiumdendritenwachstum zu unterdrücken.

In Anbetracht dieser Aspekte steht die Entwicklung von Festkörperelektrolyten für den Einsatz in ASSBs gegenwärtig vor enormen Herausforderungen [3,7,12,34,35,40].

2.2.2 Polymere Festkörperelektrolyte

Feststoff-Polymerelektrolyte (SPEs, engl. *solid polymer electrolytes*) bestehen typischerweise aus ionisch leitenden Lösungen eines Lithiumsalzes in einer polymeren Wirtsmatrix [12,41]. In einer LMB könnten die mechanischen Eigenschaften von SPEs zu einer höheren Resistenz gegenüber dem Wachstum von Lithiumdendriten und zu einer höheren Zyklenlebensdauer beitragen [7,12,35]. Neben den zugeschriebenen Sicherheitsvorteilen von Festkörperelektrolyten bietet der Einsatz von SPEs auch weitere Vorteile, die sich auf die Verwendung von gebräuchlichen Kunststoffverarbeitungstechniken (wie z. B. Extrusion und 3D-Druck) [42–44] und die höhere mechanische Flexibilität des polymeren Elektrolyten [45] beziehen.

Aufgrund der Fähigkeit, Lithiumionen zu solvatisieren und zu transportieren, konzentrierte sich eine Vielzahl wissenschaftlicher Artikel, die über SPEs berichten, auf Materialien auf Basis von Polyethylenoxid (PEO) [6,13,17]. Ähnlich wie bei Kronenethern, die Metallkationen koordinieren, können die Sauerstoffatome entlang des PEO-Rückgrats mit Lithiumionen interagieren [6,13,46–49]. Der Ionentransport in amorphen Polyerelektrolyten auf PEO-Basis (Abbildung 2-5) wird maßgeblich durch die Dynamik bzw. segmentale Bewegung der Polyetherketten hervorgerufen [50]. Unterhalb der Schmelztemperatur ($T_m \approx 65 \text{ °C}$) [10,16] ist jedoch die ionische Leitfähigkeit einer thermoplastischen SPE auf PEO-Basis aufgrund ihrer teilkristallinen Natur [13,16,46] begrenzt und vergleichsweise niedrig ($\sim 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ bei RT) [7,46]. Folglich werden LIBs mit Polyerelektrolyten häufig bei Temperaturen von 60 °C oder mehr betrieben [12]. Es wurden zahlreiche Anstrengungen unternommen, um die Kristallinität von polyetherbasierten SPEs zu verringern und gleichzeitig die mechanischen Eigenschaften durch Zugabe von Additiven [51–55] oder durch Derivatisierung [10,46,56–58] zu optimieren. Eine ausreichende Funktionstüchtigkeit und ein kommerzieller Erfolg blieben diesen Elektrolytsystemen bisher verwehrt.

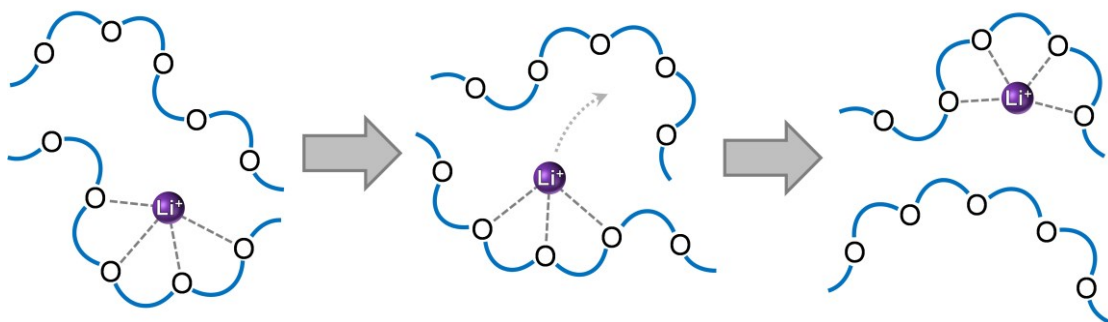


Abbildung 2-5. Schematische Darstellung des Lithium-Ionentransports in einer PEO-Matrix, unterstützt durch die segmentale Bewegung der Polymerketten (adaptiert aus [59]).

Erfolg versprechend wurde eine bemerkenswerte Vielfalt alternativer polymerer Wirtsmaterialien untersucht, wie z. B. Polycarbonate, Polyester, Polynitrile, Polyalkohole, Polyamine und Poly(meth)acrylate [6,13,17]. Materialspezifische Nachteile wie unzureichende Ionenleitfähigkeit, insbesondere bei Umgebungstemperatur oder schlechte mechanische Stabilität, verhindern jedoch den breiten Einsatz von SPEs [6,13,17].

Polyester- und polycarbonatbasierte SPEs zeigten in Studien vielversprechende Werte für Ionenleitfähigkeit und Lithium-Überführungszahl [60–65]. Als nachteilig erwiesen sich die schlechten mechanischen Eigenschaften der polycarbonatbasierten SPEs, die einen zusätzlichen mechanischen Träger (z. B. einen porösen Separator aus Zellulose oder Polyimid) erfordern [64,65]. Insbesondere bei polyestercarbonat- und polypropylencarbonatbasierten Elektrolyten wurde beobachtet, dass sich Polycarbonate bei Kontakt mit metallischem Lithium zersetzen, was schließlich zur Bildung von flüssigen zyklischen Carbonaten führt [66,67]. Die hohen berichteten ionischen Leitfähigkeiten sind möglicherweise auf den Zersetzungsprozess und das Vorhandensein von niedermolekularen Carbonaten, die als Weichmacher wirken, zurückzuführen [12].

Eine Strategie zur Erhöhung der Leitfähigkeit von SPEs besteht darin, die Kristallisation des Polymers zu verhindern und die Glasübergangstemperatur (T_g) zu senken [12], z. B. durch Erhöhung der Salzkonzentration, Zugabe von Vernetzern, Verwendung von Copolymeren oder kammartigen Verbindungen [37,68–74]. Die Kristallisation kann durch Erhöhung der Unordnung in der Polymermatrix verringert bzw. unterbunden werden [12]. Bei Raumtemperatur erreichen amorphe, polyetherbasierte SPEs Leitfähigkeiten zwischen 10^{-5} S cm⁻¹ und 10^{-4} S cm⁻¹ [12]. Die Zugabe von niedermolekularen Weichmachern führt zu einer Verringerung der T_g und zum anderen zu einer Verringerung der Viskosität, die mit einer Erhöhung der Beweglichkeit der Polymerketten einhergeht [74–79]. SPEs mit Weichmacherzusatz können Leitfähigkeiten von mehr als 10^{-4} S cm⁻¹ erreichen [79]. An dieser Stelle ist die Abgrenzung zu Gelpolymer-Elektrolyten zu nennen, die in Lithium-Polymer-Akkumulatoren (LiPos) zum Einsatz kommen. Die Polymermatrix fungiert dabei lediglich als inertes Grundgerüst, die mit einem flüssigen bis gelartigen Elektrolyten getränkt ist [4]. Im Allgemeinen haben amorphe und plastifizierte SPEs im Vergleich zu teilkristallinen oder festen SPEs unzureichende mechanische Eigenschaften [12]. Durch eine geeignete Kombination von Vernetzern, Additiven und Weichmachern lässt sich jedoch ein Kompromiss zwischen Ionentransport und mechanischen Eigenschaften einstellen [80]. Dennoch stellt bis heute die Entkopplung von mechanischen und Transporteigenschaften in SPEs eine große Herausforderung dar [81,82].

Die Verwendung von Block-Copolymer-Elektrolyten, bei denen harte Blöcke (wie z. B. Polystyrol) strukturelle Funktionen übernehmen sowie Lithium-koordinierende Blöcke, welche die Leitfähigkeit gewährleisten, zeigten gute mechanische Eigenschaften [83]. Ebenso wie bei kristallinen Segmenten im Falle von PEO-basierten Elektrolyten, führt jedoch das Vorhandensein von isolierenden Strukturblöcken zu einer Verringerung der Leitfähigkeit [12].

Darüber hinaus ist der herkömmliche Polymerelektrolyt, der durch Auflösen eines Salzes in einer Polymermatrix gewonnen wird, ein binärer Ionenleiter [84]. Da sich sowohl Anionen als auch Kationen in diesen Systemen als mobile Ladungsträger herausstellen, führt dies zu einer unweigerlichen Polarisierung in der Zelle und zu einer inhomogenen Lithiumabscheidung bei hohen Stromdichten [85]. Ein Lösungsansatz könnten einzelionenleitende Polymerelektrolyte (SICPEs, engl. *single-ion conductor polymer electrolytes*) versprechen [86], die im Allgemeinen eine geringere Leitfähigkeit als binäre Leiter aufzeigen, welche jedoch durch die höhere Lithium-Überführungszahl kompensiert werden kann [12]. Solche SICPEs können unter anderem durch Pfropfcopolymerisation der Anionen auf die Polymermatrix [73,87,88] oder durch Verwendung sperriger Polyanionen mit vernachlässigbarer Mobilität [89–91] hergestellt werden.

2.2.2.1 Verzweigte Polymerelektrolyte

Stark verzweigten, dendritischen, stern- oder kammartigen Polymerstrukturen wurde zugeschrieben, dass sie aufgrund des amorphen Zustands eine ausgeprägte lokale Segmentbewegung aufweisen [6,8,10,17,18,46,56,92,93]. Das Konzept der hyperverzweigten Polymerelektrolyte und deren fehlende Kristallinität wurde von Hawker *et al.* im Jahr 1996 vorgestellt [94]. Die untersuchten Spezies verzweigter Elektrolyte basierten auf linearen, oligomeren PEO- und Phenyleinheiten. Ebenso wurde versucht, hyperverzweigtes Polyglycerol (*hbPG*) und seine Derivate als Matrix für Lithiumionen zu verwenden [18–23]. Die Polymerarchitektur von hochfunktionellem *hbPG* in Verbindung mit der Fähigkeit, Lithiumionen durch koordinierende Gruppen an der Polymerkette zu komplexieren und hohe Salzgehalte zu lösen, erwies sich als aussichtsreiches Elektrolytmaterial [18–23].

Die zahlreichen terminalen Hydroxylgruppen der *hbPG*-Struktur erweisen sich jedoch als Nachteil. Die Wasserstoffbrücken zwischen den OH-Gruppen erhöhen die T_g beträchtlich und die Hydroxylgruppen selbst sind während des Redoxzyklus in einer LMB nicht elektrochemisch stabil [18].

Unter Berücksichtigung dieser Tatsache stellten Kim *et al.* einen vollständig methylierten *hbPG*-Elektrolyten vor [18]. Das synthetisierte methylierte Polymer wies im Vergleich zu unmodifiziertem *hbPG* (T_g : -17 °C) eine niedrige T_g auf (-72 °C). Unter Verwendung von Lithiumtrifluoromethansulfonat ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$) als Leitsalz wurde eine Ionenleitfähigkeit von $1.03 \times 10^{-5}\text{ S cm}^{-1}$ bei 30 °C mit einem Li/O-Verhältnis von 1:20 erzielt. Im Allgemeinen führt jedoch das Fehlen kristalliner oder starrer Segmente in verzweigten Polymeren auf Polyetherbasis zu einer geringen mechanischen Festigkeit, die sich in einem viskosen bis flüssigen Verhalten widerspiegelt [24,92].

2.2.2.2 Lösungsmittelfreie polymerisierbare Polymerelektrolyte

Polymerelektrolyte werden häufig im Gießverfahren unter Verdampfung organischer Lösungsmittel hergestellt, was für die großtechnische Herstellung ungeeignet ist [8]. Eine ideale Strategie für die Massenproduktion ist daher ein lösungsmittelfreier Ansatz. Wie von Wang *et al.* gezeigt, wurde ein monofunktionelles Poly(ethylenglykol)methylethermethacrylat (PEGMEM) mit Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)amid (LiTFSI) gemischt, um eine homogene Präkursorlösung in einem lösungsmittelfreien Ansatz zu bilden [8]. Nach zeitintensiver UV-Polymerisation wurde eine SPE mit einer kammartigen Polymerstruktur gebildet, die als *poly*-PEGMEM bezeichnet wurde. In Abhängigkeit von der Kettenlänge des linearen PEO-Seitenkettenanteils weist der untersuchte Elektrolyt eine hohe Leitfähigkeit von $1.44 \times 10^{-4}\text{ S cm}^{-1}$ bei 30 °C und eine ausgezeichnete Kompatibilität mit Lithiummetall sowie ein breites elektrochemisches Fenster (5.1 V vs. Li/Li^+ bei 60 °C) auf. Eigene Versuche, das Polymerelektrolytsystem auf *poly*-PEGMEM-Basis zu reproduzieren, zeigten jedoch einen Mangel an mechanischer Festigkeit. Darüber hinaus wurde das Konzept der lösungsmittelfreien polymerisierbaren Polymerelektrolyte in zwei vorangegangenen Studien untersucht. Nishimoto *et al.* copolymerisierten Ethylenoxid (EO) und 2-(2-Methoxyethoxy)ethylglycidylether (MEEGE) und veresterten die endständigen Hydroxylgruppen mit Acrylsäure, um polymerisierbare Makromonomere mit verzweigten Seitenketten zu erhalten [95]. Mischungen aus synthetisierten Makromonomeren, gelöstem Lithiumsalz und Photoinitiator wurden verwendet, um nach der Photopolymerisation lösungsmittelfreie Polymerelektrolyte zu bilden. In einer fortführenden Studie von Watanabe *et al.* wurden polymere Netzwerkelektrolyte mit gelöstem Lithiumsalz durch Reaktion von vernetzbaren Makromonomeren mit verzweigten Etherseitenketten hergestellt [96]. Die Makromonomere wurden durch Copolymerisation von EO und MEEGE in Gegenwart von Diglycerol zu verzweigten Polyethertetraolen synthe-

tisiert. Das tetrafunktionelle Polyol wurde durch partielle Methoxyethylierung und anschließende Acrylierung der verbleibenden Hydroxylgruppen modifiziert. Die Ionenleitfähigkeit der vernetzten Polymerelektrolyte war abhängig vom Lithiumsalzgehalt, dem Molekulargewicht und dem Ausmaß der Methoxyethylierung bzw. der Vernetzungsdichte.

2.2.3 Hybride Festkörperelektrolyte

Eine weitere Strategie zur Erhöhung der Ionenleitfähigkeit von SPEs sowie Optimierung von mechanischen Eigenschaften und thermischer Stabilität der Polymermatrix besteht darin, anorganische Füllstoffe bzw. Partikel (wie SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2) in die Polymermatrix als Zusatzstoff einzubringen [12]. Die Partikel behindern nicht nur die Kristallisation des Polymers, sondern senken auch die T_g [97], was letztendlich zu einer höheren Ionenleitfähigkeit führt. Zudem können die Partikel je nach chemischer Oberflächenfunktionalisierung des Füllstoffes mit den Polymerketten wechselwirken, was zu einer erhöhten Kationenmobilität beitragen kann [55,98].

Vielversprechende Fortschritte wurden mit Komposit-Polymerelektrolyten (CPEs, engl. *composite polymer electrolytes*) bzw. mit Hybrid-Festkörperelektrolyten (HSEs, engl. *hybrid solid-state electrolytes*) erzielt, die leitfähige Lithiumionen-Füllstoffe enthalten [99,100]. Durch die Kombination von organischen und anorganischen SPEs sollen die material-spezifischen Nachteile durch die Vorteile des jeweils anderen Elektrolytmaterials kompensiert werden. Im Vergleich zu SPEs ohne Füllstoffe und CPEs mit chemisch inerten Füllstoffen wurde für HSEs eine erhöhte Leitfähigkeit berichtet [101–105]. Da in der anorganischen Phase die Ladungsmigration im Vergleich zur organischen Phase bevorzugt wird [106], erhöht die Einbringung einer hoch leitfähigen anorganischen Komponente in eine organische Elektrolytmatrix, die im Wesentlichen als Bindemittel fungiert, insgesamt die ionische Leitfähigkeit [12]. Die erreichbaren maximalen Leitfähigkeiten in HSEs sind jedoch niedriger als die von rein anorganischen Leitern [107]. Der Lithiumtransport durch das heterogene Medium wird aufgrund der hohen Grenzflächenwiderstände zwischen den beiden Phasen eingeschränkt [12]. Gleichzeitig verringert die Verwendung einer weichen Polymerzwischen-schicht zwischen der Lithiummetallanode und einem anorganischen Elektrolyten den Grenzflächenwiderstand an der Anode, was sich in einer stabileren Zyklisierbarkeit widerspiegelt [108]. Außerdem könnte eine Zweischichtkonfiguration eine Möglichkeit darstellen, um ASSBs zu realisieren, die eine höhere Betriebsspannung (>4 V) besitzen. Hierbei wird eine Polymerelektrolytschicht mit einem anorganischen Elektrolyten gekoppelt, der wiederum

in direktem Kontakt mit dem Hochspannungs-Kathodenmaterial steht [108–112]. Ob es möglich ist, PEO-basierte Elektrolyte bei hohen Spannungen zu stabilisieren, ist bislang noch umstritten (siehe *poly*-PEGMEM-Elektrolyt) [8,12].

Die Kombination von Polymer- und anorganischen Elektrolyten, sei es in Schicht- oder Verbundkonfigurationen, stellt dennoch einen vielversprechenden Ansatz für die Entwicklung sicherer und leistungsstarker ASSBs dar [12].

In Hinblick auf die steigende Nachfrage elektrischer Energiespeicher [1,5,31] hat der Wettlauf um die Entwicklung neuer Materialien die wissenschaftliche Gemeinschaft in Aufruhr versetzt und in den letzten Jahrzehnten bedeutende Ergebnisse hervorgebracht [12]. Sicherlich wird es zukünftig nicht nur ein einziges Festkörperelektrolytmaterial geben, sondern es werden verschiedene chemische Prinzipien und Konzepte nebeneinander koexistieren, je nach Kosten, Leistung, Verarbeitung, Nachhaltigkeit und Recyclingpotenzial [12].


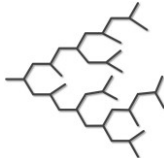

2.3 Prepolymersynthese und Mechanismen

2.3.1 Hyperverzweigte Polymere

Hyperverzweigte Polymerstrukturen wurden in den 1940er Jahren durch grundlegende Konzepte eingeführt [113]. Der Begriff „hyperverzweigtes Polymer“ (engl. *hyperbranched polymer*) wurde erstmals im Jahr 1988 von Kim und Webster geprägt [92,114,115]. Weitere Unterkategorien wie linear-dendritische Hybride, mehrarmige Sternpolymere, dendrigrafts oder dendronisierte Polymere werden in dieser Arbeit nicht weiter behandelt.

In der aktuellen Forschung erwecken hyperverzweigte Polymere ein großes Interesse und stellen eine wichtige Kategorie (Tabelle 1-1) zwischen linearen und dendritischen Makromolekülen dar [114,116–119]. Sie zeichnen sich durch eine hochgradig unregelmäßig, verzweigte, dreidimensionale Polymerarchitektur aus, welche sich aus dendritischen, linearen und terminalen Einheiten zusammensetzen [114,119]. Diese strukturelle Kombination führt zu einzigartigen physikalischen sowie chemischen Eigenschaften, die dem Eigenschaftsprofil von dendritischen Makromolekülen nicht unähnlich sind, wie z. B. niedrige Viskosität, keine bis niedrige Kettenverschränkung und Multifunktionalität [114,120].

Tabelle 1-1. Eigenschaftsprofil von hyperverzweigten Strukturen gegenüber linearen Polymeren und Dendrimeren (adaptiert aus [119]).

Polymer	Linear	Hyperverzweigt	Dendrimer
Struktur			
Topologie	1D, geradlinig	3D, unregelmäßig	3D, regelmäßig
Synthese	einstufig, einfach	einstufig, relativ einfach	mehrstufig, aufwändig
Molekulargewicht	uneinheitlich	uneinheitlich	identisch
PDI	>1.1	>1.1	1.0 (<1.05)
DB	0.0	0.4 – 0.6	1.0
Viskosität	hoch	niedrig	sehr niedrig
Funktionelle Gruppen	an zwei Enden	an linearen sowie endständigen Einheiten	an der Peripherie (Terminaleinheiten)

Angesichts der zahlreichen funktionellen Gruppen können physikalische Eigenschaften wie Viskosität, Löslichkeit und T_g durch chemische Modifikation der Endgruppen (über *endcapping*-Reaktionen) zielgerichtet gesteuert werden [120]. Die Herstellung von hyperverzweigten Polymeren erfolgt in der Regel über vergleichsweise einfache einstufige Polymerisationsprozesse, was komplexe Synthese- und Reinigungsverfahren vermeidet und somit Produktionskosten senkt [114]. Im Allgemeinen lässt sich die synthetische Darstellung in drei Hauptstrategien aufteilen: (i) schrittweise Polykondensation von AB_x -Monomeren oder A_2+B_3 Monomeren, (ii) selbstkondensierende Vinylpolymerisation von AB^* -Monomeren und (iii) mehrfach verzweigende ringöffnende Polymerisation von latenten AB_x -Monomeren [120,121]. Bei der Eintopfpolymerisation (engl. *one-pot polymerization*) von AB_x -Monomeren (wobei $x = 2$ oder größer ist) treten Konkurrenzreaktionen auf, die schließlich zur Bildung von linearen sowie verzweigenden Segmenten führen (Abbildung 2-6) [122]. Dies hat zur Folge, dass die Polymerstrukturen auf dem Prinzip des Zufalls entstehen und die Kontrolle über den Schichtaufbau verloren geht [122].

Im Gegensatz zu den hyperverzweigten Polymeren weisen Dendrimere eine nahezu perfekt verzweigte und monodisperse Struktur auf, die lediglich aus dendritischen und terminalen Einheiten bestehen [114]. Das Syntheseverfahren stellt sich allerdings als langwierig, arbeitsintensiv und kompliziert heraus [114,121].

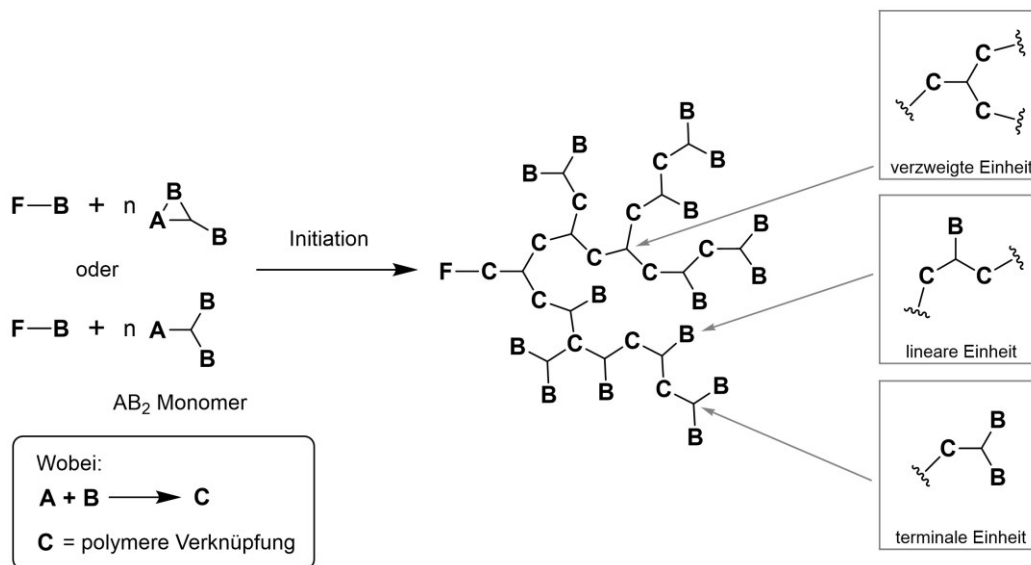


Abbildung 2-6. Polymerisation eines Monomers vom Typ AB_2 mit einem monofunktionellen Initiator $F-B$ (F = Kerneinheit, A & B = komplementäre reaktive Gruppen) (adaptiert aus [123]).

Auf Basis der oben genannten Polymerisationsstrategien wurde eine große Variation hyperverzweigter Strukturen erfolgreich synthetisiert, darunter Polymerklassen wie Polyester, Polyamide, Polycarbonate und Polyurethane [121]. Im Folgenden konzentriert sich die Arbeit auf hypervverzweigte Polyglycerole (*hbPGs*, engl. *hyperbranched polyglycerols*), die aufgrund ihrer polyetherbasierten Struktur und der hohen Anzahl funktioneller Gruppen eine Vielzahl weiterer Modifikationen ermöglichen und ein breites Spektrum von Spezialanwendungen adressieren können.

2.3.2 Polyglycerol

Als Basismaterial erwecken Polyglycerole und ihre Derivate aufgrund des polyetherbasierten Grundgerüsts, der hohen Funktionalität, der ionischen Leitfähigkeit, der Löslichkeit in wässrigen Medien sowie der zugeschriebenen Biokompatibilität für verschiedene Anwendungen in der Biowissenschaft und in der Medizin, zumeist in Form von Hydrogelen, beachtliche Aufmerksamkeit [117,124,125]. Insbesondere die im Polyglycerol befindlichen Hydroxylgruppen geben den hydrophilen Charakter des Polymers vor. Aus der chemischen Modifizierung der reaktiven Hydroxylgruppen erschließen sich Polyetherderivate mit völlig neuen chemischen als auch physikalischen Eigenschaften [125,126].

Zumeist wird Polyglycerol, ausgehend vom enantiomeren Monomer Glycidol (2,3-Epoxy-1-propanol), durch ringöffnende Polymerisation synthetisiert. Die Initiierung ist sowohl auf anionischem, als auch auf kationischem Weg möglich (siehe Kapitel 2.3.2.1 und 2.3.2.2) [127,128]. Bereits im Jahr 1966 wurden erste Untersuchungen zur Polymerisation von Glycidol in Gegenwart verschiedener basischer Katalysatoren von Sandler und Berg durchgeführt [129]. Das Molekulargewicht bzw. die Anzahl der Hydroxylgruppen in der Polyglycerolkette wird maßgeblich über den Polymerisationsgrad gesteuert [128]. Unabhängig von der anionischen oder kationischen Synthesemethode entstehen bei der Polymerisation von Glycidol zufällig verzweigte Makromoleküle, welche als *hbPGs* bezeichnet werden.

Ende des 20. Jahrhunderts entwickelte Sunder *et al.* eine etablierte Methode zur Herstellung von *hbPG* (Abbildung 2-7) unter Nutzung von trifunktionellem 1,1,1-Trimethylolpropan (TMP) als Kernmolekül [123]. Nach einem lebenden anionischen Polymerisationsmechanismus und unter Verwendung eines schnellen Kationenaustauschgleichgewichts konnten verschiedene *hbPGs* mit kontrollierten Molekulargewichten im Bereich zwischen 1000 Da und 6500 Da und engen Molekulargewichtsverteilungen ($M_w/M_n < 1.5$) synthetisiert werden. Erreicht wurde dies, indem ein für die Reaktion günstiges Monomer/Initiator-Verhältnis sichergestellt wurde und während des gesamten Polymerisationsverfahrens in der Reaktionsmischung eine niedrige sowie konstante Monomerkonzentration vorgelegt wurde. Nebenreaktionen, wie die Polymerisation ohne Initiator und die damit verbundene Bildung zyklischer Spezies, konnten dadurch reduziert werden.

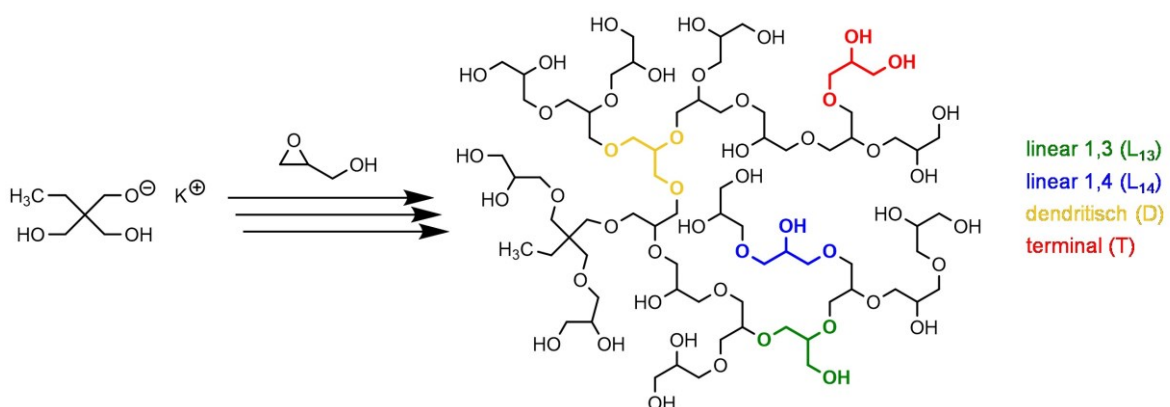


Abbildung 2-7. Synthese von hyperverzweigtem Polyglycerol, welches bei der anionischen Polymerisation von Glycidol entsteht sowie farblich gekennzeichnete lineare 1,3 (L₁₃), lineare 1,4 (L₁₄), dendritische (D) sowie terminale (T) Struktureinheiten von hyperverzweigtem Polyglycerol (adaptiert aus [123,130]).

Ferner ist die Darstellung von *hbPG* mit höheren Molekulargewichten (bis zu 700000 Da) realisierbar, insofern dem Reaktionsmedium Emulgatoren, wie z. B. Dioxan, zugesetzt werden [130]. Für die Synthese von linearem Polyglycerol (*linPG*) wird auf modifizierte glycidolbasierte Monomere mit geschützten primären Hydroxylgruppen zurückgegriffen, um einer zufälligen Verzweigung der Polymerkette entgegenzuwirken [127]. Zu diesem Einsatzzweck werden Monomere wie tert-Butylglycidylether, Allylglycidylether oder Ethoxyethylglycidylether (EEGE) genutzt [124,127,131], wobei letzteres genanntes Monomer bevorzugt verwendet wird, da die 1-Ethoxyethyl-Schutzgruppe selektiv unter milden sauren Bedingungen abgespalten werden kann. Die Entschützung von Hydroxylgruppen wird in Kapitel 2.3.3 noch einmal aufgegriffen.

2.3.2.1 Anionische Ringöffnungspolymerisation

Für die anionische Umsetzung von Epoxiden werden Alkoholatanionen als Initiatoren herangezogen [124,125]. Die Aktivierung bzw. die partielle Deprotonierung der eingesetzten Kernmoleküle wird mit Hilfe eines Alkohol/Alkoholat-Gemisches erreicht. 3-Phenyl-1-propanol (3PP), Dipentaerythrit (dPE) oder TMP werden mitunter als multifunktionelle Kernmoleküle in der Literatur aufgelistet [124].

Bei dem anionischen Polymerisationsmechanismus von Glycidol erfolgt der Propagationschritt über einen nukleophilen Angriff des Alkoholats an die endocyclische CH₂-Gruppe des Monomers, woraufhin sich eine Ethergruppe sowie ein sekundäres Alkoholatanion ausbilden (Abbildung 2-8).

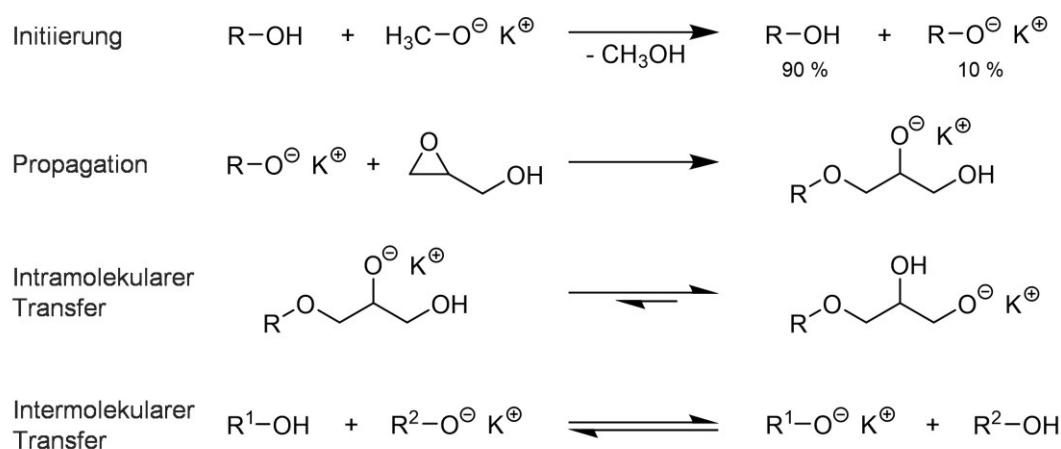


Abbildung 2-8. Mechanismen der anionischen Polymerisation von Glycidol (adaptiert aus [123]).

Die neu eingegliederte Monomereinheit trägt eine primäre Hydroxylseitengruppe. Vorzugsweise führt der intramolekulare Ladungstransfer jedoch zur Bildung der stabileren primären Alkoholat propagierenden Spezies [123,128]. Im Falle der Aktivierung des primären Alkoholatanions wird bei einer weiteren Umsetzung von Glycidol eine lineare 1,4-Ketteneinheit (L_{14}) gebildet. Wird das sekundäre Alkoholatanion aktiviert, bildet sich hingegen eine lineare 1,3-Ketteneinheit (L_{13}) aus [123]. Der Protonenaustausch zwischen Alkoholatanionen und Hydroxylgruppen, welcher wesentlich schneller abläuft als das Kettenwachstum selbst, führt letztendlich zu einer Kettenverzweigung innerhalb des resultierenden Makromoleküls. Infolgedessen können die zufällig verzweigten Makromoleküle primäre und sekundäre Hydroxylgruppen sowohl an den Kettenenden als auch entlang der Ketten enthalten [127,128]. Wie zuvor genannt entsteht beim Einbau von jeder zugegebenen Glycidolmonomereinheit eine neue Hydroxylgruppe. Folglich nimmt bei fortschreitender Polymerisation die anfängliche Konzentration der aktiven Alkoholatspezies bezüglich aller Hydroxylendgruppen insgesamt ab, welcher Sachverhalt Nebenreaktionen fördert. Im Jahr 1985 beschrieb Vandenberg diesbezüglich umfassend Nebenreaktionen, die einen möglichen intermolekularen Ladungstransfer zwischen wachsender Polymerkette und Glycidol einbeziehen [132]. Ergänzend durch Sunder *et al.* wurde die Bildung von Makrocyclen, ausgelöst durch einen intermolekularen Ladungstransfer, welcher zur Deprotonierung von Glycidol und dem Beginn der Polymerisation durch deprotoniertes Monomer führt, in Betracht gezogen [123]. Die vom aktivierten Makromolekül ausgehende Epoxidendgruppe lässt eine intramolekulare Reaktion mit der Alkoholatendgruppe unter Ausbildung einer cyclischen Struktur zu. Aussagen über Ringgrößen von gebildeten Makrocyclen sind in der Literatur nicht dargelegt [123]. Schlussendlich ist anzumerken, dass die diskutierten Nebenreaktionen, die realisierbaren Molekulargewichte insgesamt herabsetzen und die Polydispersität erhöhen [123].

2.3.2.2 Kationische Ringöffnungspolymerisation

Grundsätzlich baut die kationische Polymerisation von Glycidol auf zwei Mechanismen auf [127,128,133,134] und umfasst die Umsetzung von Oxiranen, welche mittels Lewis-Säuren, wie beispielsweise Bortrifluoriddiethyletherat ($BF_3 \cdot Et_2O$) oder Zinntetrachlorid ($SnCl_4$), aktiviert werden können [133]. Die kationische Polymerisation verläuft entweder nach dem Mechanismus des aktivierten Kettenendes (ACE) oder des aktivierten Monomers (AM) (Abbildung 2-9).

Während der Polymerisation agieren jedoch beide Mechanismen in gegenseitiger Konkurrenz. Bei dem ACE-Mechanismus stellen die an den wachsenden Kettenenden lokalisierten tertiären Oxoniumionen die aktive Spezies dar. Unabhängig von der Ringöffnung führt die Propagation durch den ACE-Mechanismus bei Glycidol ausschließlich zu Polymeren mit primären Hydroxylgruppen [128].

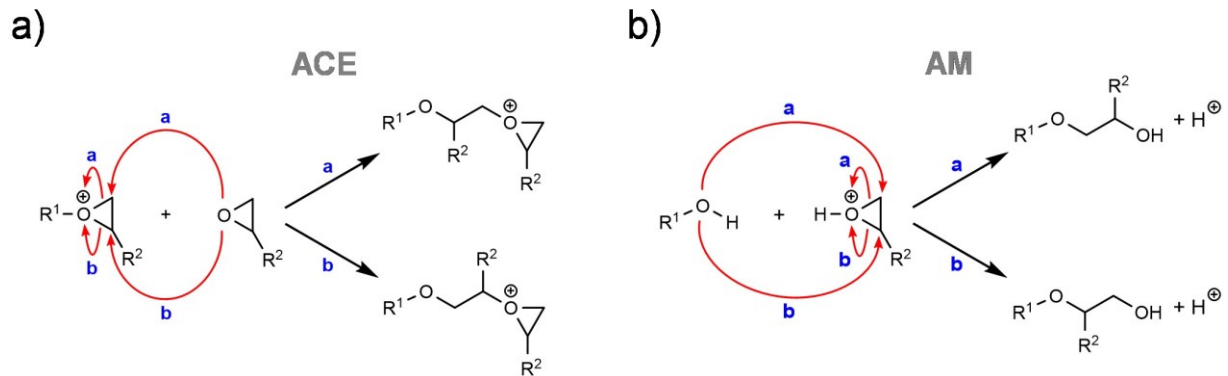


Abbildung 2-9. Kationische Polymerisation a.) durch den aktivierten Kettenendmechanismus (ACE) und b.) durch den aktivierten Monomermechanismus (AM) (adaptiert aus [128]).

Die Reaktion über den AM-Mechanismus verläuft bevorzugt, wenn hydroxylgruppenhaltige Verbindungen im System vorhanden sind [127]. Im Falle dessen reagiert eine endständige Hydroxylgruppe, die von der wachsenden Kette ausgeht, in einem nukleophilen Angriff mit einem temporär protonierten Monomermolekül. Je nach Art der Ringspaltung vom protonierten Monomermolekül werden sowohl primäre als auch sekundäre Hydroxylgruppen gebildet [128]. Da ein aktiviertes Glycidol über den AM-Mechanismus auch mit weiteren Hydroxylgruppen entlang der Polyglycerolketten eine Reaktion eingehen kann, ist eine Verzweigung letztendlich unvermeidlich [127,128,133,134].

2.3.3 Partielle Methylierung

In einer Vielzahl von Veröffentlichungen wurde die Alkylierung von Hydroxylgruppen mit verschiedenen polyolbasierten Verbindungen demonstriert [18,126,135–141]. Die vollständige Methylierung als auch die partielle Methylierung von niedermolekularem Glycerol unter Verwendung von Dimethylsulfat (DMS) als Alkylierungsmittel ist in der Literatur bekannt [136,137,141]. Dabei bewährte sich der Einsatz der Phasentransferkatalyse (Abbildung 2-10) [136].

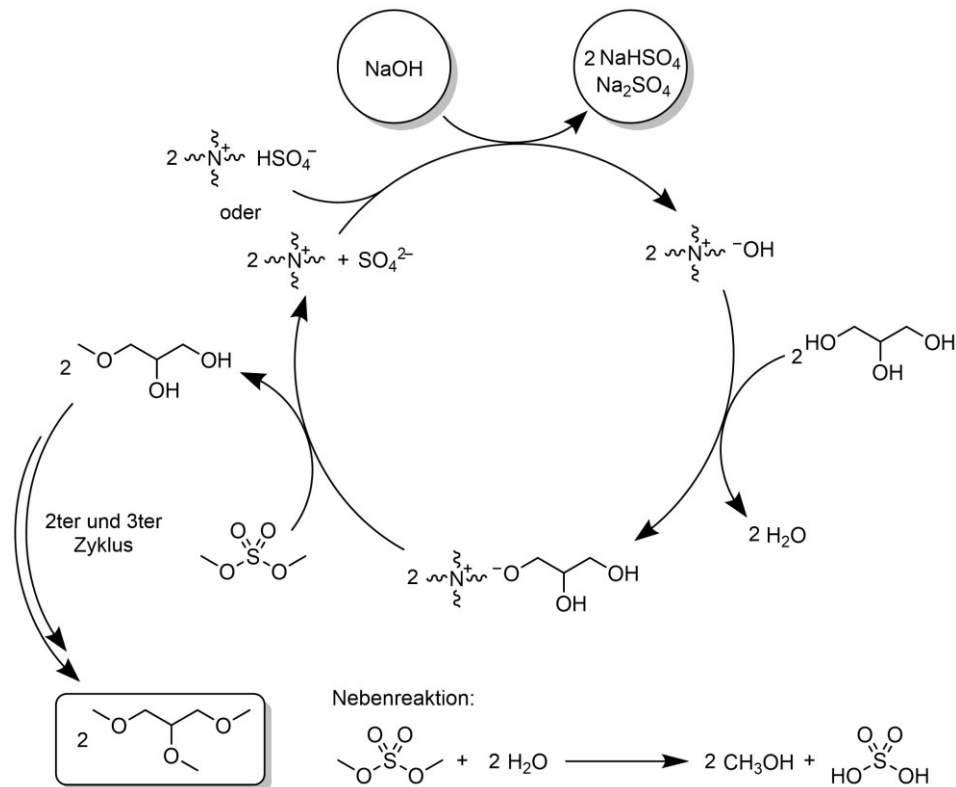


Abbildung 2-10. Postulierter Mechanismus für die Herstellung von methyliertem Glycerol durch Phasentransferkatalyse in einem Fest-Flüssig-System (hier mit NaOH-Pellets) (adaptiert aus [136]).

Während für die Synthese und Modifizierung von Polyglycerolen verschiedene Ansätze existieren [125], wurde eine gezielte partielle Methylierung hauptsächlich über Schutzgruppenchemie erreicht [126,139]. Ein erster Ansatz zur partiellen und selektiven Methylierung wurde von Haag *et al.* beschrieben [126]. Die Studie bezog sich auf die Kern-Schale-Architektur von *hbPG*, bei der hydrophobe Substituenten selektiv in die innere oder in die äußere Peripherie des Makromoleküls eingeführt wurden [126]. Dies wurde durch Schützung aller 1,2-Diole der endständigen Glyceroleinheiten über Acetale erreicht, gefolgt von der Methylierung der verbleibenden Hydroxylgruppen, die in den linearen Einheiten lokalisiert sind. Der Methylierungsschritt erfolgte mittels Alkylhalogeniden (wie z. B. Iodmethan) unter Phasentransferbedingungen. Nach der Entschützung mit einem sauren Ionenaustauscherharz wurden kernmethylierte Polyglycerole erhalten. Diese Methode kann auch zur Herstellung vollständig alkylierter Polyglycerole verwendet werden.

Basierend auf der Arbeit von Osterwinter *et al.* [138], in der das lineare Gegenstück untersucht wurde, diskutierten Schubert *et al.* systematisch Schmelzrheologien und thermische Phasenübergänge verschiedener *hbPG*-Proben [140]. *HbPG* mit interagierenden Hydroxylgruppen (*hbPG*-OH) und modifiziertes *hbPG* mit nicht-assoziierenden Gruppen, wie

permethylierte (*hbPG*-OMe) und vollständig trimethylsilylierte (*hbPG*-OSiMe₃) Polyglycerole, wurden hinsichtlich deren Eigenschaften korreliert und in einem breiten Molekulargewichtsbereich untersucht. Ein anderer Ansatz der partiellen Methylierung wurde in einer verwandten thermorheologischen Studie veröffentlicht, bei der synthetisierte lineare Polyglycerole (*linPG*-OH_x/OMe_y) mit maßgeschneiderten Methylierungsgraden als justierbare Verbindungen dienten [139]. Die vorgestellte zweistufige Synthese umfasste eine zufällige kationische Polymerisation von EEGE und Glycidylmethylether (GME), gefolgt von einer anschließenden sauren Abspaltung der Acetalschutzgruppen. Nach der Entschützung konnten aufgrund der Verwendung von EEGE primäre Hydroxylgruppen erhalten werden. Eine partielle Methylierung von *linPG* unter Verwendung der üblichen Methylierungsmethoden unter Phasentransferbedingungen wurde jedoch nicht in Betracht gezogen [139].

2.2.4 Methacrylierung

Im Jahr 2006 veröffentlichte Oudshoorn *et al.* einen synthetischen Weg zur Herstellung von photopolymerisierbaren Hydrogelen, bei dem *hbPG* durch Veresterung methacryliert wurde [142]. Die Derivatisierung des polaren *hbPG* wurde mit Glycidylmethacrylat (GMA) in Dimethylsulfoxid (DMSO) unter Verwendung von 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) als Katalysator durchgeführt, was zu einem Substitutionsgrad von 0,7 % bis 70 % führte. Dies wurde durch Variation des molaren Verhältnisses von GMA zu *hbPG* in der Reaktionsmischung erreicht. Trotz des GMA-Überschusses überstieg der maximal erreichte Funktionalisierungsgrad nicht 70 %, was darauf hindeutet, dass nicht alle Hydroxylgruppen für die Veresterung zugänglich waren. Seitdem sind partiell methacrylierte hyperverzweigte Polyglycerole (*hbPG*-MA_x/OH_y) auch für andere Forschungsgruppen für einen breiten Anwendungsbereich von Interesse [143–146]. Eine weitere attraktive Kategorie gängiger derivatisierter Polyol-Grundgerüste sind methacrylierte Dextrane [147,148] und Polyester [149–151]. In der Literatur sind bereits einige Veresterungsstrategien untersucht worden, um eine effizientere Reaktionsumsetzung zu erreichen oder die Aufreinigung zu vereinfachen. Veresterungsreagenzien wie Methacrylsäure [152], Glycidylmethacrylat [142–146], Methacrylsäureanhydrid [148–151,153–158] und Methacryloylchlorid [159–163] wurden für die Veresterung von Hydroxylgruppen verwendet.

Insbesondere die Verwendung von Anhydriden in Mischung mit Triethylamin (TEA) als Hilfsbase und DMAP als Katalysator hat sich in verschiedenen Studien als vorteilhaft erwiesen, um sowohl primäre als auch weniger reaktive sekundäre Hydroxylgruppen zu

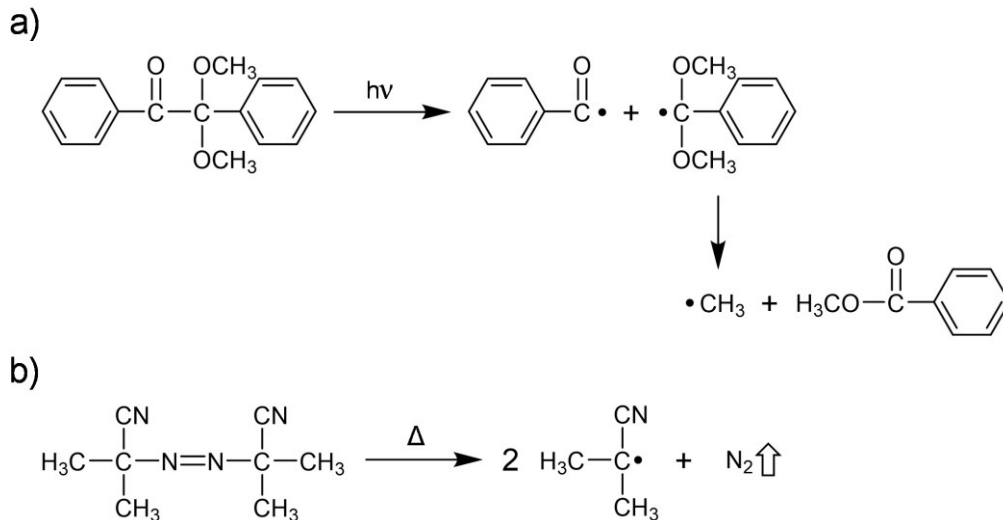


Abbildung 2-12. Radikalbildung aus a) 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon (DMPA) [170] und b) 2,2'-Azobis(2-methylpropanitril) (AIBN) [169].

Verbindungen, die bei geringer Erwärmung (50 °C – 100 °C) in Radikale zerfallen, können ebenfalls als Radikalquellen dienen. Die wichtigsten Vertreter dieser Art sind organische Peroxide und Azoverbindungen (Abbildung 2-12b) [169]. Nach der Radikalbildung bzw. dem Zerfall des Initiatormoleküls, umfasst die radikalische Polymerisation von methacrylat-basierten Monomeren im Allgemeinen drei Teilschritte [169]:

- I. Startreaktion (Initiation), bei der ein Radikal ein Monomer angreift.
- II. Wachstumsreaktion (Propagation), bei der sich Monomere wiederholt anlagern und die makromolekulare Kette in einer Kettenreaktion stetig wächst.
- III. Abbruchreaktion (Termination), bei der das Wachstum der Kette durch Kombination oder Disproportionierung beendet wird.

Bei der radikalischen Polymerisation addiert in der Startreaktion ein Radikal an die funktionelle C=C-Doppelbindung eines Monomers (Abbildung 2-13).

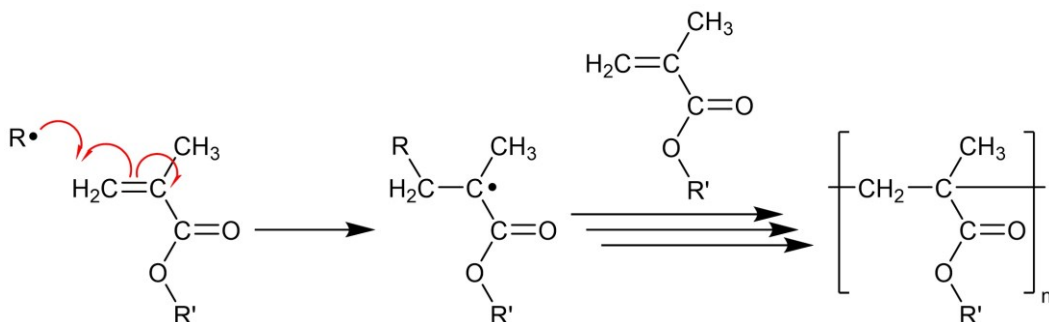


Abbildung 2-13. Radikalische Polymerisationen von Methacrylaten (hergeleitet aus [169]).

Dadurch entsteht eine kovalente C-C-Einfachbindung zwischen dem Starterradikal und dem Monomer sowie ein neues, durch eine Monomereinheit verlängertes Radikal. Wenn das um eine Monomereinheit verlängerte Radikal in der Lage ist, weitere Monomere zu addieren, fängt die Kette des (zukünftigen) Polymers an zu wachsen. Bei einer Übertragungsreaktion wird der Radikalcharakter eines Makroradikals auf eine andere Verbindung übertragen, sodass diese in der Lage ist, weitere Monomere zu addieren. Die fortlaufende Verknüpfung der Monomere wird als Kettenwachstum bezeichnet. Diese Kettenreaktion setzt sich so lange fort, bis keine Monomere oder Radikale zur Verfügung stehen. Durch das Zusammentreffen zweier Radikale wird eine Kettenabbruchreaktion durch Kombination oder Disproportionierung eingeleitet, wobei sich mechanistisch bedingt unterschiedlich lange Makromoleküle ergeben [169].

3 Forschungsziel und Arbeitsthesen

In den vorangegangenen Kapiteln 2.2.1 und 2.2.2 wurde bereits über die Bedeutung, das umfangreiche Anforderungsprofil sowie über die spezifischen Problematiken von polymerbasierten Festkörperelektrolyten berichtet. Wie in Kapitel 2.2.2 erläutert, besteht eine allgemeingültige Strategie zur Erhöhung der Lithium-Ionenleitfähigkeit von Feststoff-Polymerelektrolyten (SPEs, engl. *solid polymer electrolytes*) darin, die Kristallisation des Polymers zu verhindern und die Glasübergangstemperatur (T_g) zu senken. Demgegenüber steht die mechanische und elektrochemische Stabilität, die erst das Wesen eines Festkörperelektrolyten ausmachen. Grundeigenschaften, wie Ionenkoordinierung, Kettenbeweglichkeit, amorphe Struktur, Salzlöslichkeit, elektrochemische und mechanische Stabilität (Abbildung 3-1) stehen im Fokus eines funktionstüchtigen SPEs.

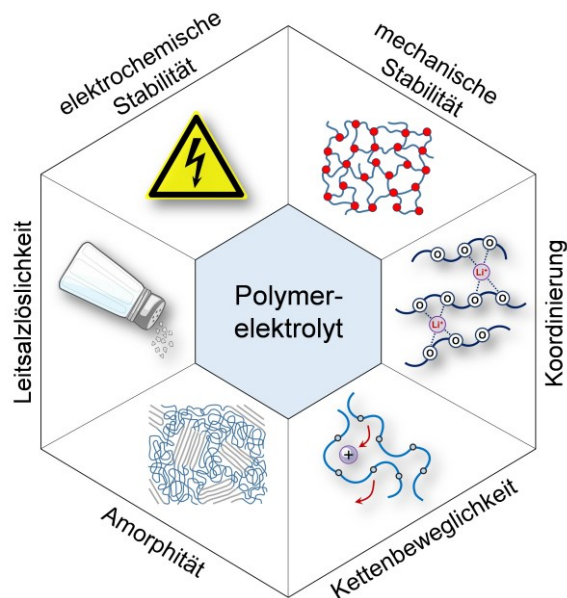


Abbildung 3-1. Im Fokus stehende Eigenschaften polymerbasierter Festkörperelektrolyte (adaptiert aus [7,17] und ergänzt).

Die Architektur von hyperverzweigtem Polyglycerol (*hbPG*) als polymeres Rückgrat (engl. *Backbone*) und die damit verbundene amorphe Struktur in Kombination mit einer partiellen Methylierung, als Strategie zur Verringerung assoziativer Wechselwirkungen sowie die Einbringung reaktiver Vernetzungsgruppen, könnte den Weg ebnen, für neuartige makromolekulare Vorstufen, die in Lithium-Metall-Batterien (LMBs) als SPE ihren Einsatz finden könnten. Bislang war die Verwendung solcher makromolekularer Strukturen in Lithium-Ionen-Batterien (LIBs) sowie die Korrelation zwischen dem Vernetzungsgrad und den elektrochemischen Eigenschaften unbekannt.

Das Ziel dieser Dissertation ist es, einen Beitrag zum Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von dreidimensional vernetzten *hbPG*-basierten SPEs zu leisten. Fragen zur Auswirkung der Polymerfunktionalität: i) auf die Leitfähigkeit, ii) auf die chemische Stabilität gegenüber Lithiummetall, iii) auf die mechanische Stabilität unter Beibehaltung einer hohen Kettenbeweglichkeit, iv) auf die Performance bei Lade-/Entladezyklen mit Lithiummetall als Anodenmaterial sollen im Folgendem geklärt werden.

Vorgelagert stehen Synthesestrategien, die zu den prepolymerartigen, partiell methylierten und methacrylierten Polyglycerolen (*hbPG-MA_x/OMe_y*) führen, einschließlich der Einstellung verschiedener Methylierungsgrade ohne die Notwendigkeit von Schutzgruppen, die vollständige Methacrylierung von Hydroxylgruppen, das Anmischen einer Präkursorelektrolytlösung sowie deren photoinitierte vernetzende Polymerisation.

Vor diesem Hintergrund lassen sich folgende Arbeitsthesen in Bezug auf die zur Diskussion stehende SPE ableiten:

1. Das Prepolymer *hbPG-MA_x/OMe_y* kombiniert Elektrolytmatrix als auch Vernetzerkomponente in einer Makromolekülstruktur.
2. Dreidimensional vernetzte Polymerstrukturen erhöhen die mechanische Stabilität (zum Betrieb einer LMB wird kein zusätzlicher Separator benötigt).
3. Der Einsatz einer hyperverzweigten Polymermatrix unterbindet das Vorhandensein von kristallinen Segmenten (starre Strukturblöcke führen zu einer Verringerung der Leitfähigkeit). Die Polymermatrix liegt völlig amorph vor, was Lithiummigration fördert.
4. Die mechanische Stabilität bzw. Flexibilität lässt sich durch den Vernetzungsgrad mittels integrierter maßgeschneiderter Methacrylatsubstitution variieren.
5. Niedrige T_g (bedingt durch Endgruppenfunktionalisierung sowie hyperverzweigten *Backbone*) bei gleichzeitiger mechanischer Integrität (Quervernetzung).
6. Endgruppenverkappung (hier Methylierung und Methacrylierung) fördert elektrochemische Stabilität sowie die Kompatibilität mit Lithiummetallanoden.
7. Nutzung einer lösungsmittelfreien Photopolymerisationsmethode zur Herstellung von Polymerelektrolyt beschichteten Kathoden.
8. Direkte Applikation sowie Polymerisation auf Kathodenmaterial fördert Grenzflächenkontaktierung.
9. Verwendung von gebräuchlichen Kunststoffverarbeitungstechniken (wie z. B. Beschichtungs-/Druck-Techniken).

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Konzept der Arbeit

Die Themenbereiche der kumulativen Dissertation teilen sich in drei aufeinander aufbauenden Publikationen auf (Tabelle 4-1) [24–26]. Der in den Publikationen verfolgte synthetische Pfad ist in einer Gesamtübersicht in Abbildung 4-1 dargestellt. Der Schwerpunkt von *Publikation 1* und *2* liegt auf den chemischen Syntheseverfahren einschließlich der spektroskopischen, chromatographischen, thermischen, rheologischen und mechanischen Charakterisierung der jeweiligen makromolekularen Endprodukte.

In *Publikation 1* wird sich auf die partielle Methylierung von hyperverzweigten Polyglycerolen konzentriert. Insbesondere wird die Fragestellung der flexiblen Anpassung und Kontrolle des Methylierungsgrades behandelt.

Publikation 2 befasst sich mit der Methacrylierung der verbleibenden freien Hydroxylgruppen von Polyglycerol-Präkursoren nach partieller Methylierung mit vollständiger Veresterung aller primären sowie sterisch anspruchsvolleren sekundären Hydroxylgruppen. Zudem wird die photochemische Polymerisation der resultierenden reaktiven Prepolymerspezies mit maßgeschneiderten Methylierungs- und Methacrylierungsgraden untersucht. Die erzielten experimentellen Ergebnisse werden durch atomistische Modellsimulationen begleitet und unterstützt, um die räumliche Struktur zu illustrieren und das Ausmaß der inter- sowie intramolekularen Vernetzung zu klären.

Publikation 3 greift die makromolekularen Prepolymere aus *Publikation 2* auf und thematisiert diese nach Additivzugabe und Vernetzungspolymerisation als Elektrolytmatrix. Das Interesse gilt der mechanischen und elektrochemischen Charakterisierung des Polymer-elektrolyten respektive der Applikation in einer Lithium-Ionen-Sekundärzelle.

In den nachfolgenden Kapiteln werden die wesentlichen Ergebnisse der *Publikationen 1* bis *3* zusammengefasst und diskutiert.

Tabelle 4-1. Schwerpunkte und Themenbereiche der *Publikationen 1* bis *3*.

<i>Publikation</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
Fokus	Synthese	Synthese	Technische Anwendung
Thema	Partielle Methylierung von Polyolen	Methacrylierung und photoinduzierte Polymerisation	Elektrochemische Charakterisierung und Applikation in einer Lithium-Ionen-Sekundärzelle

4.2 Darstellung von hyperverzweigten Polyglycerol

4.2.1 Polyglycerol auf Basis von TMP

Die Synthese des hyperverzweigten Polyglycerols (*hbPG*), dessen Funktion die des polyetherbasierten Rückgrats einnimmt, erfolgte auf Grundlage der bewährten Versuchsvorschrift von Sunder *et al.* [123]. Wie in Abbildung 4-1 dargestellt, erfolgte die Synthese von *hbPG* über eine anionische Ringöffnungspolymerisation von Glycidol, einem zyklischen Monomer vom AB₂-Typ. Dabei wurde 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan (TMP) als Startermolekül verwendet, das mit einem Alkohol/Alkoholat-Gemisch im Vakuum anteilig deprotoniert wurde. Die Monomermenge wurde aus dem vorgegebenen Verhältnis von Initiator zu Monomer von 1:40 berechnet. Um Nebenreaktionen, wie die Selbstpolymerisation der Monomere sowie die Bildung von Makrozyklen zu reduzieren, wurde eine niedrige und konstante Monomerkonzentration im Reaktionsgemisch vorgelegt. Fortführende Verarbeitungsschritte umfassten Ionenaustausch, Fällung und Trocknung. Die Abwesenheit von Kalium wurde mit Hilfe einer Natriumtetraphenylborat-Lösung (Kalignost[®]) kontrolliert [171]. Die synthetisierten *hbPG*-Chargen mit einem Verhältnis von Initiator zu Monomer von 1:40 dienten als Vorstufe für alle weiteren Derivatisierungsschritte.

4.3 Publikation 1

4.3.1 Variation des Methylierungsgrades

Die Methylierungsreaktion von *hbPG* (Abbildung 4-1) wurde mittels Phasentransferkatalyse in Anlehnung an bereits veröffentlichte Methoden, die vollständige Methylierungen thematisierten, durchgeführt [126,138,140,172]. Als Reaktionsmedium wurden eine wässrige Natriumhydroxidlösung und Tetrahydrofuran (THF) mit Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) als Phasentransferkatalysator verwendet. Die Polyglycerol-Suspension wurde in Abhängigkeit des gewünschten Methylierungsgrades (DM) mit unterschiedlichen Mengen des Alkylierungsmittels vermischt, wobei sich die Äquivalenten des Alkylierungsmittels auf die im *hbPG* vorhandenen Hydroxylgruppen beziehen. Abweichend von der Literatur diente Dimethylsulfat (DMS) als Alkylierungsmittel [126,138,140]. Im Vergleich zu Iodmethan [126,138,140] ist DMS aufgrund der ähnlichen Reaktivität, der etwas geringeren Toxizität, des niedrigeren Dampfdrucks sowie der Kosteneffizienz das bevorzugte Methylierungsmittel in dieser Reaktion [173,174].

Nach vollständiger Umsetzung umfasste die Aufarbeitung Neutralisation, Trocknung und Extraktion. Der Einsatz von Ethanol als Extraktionslösungsmittel erwies sich als Vorteil, bedingt durch die begrenzte Löslichkeit der gebildeten Nebenprodukte Natriumchlorid und Natriumsulfat [175,176]. Im Unterschied zum herkömmlichen Dialyseverfahren [126] wurden der ammoniumbasierte Phasentransferkatalysator und verbliebene Salze selektiv und vollständig mit Hilfe eines Mischbett-Ionenaustauschers (Amberlite® IRN-150) entfernt. Dieses neue Verfahren erwies sich als sehr effizient. Eine klassische Flüssig-Flüssig-Extraktion wird durch eine schlechtere Phasentrennung erschwert, da die partiell methylierten Makromoleküle als Emulgator wirken. Schließlich wurden, je nach DM, hoch- bis niedrigviskose, farblose partiell methylierte *hbPG*-Produkte (*hbPG*-OH_x/OMe_y) isoliert. Die tiefgestellten Zahlen in der Polymerbeschreibung geben das Verhältnis der OH/OMe-Gruppen in mol-% an. Die Reaktionschargen und die jeweiligen experimentell ermittelten Ergebnisse sind in Tabelle 4-2 aufgeführt.

Tabelle 4-2. Synthetisierte *hbPG*-OH_x/OMe_y-Polymere mit individuellen zugesetzten Äquivalenten des Alkylierungsmittels (DMS) während der Synthese sowie deren jeweiliger Methylierungsgrad (DM), Molekulargewicht, Polydispersitätsindex (PDI), Viskosität (η) und Glasübergangstemperatur (T_g).

Nr.	Äq. DMS ^a	Name ^b	DM ^b / %	M _n (theo.) ^c / g/mol	M _n ^d / Da	M _w ^d / Da	PDI ^d (M _w /M _n)	T _g / °C	η / Pa·s
1	0.0	<i>hbPG</i> -OH _{1.00} /OMe _{0.00}	0	3097	2260	2880	1.28	-19	2061.4
2	0.2	<i>hbPG</i> -OH _{0.82} /OMe _{0.18}	18	3205	2360	3140	1.33	-28	457.4
3	0.4	<i>hbPG</i> -OH _{0.63} /OMe _{0.37}	37	3320	2350	3080	1.31	-36	99.2
4	0.6	<i>hbPG</i> -OH _{0.52} /OMe _{0.48}	48	3386	2300	3070	1.33	-43	31.9
5	0.8	<i>hbPG</i> -OH _{0.38} /OMe _{0.62}	62	3472	2120	2910	1.37	-49	13.7
6	1.0	<i>hbPG</i> -OH _{0.26} /OMe _{0.74}	74	3543	1990	2780	1.39	-56	3.8
7	1.2	<i>hbPG</i> -OH _{0.13} /OMe _{0.87}	87	3622	1930	2670	1.38	-63	2.1
8	1.4	<i>hbPG</i> -OH _{0.04} /OMe _{0.96}	96	3677	1960	2980	1.52	-69	0.7
9	1.6	<i>hbPG</i> -OH _{0.02} /OMe _{0.98}	98	3688	1790	2540	1.42	-70	0.3

^a Äquivalente beziehen sich auf das Molverhältnis zwischen DMS und OH-Gruppen im Polymer; ^b Zusammensetzung und DM bestimmt über ¹H-NMR durch Integration der OH-Gruppen im Vergleich zur CH₃-Gruppe der TMP-Kerneinheit; ^c Theoretische Molekulargewichte wurden auf der Grundlage eines Initiator/Monomer-Verhältnisses von 1:40 berechnet; ^d Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung charakterisiert durch SEC (DMF, PEG-Standards).

4.3.2 Strukturelle Charakterisierung

Abbildung 4-2a zeigt gestaffelte ¹H-NMR-Spektren der *hbPG*-OH_x/OMe_y-Polymere, die in einzelnen Reaktionsmischungen mit variierten Äquivalenten von DMS synthetisiert wurden.

Da die Propagation primär an der Kerneinheit erfolgt, wurden alle ^1H -NMR-Spektren auf das CH_3 -Signal der TMP-Kerneinheit ($\delta_{\text{H}} = 0.75 - 0.85$ ppm) normiert. Die breiten Protonensignale zwischen $\delta_{\text{H}} = 4.10 - 4.85$ ppm können primären und sekundären Hydroxylgruppen zugeordnet werden. Umgesetzte primäre ($\text{CH}_2\text{-OCH}_3$) und sekundäre Methoxygruppen (CH-OCH_3) lassen sich bei $\delta_{\text{H}} = 3.25$ ppm bzw. bei $\delta_{\text{H}} = 3.32$ ppm identifizieren. Mit zunehmender Menge des Methylierungsreagenzes DMS nimmt die Intensitäten der primären und sekundären Methoxygruppen zu, während gleichzeitig die Intensitäten der Hydroxylgruppen abnimmt. Die Korrelation zwischen dem Integral der Hydroxylgruppen und dem Integral der CH_3 -Gruppe des Kernmoleküls ermöglicht die Bestimmung des DM. Die Beziehung zwischen dem Integral der Hydroxylgruppen im Verhältnis zu den zugesetzten DMS-Äquivalenten und dem resultierenden DM ist in Abbildung 4-2b dargestellt.

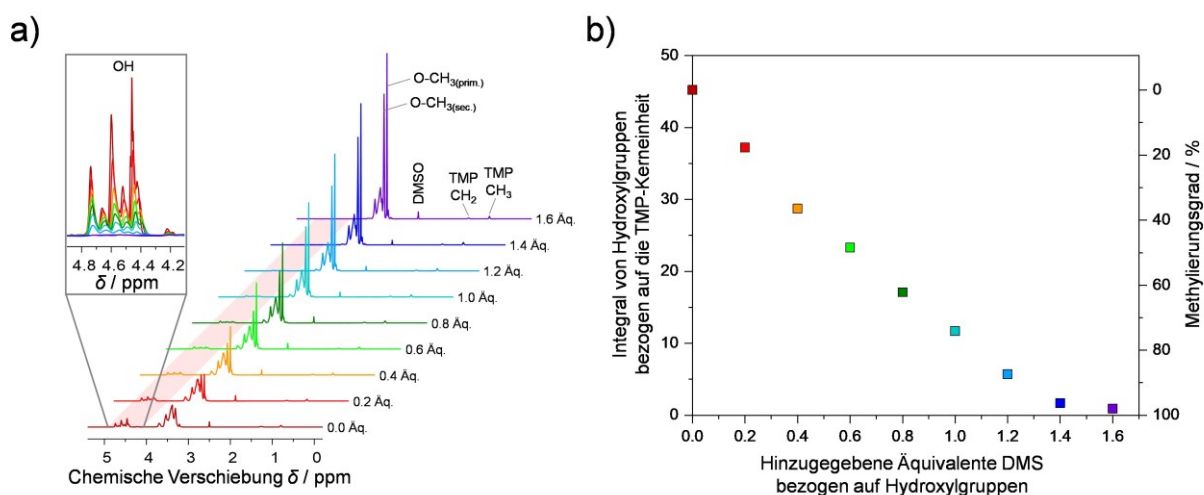


Abbildung 4-2. a) ^1H -NMR-Spektren aller $\text{hbPG-OH}_x/\text{OMe}_y$ -Produkte mit DMS-Äquivalenten auf der rechten Seite jedes Spektrums ($\text{DMSO-}d_6$, 600 MHz, 298 K). b) Ermittelte Integrale der Hydroxylgruppen in Bezug auf die TMP-Kerneinheit und der daraus resultierende Methylierungsgrad in Abhängigkeit von den jeweils zugesetzten Äquivalenten DMS.

Bei einem äquimolaren Verhältnis von DMS zu Hydroxylgruppen wurde ein DM von 74 % erreicht, während bei einem Überschuss von 1.6 Äquivalenten DMS pro Hydroxylgruppe zu einer fast vollständigen Umsetzung mit einem DM von 98 % führte. Mit zunehmender DM nimmt das Integral der Hydroxylgruppen kontinuierlich ab, was auf eine gleichmäßige Umsatzrate und eine gute Reaktionskontrolle hinweist. Aus den anteilig größeren stöchiometrischen Mengen des Alkylierungsmittels lässt sich zudem schließen, dass aufgrund der niedrigen Temperatur [174] und der Hydrolyse [136,137,173] nicht beide Methylgruppen des DMS in die Makromolekülprodukte eingebaut wurden. Wie in Abbildung 4-2b zu erkennen ist, ermöglicht diese Methode eine Einstellung des DM über die zugesetzte Stöchiometrie des DMS.

Der strukturelle Effekt der Methylierung wurde durch den Vergleich der FTIR-Spektren mittels der verschiedenen *hbPG-OH_x/OMe_y*-Produkte bestätigt. Die Abnahme der Signalintensität der breiten OH-Streckbande bei $\nu = 3650 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ sowie die Verschiebung der Maxima zu höheren Wellenzahlen mit zunehmendem DM erwies sich als charakteristisch (Abbildung 4-3a). Die Abnahme der OH-Bande resultiert aus der zunehmenden Umsetzung von Hydroxylgruppen mit der Folge einer konzentrationsabhängigen Abschwächung der Wasserstoffbrückenbindungen, die sich auf eine Stärkung der kovalenten O-H-Bindung auswirkt [177]. Wie in Abbildung 4-3b erkennbar, ist die Verschiebung des Maximums der Bande direkt proportional zum DM. Demnach lässt sich der DM von unbekanntem *hbPG-OH_x/OMe_y*-Proben aus der Position des OH-Bandenmaximums bei konstanter Temperatur und nach Kalibration ermitteln.

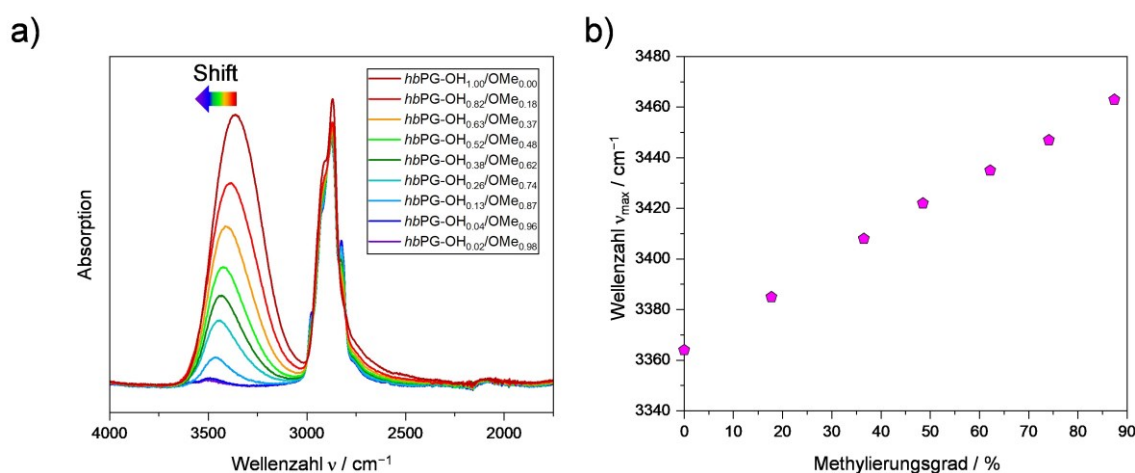


Abbildung 4-3. a) FTIR-Spektren aller *hbPG-OH_x/OMe_y*-Produkte mit verschiedenen Methylierungsgraden (DM) und b) den Wellenzahlen ν_{max} der OH-Intensitätsmaxima in Abhängigkeit vom DM. Aufgrund der schwachen Intensitäten wurden Maxima bei Methylierungsgraden ≥ 96 % nicht bestimmt.

Die Beobachtungen aus dem $^1\text{H-NMR}$ stimmten mit den $^{13}\text{C-NMR}$ invers gepulsten Protonen-Entkopplungsexperimenten (engl. *inverse gated-decoupling*) (Abbildung 4-4a) überein. Die gepulsten Entkopplungsexperimente ermöglichen eine quantitative Auswertung durch Signalintegration. Unter Verwendung des HSQC-Experiments konnten in den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren die Kohlenstoffsignale bei $\delta_{\text{C}} = 57.1$ ppm sekundären und bei $\delta_{\text{C}} = 58.4$ ppm primären Methoxygruppen zugeordnet werden [24]. Zur weiteren Klärung der Reaktivität der Hydroxylgruppen wurde das Kohlenstoffintegral der CH_3 -Gruppe des TMP-Kerns mit den separierten Kohlenstoffsignalen der Methoxygruppen korreliert. Abbildung 4-4a zeigt, dass die Umsetzungsrate der primären und sekundären Methoxygruppen mit zunehmenden Äquivalenten von DMS variiert.

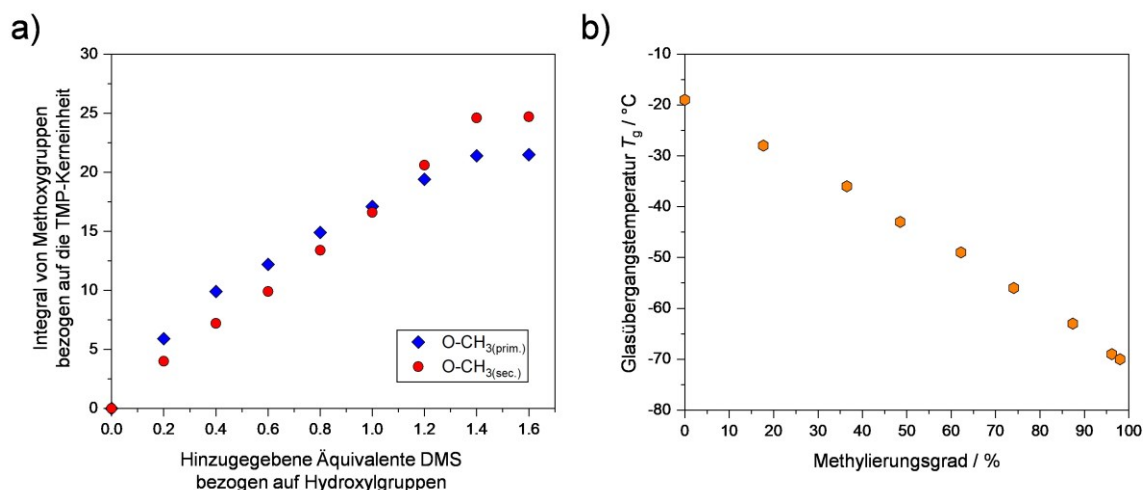


Abbildung 4-4. a) Integrale der primären und sekundären Methoxygruppen bezogen auf die TMP-Kerneinheit in Abhängigkeit der DMS-Äquivalente bei der Synthese, bestimmt durch ^{13}C -NMR invers gepulste Protonen-Entkopplungsexperimente. b) Glasübergangstemperatur (T_g) in Abhängigkeit vom Methylierungsgrad.

Die Integrale weisen auf die unterschiedliche Reaktivität der primären und sekundären Hydroxylgruppen hin, wobei die primären Gruppen konzentrationsabhängig bevorzugt methyliert werden. Die höhere relative Häufigkeit von Struktureinheiten im Rückgrat (L_{14}), die eine sekundäre Hydroxylgruppe enthalten, spiegelt sich in den integrierten Signalen bei höheren DMS-Äquivalenten wider. Bei stöchiometrischem Verhältnis (1.0 Äq. DMS pro Hydroxylgruppe) sind primäre und sekundäre Methoxygruppen in einem ähnlichen Konzentrationsbereich mit einem DM von 74 % in $hbPG-OH_x/OMe_y$ vorhanden. Der über ^{13}C -NMR ermittelte Verzweigungsgrad ($DB \approx 0.57$) und der zahlenmittlere Polymerisationsgrad ($DP_n \approx 39$) bestätigen die beabsichtigte hyperverzweigte Architektur des Polymerrückgrats, welche zugleich auch für die synthetisierten $hbPG-OH_x/OMe_y$ -Makromoleküle angenommen werden kann.

4.3.3 Auswirkung des Methylierungsgrades auf das Molekulargewicht

Die Auswirkungen des Methylierungsprozesses auf die strukturelle Integrität wurden mittels Größenausschlusschromatographie (SEC, engl. *size exclusion chromatography*) untersucht [24]. Alle Polymerproben weisen eine monomodale Molekulargewichtsverteilung und moderate Polydispersitäten (M_w/M_n) zwischen 1.28 und 1.52 auf (Tabelle 4-2). Dies deutet auf eine zersetzungsfreie und konsistente Modifikation der Makromoleküle hin. Da alle $hbPG-OH_x/OMe_y$ aus derselben Charge von unmodifiziertem $hbPG$ stammen, sollten die Molekulargewichte mit zunehmendem DM aufgrund der Einführung von Methylgruppen

ansteigen. Die mit SEC erhaltenen Molekulargewichte variieren jedoch und werden bei höherem DM sogar kleiner. Darüber hinaus waren die erhaltenen Molekulargewichte der Polymerproben im Vergleich zu den theoretisch berechneten Molekulargewichten deutlich geringer (Tabelle 4-2). Die Ergebnisse sind jedoch mit Vorbehalt zu betrachten, da die Kalibrierung mit linearen PEG-Standards durchgeführt wurde, die im Vergleich zu den *hbPG-OH_x/OMe_y*-Strukturen einen anderen hydrodynamischen Radius aufweisen. Wasserstoffbrücken beeinflussen sowohl die Polymer-Lösungsmittel- als auch die Polymer-Polymer-Wechselwirkungen, die wiederum das hydrodynamische Volumen und damit die Retentionszeit in der Säule beeinflussen.[139]

4.3.4 Thermisches und rheologisches Verhalten

Die Abhängigkeit der mittels DSC bestimmten Glasübergangstemperatur (T_g) vom DM ist in Abbildung 4-4b dargestellt. Die Werte für alle synthetisierten Proben sind in Tabelle 4-2 aufgeführt. Die T_g nimmt mit zunehmendem DM von 19 °C bis 70 °C kontinuierlich ab. Die Schwächung assoziativer intra- oder intermolekularer Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen mit abnehmendem Hydroxylgruppengehalt ermöglicht Kettensegmentbewegungen mit einem geringen Energieaufwand. Dementsprechend hat die durch FTIR bestätigte DM-abhängige Abschwächung der Wasserstoffbrückenbindungen eine Senkung der T_g zur Folge. Des Weiteren deuten die DSC-Daten auf einen amorphen Charakter sowie eine einheitliche Modifikation hin, da in jedem Thermogramm nur eine T_g festgestellt wurde, was mit den Ergebnissen der NMR- und SEC-Untersuchungen übereinstimmt.

Rheologische Messungen zeigen [24], dass die gemessenen Viskositäten aller Polymerproben unabhängig von der angewandten Scherrate sind, was dem charakteristischen Merkmal newtonscher Flüssigkeiten entspricht [178]. Mit zunehmendem DM wird eine exponentielle Abnahme der Viskosität beobachtet. Gleichwohl lässt sich dieser Sachverhalt durch die DM-abhängige Schwächung der intra- oder intermolekularen Wechselwirkungen erklären. Während in diesen Verbindungen assoziative Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen eine temporäre Netzwerkbildung bewirken, wird der Einfluss von Verschlaufungen aufgrund der hyperverzweigten Architektur und der geringen Molekulargewichte als unerheblich angesehen [140].

4.4 Publikation 2

4.4.1 Maßgeschneiderter Methylierungs- und Methacrylierungsgrad

Die Synthese der partiell methylierten und methacrylierten hyperverzweigten Polyglycerole (*hbPG*-MA_x/OMe_y) **3a**, **3b** und **3c** erfolgte ausgehend vom unmodifizierten *hbPG* **1** über *hbPG*-OH_x/-OMe_y-Präkursor **2a**, **2b**, **2c** und über einen anschließenden Methacrylierungsschritt in der in Abbildung 4-1 dargestellten Reihenfolge.

Für alle partiellen Methylierungsreaktionen wurde unter Phasentransferbedingungen als Ausgangspolymer *hbPG* **1** gemäß der zuvor veröffentlichten Methode [24] verwendet. Dem *hbPG* wurden definierte Mengen des Alkylierungsmittels DMS zugesetzt (1.0, 1.2 und 1.4 Äq. DMS relativ zu den Hydroxylgruppen in *hbPG*), um *hbPG*-OH_x/-OMe_y mit zunehmendem Methylierungsgrad (DM) zu erhalten. Schließlich wurden drei *hbPG*-OH_x/-OMe_y-Präkursor mit einem gewünschten DM von 74 % (**2a**), 87 % (**2b**) und 95 % (**2c**) isoliert. In einzelnen Reaktionsansätzen wurden über die variierten *hbPG*-OH_x/-OMe_y Ansätze **2a**, **2b**, **2c** und abgestimmten Mengen Methacrylsäureanhydrid (MAAH) die *hbPG*-MA_x/-OMe_y-Prepolymere **3a**, **3b** und **3c** synthetisiert. Je nach Hydroxylgehalt des Polyolvorläufers wurde im Gegensatz zu dem üblicherweise verwendeten Methacryloylchlorid [159–163] oder dem weniger reaktiven Glycidylmethacrylat [142–146] das Anhydrid im Überschuss verwendet.

Die Kombination von Anhydrid, Triethylamin (TEA) und 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) in katalytischen Mengen war notwendig, um eine quantitative Veresterung der verbleibenden primären und sekundären Hydroxylgruppen zu erreichen. Nach vollständiger Umsetzung aller Hydroxylgruppen konnte das reaktive Prepolymer durch Flüssig-Flüssig-Extraktion und anschließender Fällung mit *n*-Pentan leicht aufgereinigt werden. Zusätzlich wurde ein Inhibitorgemisch aus 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT) und 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxyl (TEMPOL) zugesetzt, um eine spontane Polymerisation der reaktiven Prepolymere auch unter sauerstofffreier Atmosphäre zu verhindern. Die Kombination dieser zwei chemischen Verbindungen führte zu einem synergistischen Inhibitionseffekt [179,180]. Schließlich wurden die zähflüssigen Prepolymere schonend unter Luftstrom getrocknet, um *hbPG*-MA_x/-OMe_y-Produkte **3a**, **3b** und **3c** mit unterschiedlichen Methacrylatsubstitutionsgraden (DS) zu erhalten. Das individuelle Verhältnis (in mol-%) der OH/OMe-Gruppen sowie der MA/OMe-Gruppen ist in den tiefgestellten Zahlen in der Polymerbeschreibung angegeben (Tabelle 4-3). Die photochemische Polymerisation der reaktiven *hbPG*-MA_x/-OMe_y-Spezies **3a**, **3b** und **3c** im *Bulk* wurde durch die Zugabe eines Photoinitiators 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon (DMPA) und UV-Licht erreicht.

Die erhaltenen Proben werden als **poly-3a**, **-3b** und **-3c** bezeichnet. Die gewonnenen Versuchsergebnisse sind in Tabelle 4-3 zusammengefasst. Ferner wurden in *Publikation 2* die gewonnenen Ergebnisse von atomistischen Simulationen begleitet, die die räumlichen Strukturen der vernetzten Makromoleküle visualisierten und T_g -Vorhersagen zuließen [25]. Die Simulationsrechnungen unterstützen die experimentellen Beobachtungen.

Tabelle 4-3. Derivatisierte und polymerisierte *hbPG*-basierte Polymere mit individuellem Methylierungsgrad (DM), Methacrylatsubstitutionsgrad (DS), theoretischem Molekulargewicht, Glasübergangstemperatur (T_g), Vernetzungsenthalpie, Speichermodul (E') und Gelgehalt.

Nr.	Name ^a	DM ^a / %	DS ^a / %	M_n (theo.) ^b / g/mol	T_g ^c / °C	T_g ^d / °C	Enthalpie ^e / J/g	E' ^d / MPa	Gelgehalt ^f / %
1	<i>hbPG</i> -OH _{1.00}	0	-	3097	-19	-	-	-	-
2a	<i>hbPG</i> -OH _{0.26} /OMe _{0.74}	74	-	3544	-58	-	-	-	-
2b	<i>hbPG</i> -OH _{0.13} /OMe _{0.87}	87	-	3622	-65	-	-	-	-
2c	<i>hbPG</i> -OH _{0.05} /OMe _{0.95}	95	-	3670	-69	-	-	-	-
3a	<i>hbPG</i> -MA _{0.26} /OMe _{0.74}	74	26	4305	-57	-	135	-	-
3b	<i>hbPG</i> -MA _{0.13} /OMe _{0.87}	87	13	4003	-64	-	72	-	-
3c	<i>hbPG</i> -MA _{0.05} /OMe _{0.95}	95	5	3817	-68	-	29	-	-
poly-3a	<i>poly-hbPG</i> -MA _{0.26} /OMe _{0.74}	-	-	-	-54*	-44	-	179±28	99
poly-3b	<i>poly-hbPG</i> -MA _{0.13} /OMe _{0.87}	-	-	-	-59	-52	-	21±5	87
poly-3c	<i>poly-hbPG</i> -MA _{0.05} /OMe _{0.95}	-	-	-	-62	-57	-	1.0±0.3	79

^aMittels ¹H-NMR bestimmte Zusammensetzung durch Integration von OH-Gruppen oder CH₃ aus Methacrylatgruppen im Vergleich zur CH₃-Gruppe der TMP-Kerneinheit; ^bTheoretische Molekulargewichte wurden auf der Grundlage eines Initiator/Monomer-Verhältnisses von 1:40 berechnet; ^c T_g charakterisiert durch DSC (* T_g der Probe **poly-3c** wurde durch lineare Korrelation bestimmt); ^d T_g charakterisiert durch DMA, bestimmt als Maximum der Verlustmodul-Temperaturkurven; ^e E' wurde bei 25 °C bestimmt. Die Standardabweichung wurde aus drei Messungen berechnet; ^fVernetzungsenthalpien wurden mittels DSC unter Verwendung von AIBN als thermischem Initiator bestimmt; ^fDer Gelgehalt wurde durch Soxhlet-Extraktion bestimmt. Angegeben ist der Durchschnittswert von drei Extraktionen pro Probe.

4.4.2 Strukturelle Charakterisierung

Abbildung 4-5a zeigt die ¹H-NMR-Spektren von **3a**, **3b** und **3c**. Der Grad der Funktionalisierung (Methylierung und Methacrylierung) wurde aus den ¹H-NMR-Spektren berechnet, indem das Signalintegral der Hydroxylgruppen oder der Methylgruppen des Methacrylats mit dem Integral der CH₃-Gruppe des Kernmoleküls korreliert wurde. Auf der Grundlage des CH₃-Signals der TMP-Kerneinheit ($\delta_H = 0.70$ bis 0.90 ppm) wurden alle ¹H-NMR-Spektren normiert. Die in *Publikation 1* beschriebene Korrelation zwischen verschiedenen DMS-Äquivalenten (1.0, 1.2 und 1.4 Äq.) und dem resultierenden DM wurde durch das *Upscaling* des Methylierungsprozesses für die Präkursorspezies **2a**, **2b** und **2c** im Wesentlichen nicht beeinträchtigt [24]. Methacrylatgruppen werden durch die Protonen-

signale bei $\delta_{\text{H}} = 1.85$ ppm bestätigt, was der CH_3 -Gruppe entspricht sowie durch die Signalaufspaltung bei $\delta_{\text{H}} = 5.66$ und 6.01 ppm, die der Alken- CH_2 -Gruppe zugeordnet wird [142,144–146]. Die Einbringung der Methacrylatgruppen, die über einen Ester mit dem verzweigten Polymerrückgrat verbunden sind, werden durch die verschobenen und getrennten CH- und CH_2 -Protonensignale ausgehend vom Polymerrückgrat und durch $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplungen im HMBC-Experiment bestätigt [25].

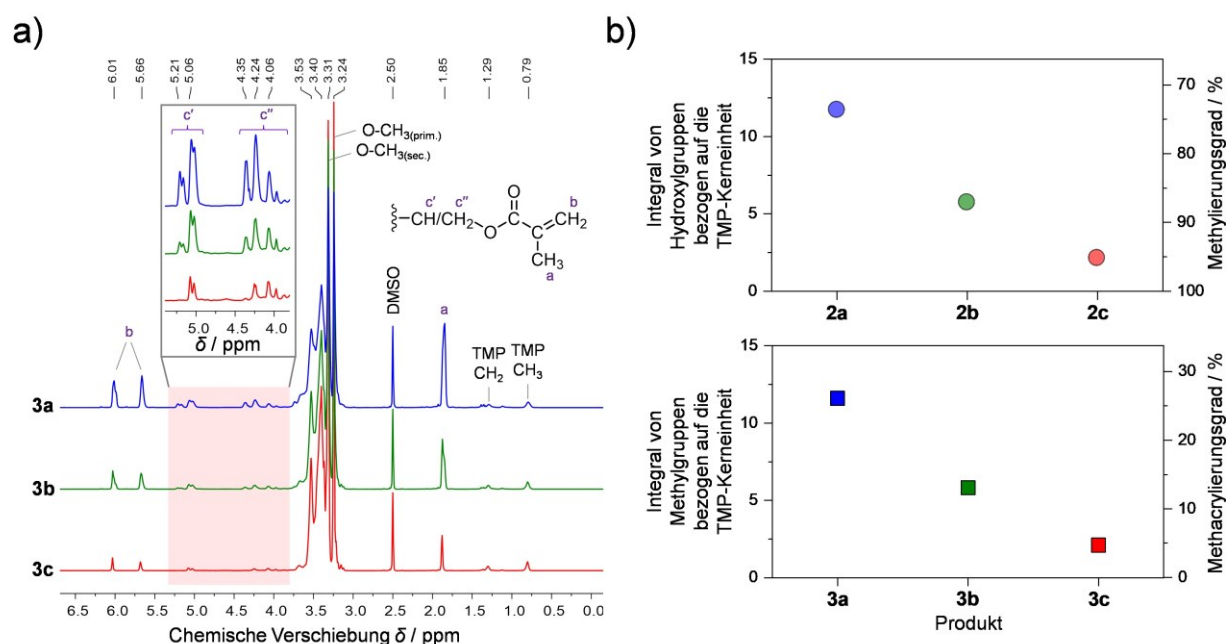


Abbildung 4-5. a) $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $\text{hbPG-MA}_x/\text{OMe}_\gamma$ -Prepolymeren **3a**, **3b** und **3c** ($\text{DMSO-}d_6$, 600 MHz, 298 K). b) Signalintegrale von Hydroxylgruppen in Bezug auf die TMP-Kerneinheit und der zugeschriebene Methylierungsgrad für die Präkursor **2a**, **2b** und **2c** (oben). Signalintegrale von Methylgruppen, die von Methacrylatgruppen stammen, in Bezug auf die TMP-Kerneinheit und den zugeordneten Methacrylierungsgrad für die Prepolymere **3a**, **3b** und **3c** (unten).

Weiterhin stützen die $^1\text{H-NMR}$ -Experimente die Abwesenheit von Hydroxylprotonen. Aus Abbildung 4-5b ist ersichtlich, dass der Anteil der Methacrylatgruppen in den Makromolekülen **3a**, **3b** und **3c** in direktem Zusammenhang mit dem DM der Präkursor **2a**, **2b** und **2c** steht. Die Integralwerte der OH-Gruppen ausgehend von **2a**, **2b** und **2c** zeigen im Vergleich zu den Integralwerten der CH_3 -Gruppen aus dem Methacrylat der Derivatprodukte **3a**, **3b** und **3c** eine hohe und genaue Übereinstimmung, was auf eine gute Reaktionskontrolle hinweist.

Die FTIR-Spektren der Prepolymere **3a**, **3b** und **3c** (Abbildung 4-6a) unterstreichen das Fehlen der OH-Bande aufgrund der vollständigen Veresterung von Hydroxylgruppen. Charakteristische Banden, die von den Methacrylatgruppen ausgehen, sind bei $\nu = 1718 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 1635 \text{ cm}^{-1}$ vorzufinden.

Eine Abnahme des DM der Präkursoren **2a**, **2b** und **2c** zeigt nach der Veresterung eine proportionale Zunahme der Signalintensitäten der Methacrylatgruppen in den Folgeprodukten **3a**, **3b** und **3c** aufgrund der Umsetzung zugänglicher Hydroxylgruppen.

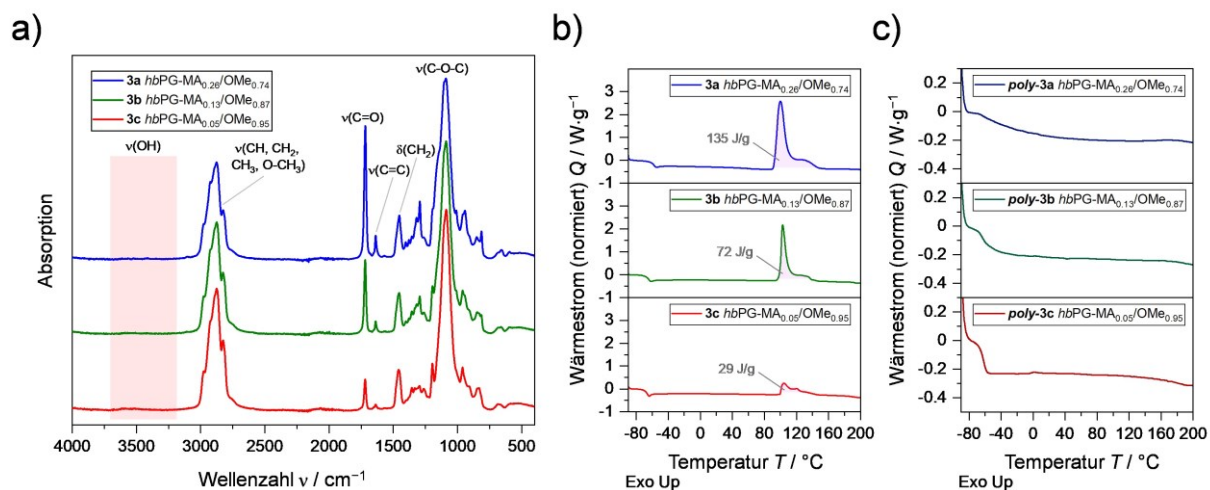


Abbildung 4-6. a) FTIR-Spektren der vollständig methacrylierten Prepolymere **3a**, **3b** und **3c** nach der Veresterung. b) DSC-Thermogramme der *hbPG-MA_x/OMe_y*-Prepolymere **3a**, **3b** und **3c** mit verschiedenen Methylierungs- und Methacrylierungsgraden unter Verwendung von AIBN (1.0 Gew.-%) als thermischen Initiator (erster Durchlauf). c) DSC-Thermogramme der *poly-hbPG-MA_x/OMe_y*-Polymere *poly-3a*, *poly-3b* und *poly-3c* nach UV-Polymerisation mit DMPA (1.0 Gew.-%) als Photoinitiator (erster Durchlauf).

Analysen mittels Raman-Spektroskopie [25], deuten darauf hin, dass in *poly-3a* aufgrund der hohen Netzwerkdichte und sterischer Effekte nicht alle Methacrylatgruppen vollständig umgesetzt wurden. Abhängig von der Netzwerkdichte halten polymerisierte Proben von *poly-3a*, *poly-3b* und *poly-3c* in Dichlormethan (DCM) dem Quelldruck nicht stand und zerfallen in kleine Stücke. Bei Proben mit einer höheren Netzwerkdichte wurde der Verlust der strukturellen Integrität verzögert. Die Soxhlet-Extraktion ergab einen Gelgehalt von 99 % für die *poly-3a*-Probe, 87 % für die *poly-3b*-Probe und 79 % für die *poly-3c*-Probe. Der niedrigste Gelgehalt im Fall von *poly-3c* ist das Ergebnis der Kombination aus geringer Vernetzungsdichte, niedrigem DS und vollständiger Methylierung der Vorläufermakromoleküle.

4.4.3 Thermische Analyse

In Abhängigkeit vom DS zeigen die Prepolymere **3a**, **3b** und **3c** eine leicht angehobene T_g im Vergleich zu ihren Präkursoren **2a**, **2b** und **2c** (Tabelle 4-3). Wurde den Prepolymeren **3a**, **3b** und **3c** ein thermischer Initiator (AIBN) zugesetzt, ist in den Thermogrammen im ersten Durchgang ein exothermer Peak zu beobachten (Abbildung 4-6b), der auf der Polymerisation

beruht. Aus dem Vergleich von experimentell ermittelten und theoretisch berechneten Vernetzungsenthalpien, die sich aus der Polymerisation von Methacrylat-Doppelbindungen ergeben, kann für alle drei Prepolymerspezies auf einen hohen Umsatz der Methacrylatgruppen geschlossen werden. Die DSC-Thermogramme der Polymere **poly-3a**, **-3b** und **-3c** nach UV-Polymerisation sind in Abbildung 4-6c dargestellt. Die T_g der polymerisierten Spezies **poly-3a**, **-3b** und **-3c** verschiebt sich nach der UV-Polymerisation aufgrund der Vernetzung und der Veränderung der makromolekularen Struktur zu höheren Temperaturen. Eine zunehmende Vernetzungsdichte führt zur Bildung sperriger, unflexibler Polymerketten mit verminderter Beweglichkeit und geringerem freien Volumen, was zu einem Anstieg der T_g führt.

4.4.4 Mechanische Eigenschaften

Die methacrylierten Prepolymere **3a**, **3b** und **3c** wurden mittels photoinitiiertes Polymerisation im *Bulk* vernetzt. Je höher der DS der Prepolymere, desto höher war die Vernetzungsdichte nach der Polymerisation, was mit einem Anstieg der Steifigkeit der resultierenden **poly-3a**, **-3b** und **-3c**-Proben einherging. Da sich der Abstand zwischen den Vernetzungsgruppen nach der Umsetzung der Doppelbindung in eine kovalente Einfachbindung verringert [170], wiesen Proben mit einem hohen DS eine ausgeprägtere Volumenschrumpfung auf. Demnach führt eine hohe Funktionalität in Verbindung mit einem niedrigen Molekulargewicht und geringen sterischen Anforderungen zu einer Zunahme der Volumenschrumpfung [170]. Der Zusammenhang zwischen dem Speichermodul (E') sowie der T_g in Bezug auf den Methacrylierungsgrad der **3a**, **-3b** und **-3c**-Proben wird in Abbildung 4-7a gezeigt. Die T_g -Werte wurden jeweils aus dem Maximum der Verlustmodul-Temperaturkurven ermittelt (Tabelle 4-3). Abbildung 4-7a impliziert, dass Prepolymere mit einem höheren DS nach der Aushärtung eine höhere Vernetzungsdichte und folglich ein größeres E' aufweisen. Bei **poly-3c**-Proben mit dem niedrigsten DS wurde beobachtet, dass das Verlustmodul (E'') bei angewandter oszillierender Kraft, Amplitude und Frequenz in einem Temperaturbereich von -52 °C bis -35 °C das E' übersteigt (Abbildung 4-7b). Der Dämpfungs- oder Verlustfaktor ($\tan \delta$) erreichte einen übergedämpften Maximalwert von 1.6. Dies deutet auf eine Dominanz des ideal-viskosen gegenüber dem viskoelastischen Verhalten hin ($E'' > E'$; $\tan \delta > 1$), was auf die segmentale Kettenbewegung zurückzuführen ist.

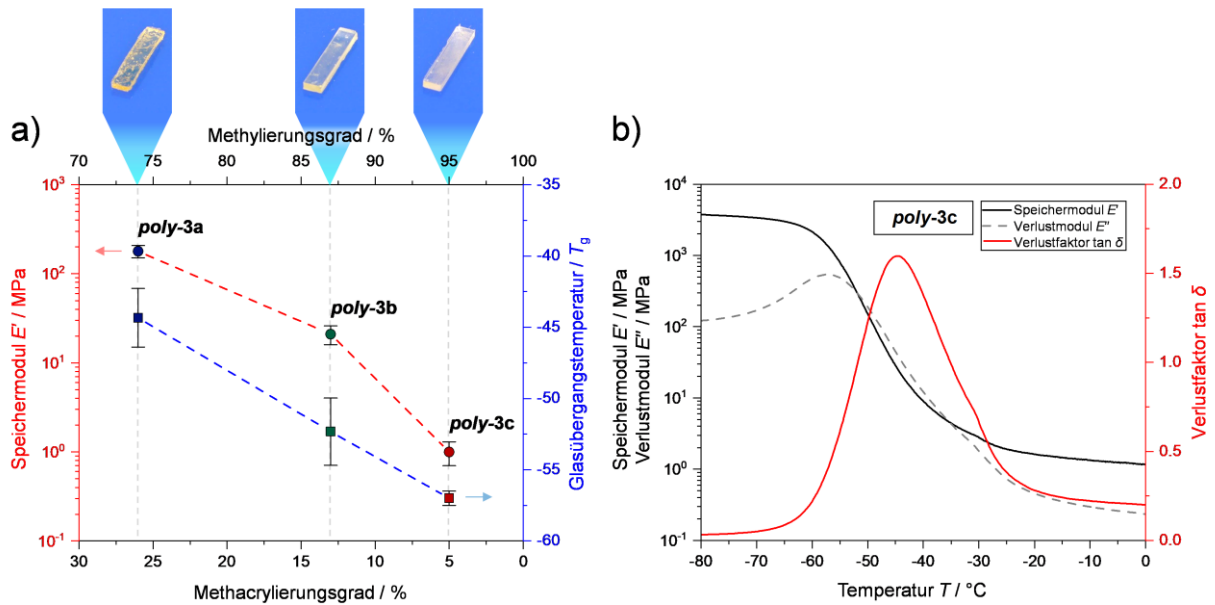


Abbildung 4-7. a) Ermitteltes Speichermodul (E') in Abhängigkeit vom Methacrylierungsgrad bei 25 °C (rote Linie) sowie ermittelte T_g in Abhängigkeit vom Methacrylierungsgrad (blaue Linie) für die Produkte *poly-3a*, *-3b* und *-3c*. Die T_g -Werte wurden aus dem Maximum der Verlustmodul-Temperatur-Kurven ermittelt. Entsprechende Bilder von den DMA-Prüfkörpern sind zugeordnet über dem Graph dargestellt. Die Standardabweichung wurde aus drei Messungen berechnet. b) Ausschnitt aus einer DMA-Messung (*poly-3c*) mit angezeigtem Verlustfaktor ($\tan \delta$).

In der vorhergehenden *Publikation 1* konnte anhand von rheologischen Messungen gezeigt werden, dass sich die nicht vernetzten Vorläuferpolymere *hbPG-OH_x/OMe_y* gemäß einer Newtonschen Flüssigkeit verhalten [24]. Da zugleich die strukturelle Integrität und Ordnung durch die weitmaschige dreidimensionale intermolekulare Methacrylatverknüpfung gegeben ist, sind die Eigenschaften von Feststoffen und Flüssigkeiten in *poly-hbPG-MA_x/OMe_y*-Produkten mit sehr niedrigem DS kombiniert.

4.5 Publikation 3

4.5.1 Herstellung von SPEs

Mit der Intention, einen Feststoff-Polymerelektrolyt (SPE, engl. *solid polymer electrolyte*) in einem lösungsmittelfreien Ansatz zu bilden, wurden die zugrunde liegenden *hbPG*-basierten Prepolymere für die Verwendung in einer Lithium-Metall-Batterie (LMB) zielgerichtet angepasst. Um die segmentale Bewegung der Polymerketten zu erhöhen, wurde in *Publikation 1* (siehe Kapitel 4.3) ein Ansatz zur partiellen Methylierung der *hbPG*-Endgruppen beschrieben [24]. Zudem wird durch die Verkappung der Hydroxylgruppen die Kompatibilität mit Lithiummetall verbessert [18]. Fortführend wurden in *Publikation 2* (siehe Kapitel 4.4) polymerisierbare Methacrylatgruppen in die makromolekulare Struktur eingebaut, um eine beständige mechanische Stabilität zu gewährleisten [25]. Der Vernetzungsgrad wurde über den Anteil der Vernetzerguppen innerhalb des Makromoleküls maßgeschneidert. Das vollständig methylierte *hbPG*-Polymer (*hbPG*-OH_{0.02}/OMe_{0.98}; Nr. 9) **3d** aus *Publikation 1* und die drei verschiedenen vernetzbaren, partiell methylierten und methacrylierten *hbPG*-Prepolymere (*hbPG*-MA_{0.26}/OMe_{0.74}) **3a**, (*hbPG*-MA_{0.13}/OMe_{0.87}) **3b** und (*hbPG*-MA_{0.05}/OMe_{0.95}) **3c** aus der *Publikation 2* mit unterschiedlichen DS wurden in *Publikation 3* ohne weitere Änderungen als Polyerelektrolytmatrix verwendet und untersucht. Entsprechend wurden separat die Polymerspezies **3a**, **3b**, **3c** und **3d** mit Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)amid (LiTFSI) zu einer homogenen Lösung vermischt (Li:O = 1:20). Ferner wurde den Prepolymer-Salzlösungen ein Photoinitiator (DMPA) zugesetzt.

Die angesetzten Präkursorelektrolytlösungen **3a+LiTFSI**, **3b+LiTFSI** und **3c+LiTFSI** wurden schließlich auf die verschiedenen Elektrodenoberflächen aufgetragen und unter UV-Bestrahlung unter Nutzung einer Peel^{PLAS}[®]-Trennfolie polymerisiert, um einen effizienten Grenzflächenkontakt zwischen SPE und Kathodenmaterial zu erreichen. Die Trennfolie wurde benötigt, um eine glatte und einheitliche SPE-Oberfläche zu schaffen. Im Falle der SPE-Filme war kein zusätzlicher Separator für den Zellbau erforderlich. Die flüssige Elektrolytlösung **3d+LiTFSI** ohne implementierte Methacrylatgruppen, diente als Referenz für die Leitfähigkeitsmessungen und wurde in Kombination mit einem Glasfaserseparator verwendet.

Tabelle 4-4. Modifizierte *hbPG*-basierte Polymerelektrolyte mit individuellem Methylierungsgrad (DM), Methacrylatsubstitutionsgrad (DS), Glasübergangstemperatur (T_g), Speichermodul (E'), Ionenleitfähigkeit und Überföhrungszahl (t_{Li^+}).

Nr.	Name ^a	DM ^a	DS ^a	$T_{g,DSC}$ ^b	$T_{g,DMA}$ ^c	E' ^d	Ionische Leitfähigkeit ^e		t_{Li^+} ^e
		/ %	/ %	/ °C	/ °C	/ MPa	/ S·cm ⁻¹ (30 °C)	/ S·cm ⁻¹ (60 °C)	
poly-3a+LiTFSI	<i>poly-hbPG-MA</i> _{0,26} / <i>OMe</i> _{0,74} +LiTFSI	74	26	-18	-7	152±28	3.2·10 ⁻⁹	9.1·10 ⁻⁸	0.19
poly-3b+LiTFSI	<i>poly-hbPG-MA</i> _{0,13} / <i>OMe</i> _{0,87} +LiTFSI	87	13	-28	-19	22±4	2.7·10 ⁻⁷	3.5·10 ⁻⁶	0.08
poly-3c+LiTFSI	<i>poly-hbPG-MA</i> _{0,05} / <i>OMe</i> _{0,95} +LiTFSI	95	5	-39	-25	1.6±0.4	2.1·10 ⁻⁶	2.0·10 ⁻⁵	0.07
3d+LiTFSI	<i>hbPG-OH</i> _{0,02} / <i>OMe</i> _{0,98} +LiTFSI	98	0	-45	-	-	1.5·10 ⁻⁵	1.3·10 ⁻⁴	-

^a Zusammensetzung bestimmt mittels ¹H-NMR durch Integration von OH-Gruppen oder CH₃ aus Methacrylatgruppen im Vergleich zur CH₃-Gruppe der TMP-Kerneinheit [24,25]; ^b T_g charakterisiert durch DSC; ^c T_g charakterisiert durch DMA, bestimmt als Maximum der Verlustmodul-Temperatur-Kurven; ^d E' wurde bei 25 °C bestimmt. Die Standardabweichung wurde aus drei Messungen berechnet; ^e Durchschnittswert wurde aus drei Messungen berechnet.

4.5.2 Strukturelle und thermische Analyse der SPEs

Nach der UV-Polymerisation der Präkursorelektrolytlösungen ist in den FTIR-Spektren [26] der **poly-3a+LiTFSI**-, **-3b+LiTFSI**- und **-3c+LiTFSI**-Proben eine leichte Abnahme der C=C-Bande und eine geringfügige Verschiebung der C=O-Bande zu beobachten, was darauf hinweist, dass Methacrylatgruppen umgesetzt wurden. Details zur molekularen Struktur, Vernetzung und der daraus resultierenden Bildung eines dreidimensionalen Netzwerks von *poly-hbPG-MA_x/OMe_y* wurden bereits in den *Publikationen 1* und *2* diskutiert [24,25]. Darüber hinaus legen die FTIR-Spektren nahe, dass es praktisch keine Wechselwirkung zwischen Lithiumionen und den C=O-Carbonylgruppen gibt, LiTFSI jedoch stark mit den Etherseitenketten des *hbPG*-Rückgrats interagiert. In Gegenwart von hygroskopischem LiTFSI nahmen die Proben außerhalb der Glovebox rasch Feuchtigkeit aus der Luft auf, was sich in einer Zunahme der OH-Bande im Laufe der Zeit widerspiegelte.

XRD-Experimente [26] bestätigen die Amorphität der vernetzten SPE **poly-3c+LiTFSI**. Die Thermogramme weisen ebenfalls auf einen amorphen Charakter hin und zeigen eine monotone Abnahme der T_g mit zunehmendem DM (Abbildung 4-8a). Wie die DSC offenbart erhöht die Zugabe von Lithiumleitsalz (Li:O = 1:20) die T_g der jeweiligen Präkursorelektrolytlösungen **3a+LiTFSI**, **3b+LiTFSI**, **3c+LiTFSI** bzw. Polymerelektrolytlösung **3d+LiTFSI** deutlich (Tabelle 4-4; Abbildung 4-8a). Im Vergleich zu den Polymeren ohne Salzzusatz wurde bei den Elektrolyten ein T_g -Anstieg zwischen 22 °C und 25 °C beobachtet.

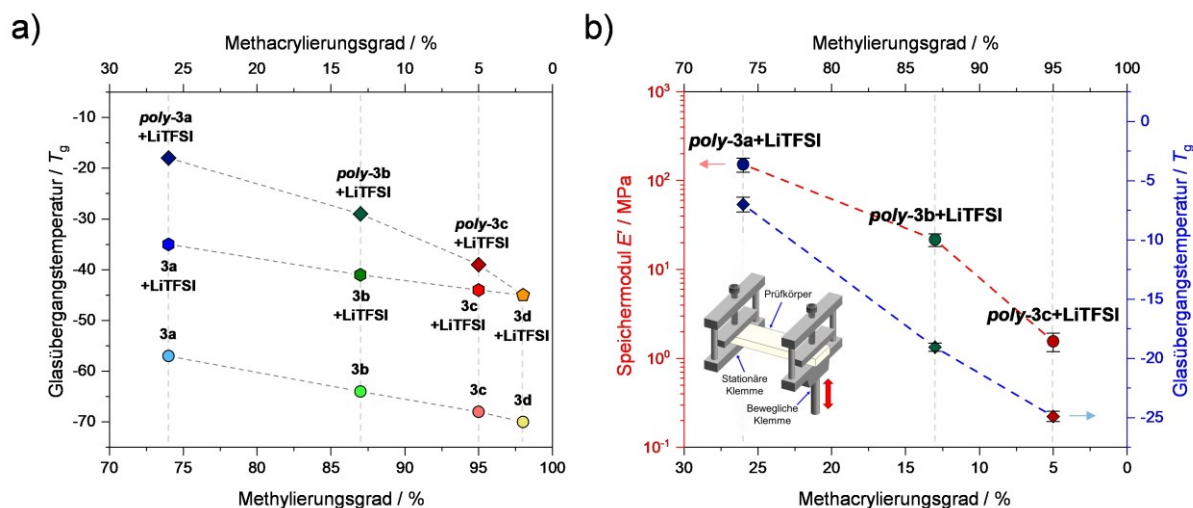


Abbildung 4-8. a) Glasübergangstemperatur (T_g) der Polymerespezies in Abhängigkeit vom Methylierungs- bzw. Methacrylierungsgrad vor und nach UV-Härtung sowie Lithiumsalzzugabe [24,25]. b) Ermitteltes Speichermodul (E') bei 25 °C (rote Linie) sowie ermittelte T_g (blaue Linie), jeweils in Abhängigkeit vom Methacrylatsubstitutionsgrad für die Produkte *poly-3a+LiTFSI*, *-3b+LiTFSI* und *-3c+LiTFSI*. Die T_g -Werte wurden als das Maximum der Verlustmodul-Temperatur-Kurven ermittelt. Die Standardabweichung wurde aus drei Messungen berechnet. Das eingefügte Bild zeigt schematisch den experimentellen Messaufbau.

Dieses konzentrationsabhängige Phänomen lässt sich dadurch erklären, dass koordinierte Lithiumionen als nicht-kovalente Vernetzer wirken, indem sie mit zwei oder mehr Polyetherketten einen Komplex bilden [6,13,46–49]. Die Mobilität der Polymerketten-segmente wird entsprechend reduziert. Nach der Photopolymerisation verschiebt sich die T_g der jeweiligen SPE-Spezies *poly-3a+LiTFSI*, *-3b+LiTFSI* und *-3c+LiTFSI* zu höheren Temperaturen. Die Vernetzung und die Veränderung der makromolekularen Struktur führt zur Bildung sperriger, unflexibler Polymerketten, die mit einer Abnahme der Kettenbeweglichkeit und des freien Volumens einhergehen, was zu einem weiteren Anstieg der T_g führt [25,96,181,182]. Von den drei untersuchten SPEs weist *poly-3c+LiTFSI* die geringste Vernetzungsdichte und damit die niedrigste T_g (–39 °C) auf.

4.5.3 Mechanische Eigenschaften

Mit dem Ziel, eine mechanisch stabile Trennschicht zu schaffen, die Volumenänderungen widersteht und das Wachstum von Lithiumdendriten während repetitiver Zyklusprozesse verhindern soll, wurden die mechanischen Eigenschaften der vernetzten SPEs mit DMA untersucht. Die DMA-Ergebnisse (Abbildung 4-8b) bestätigen, dass die SPE-Eigenschaften

nach der Aushärtung mit der Anzahl der Methacrylatgruppen pro Makromolekül korreliert sind. Wie in *Publikation 2* beschrieben, ist die Vernetzungsdichte nach der Polymerisation umso höher, je mehr Vernetzungsgruppen in den prepolymeren Makromolekülen vorhanden sind, was sich auch in der Steifigkeit der resultierenden Probekörper widerspiegelt [25]. Interessanterweise änderten sich die gemessenen Größen der Speichermodule der SPEs nicht wesentlich im Vergleich zu den Speichermodulen der vernetzten Polymere ohne LiTFSI [25]. Der kompensierende Effekt einer zu erwartenden Verringerung der Vernetzungsdichte durch die Zugabe eines Additivsalzes bei gleichzeitiger Komplexbildung von Polymersegmenten durch Lithiumionen im Zusammenhang mit Versteifung und T_g -Erhöhung könnte eine Erklärung sein.

Wie aus Tabelle 4-4 und Abbildung 4-8b hervorgeht, weisen SPEs mit einem höheren DS nach der Aushärtung eine höhere Vernetzungsdichte und folglich ein größeres E' auf. Gleichzeitig resultiert eine dichtere Vernetzung in einem Anstieg der T_g . Ähnlich wie in *Publikation 2* wiederzufinden, zeigen die DMA-Ergebnisse für die **poly-3c+LiTFSI**-Proben mit dem niedrigsten DS, dass E'' während der Messungen zwischen -24 °C und -13 °C E' übersteigt [26]. Diese Beobachtung deutet auf eine Dominanz der ideal-viskosen gegenüber der viskoelastischen Eigenschaft hin ($E'' > E'$; $\tan \delta > 1$), was auf ein flüssigkeitsähnliches Verhalten des festen Polymersystems hindeutet [25]. Dennoch ist **poly-3c+LiTFSI** keine Flüssigkeit, da die leicht dreidimensionale intermolekulare Methacrylatbindung für eine weitmaschige, weitreichende Ordnung sorgt. Bei erhöhten Temperaturen über 20 °C wurde in **poly-3c+LiTFSI**-Proben ein nahezu konstantes E' und ein sehr niedriges E'' beobachtet, was auf ein elastisches Verhalten hinweist ($E'' \ll E'$). Somit vereint der **poly-3c+LiTFSI**-Elektrolyt die Eigenschaften von Festkörpern und Flüssigkeiten.

4.5.4 Elektrochemische Eigenschaften

Die Arrhenius-Diagramme in Abbildung 4-9a zeigen die aus den *Bulk*-Widerständen berechneten Leitfähigkeiten für alle vier untersuchten *hbPG*-basierten Elektrolyte mit verschiedenen Methylierungs- und Methacrylierungsgraden bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Leitfähigkeit der Polymerelektrolyte nimmt mit abnehmender Vernetzungsdichte bzw. mechanischer Festigkeit zu (Abbildung 4-10). Ionenleitung findet hauptsächlich in amorphen Phasen statt und hängt mit der T_g des Polymers zusammen, da der Lithium-Ionentransport mit lokalen Strukturrelaxationen verbunden ist [6,7,13,17,49]. Daher hat der flüssige, nicht vernetzte Polymerelektrolyt **3d+LiTFSI** die höchste Leitfähigkeit im Vergleich zu den anderen SPEs. Dies geht jedoch mit einem Mangel an mechanischer Stabilität einher.

Der in dieser Arbeit gemessene Leitfähigkeitswert von $1.5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ für **3d+LiTFSI** liegt in der gleichen Größenordnung wie der des methylierten *hbPG*-basierten Elektrolytsystems von Kim *et al.* ($1.03 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$) [18]. Im Gegensatz dazu weist der Polymerelektrolyt **poly-3a+LiTFSI** aufgrund seiner höchsten Vernetzungsdichte die niedrigste Leitfähigkeit auf, während **poly-3c+LiTFSI** aufgrund seiner flexibelsten Seitenketten die höchste Leitfähigkeit von $2.1 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ($2.0 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$) erreicht (Tabelle 4-4). Die gekrümmte nichtlineare Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit im Bereich von $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $80 \text{ }^\circ\text{C}$ deutet darauf hin, dass der Leitmechanismus dem Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) Verhalten folgt [6,13].

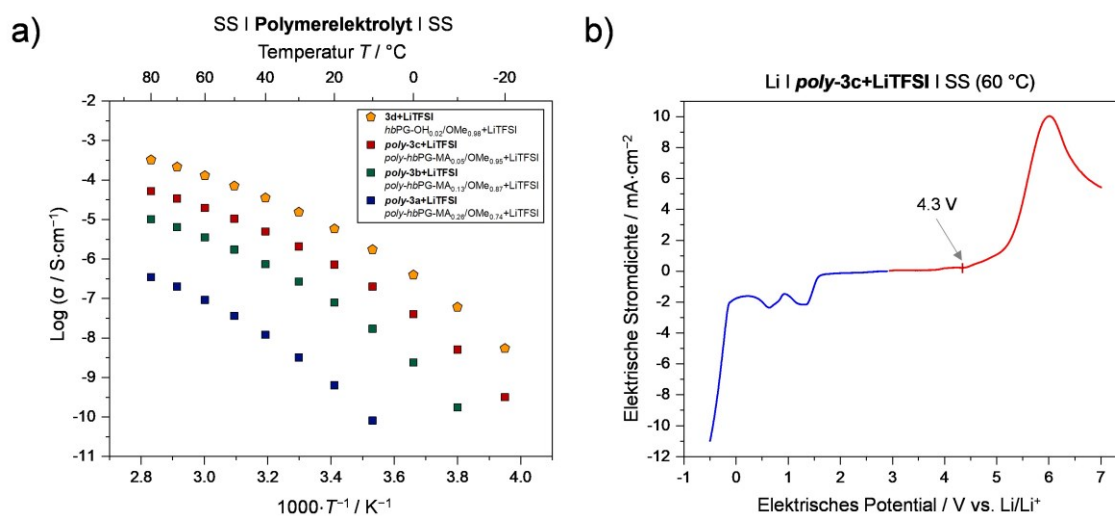


Abbildung 4-9. a) Arrhenius-Diagramme von Polymerelektrolyten auf *hbPG*-Basis mit verschiedenen Methylierungs- und Methacrylierungsgraden mit $\text{Li}:\text{O} = 1:20$. b) *Linear-Sweep*-Voltammogramm von **poly-3c+LiTFSI** bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$, gemessen mit einer Scanrate von 1 mV s^{-1} .

Die Ionenleitfähigkeit dieser Polymerelektrolyte wird also stark durch den Ionentransport in Verbindung mit der Segmentbewegung und dem freien Volumen der Polymermatrix beeinflusst. Alle untersuchten Polymerelektrolytsysteme weisen sehr ähnliche Pseudoaktivierungsenergien auf ($\sim 5 \text{ kJ mol}^{-1}$) [26]. Sowohl die lineare Beziehung als auch die Regressionswerte (R^2) aus den linearen Anpassungen weisen Werte nahe 1 auf. Dies bestätigt das VTF-Verhalten und deutet darauf hin, dass die Relaxationsprozesse thermisch aktiviert sind. Aufgrund der niedrigsten T_g und der höchsten Leitfähigkeit unter den drei untersuchten SPEs wurde der Elektrolyt **poly-3c+LiTFSI** für weitere Analysen herangezogen. Zusätzlich zur Lithium-Ionenleitfähigkeit wurde die Überführungszahl (t_{Li^+}) mittels Chronoamperometrie gemessen, um die Migrationsfähigkeit von Kationen in den Elektrolyten zu beschreiben [13,183,184]. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-4 dargestellt. Die t_{Li^+} von **poly-3a+LiTFSI** wurde mit 0.19 berechnet, während für **poly-3b+LiTFSI** und **poly-3c+LiTFSI** ähnliche t_{Li^+} -

Werte von 0.08 bzw. 0.07 erreicht wurden. Die beiden letztgenannten Werte sind im Vergleich zu PEO-Elektrolyten ($t_{\text{Li}^+} \approx 0.2$) [184] sehr niedrig, was auf eine starke Wechselwirkung von Lithiumionen mit dem verzweigten Polymergerüst hinweist. Mit zunehmender Netzwerkdicke, welche mit einem steigenden Carbonylgehalt korreliert, weisen die Polymerelektrolyte eine größere t_{Li^+} auf. Typischerweise zeigen Elektrolyte auf Polyester- und Polycarbonatbasis aufgrund der geringeren Solvationsstärke einen günstigeren Lithium-Ionen-transport auf als Elektrolyte auf Polyetherbasis [13]. Abhängig von der Menge der eingebauten Carbonylgruppen könnte der gleiche Effekt den Trend in unserem untersuchten Elektrolytsystem erklären. Mit steigendem Carbonyl- bzw. Methacrylatgehalt werden Lithiumionen weniger stark an das Polymer gebunden.

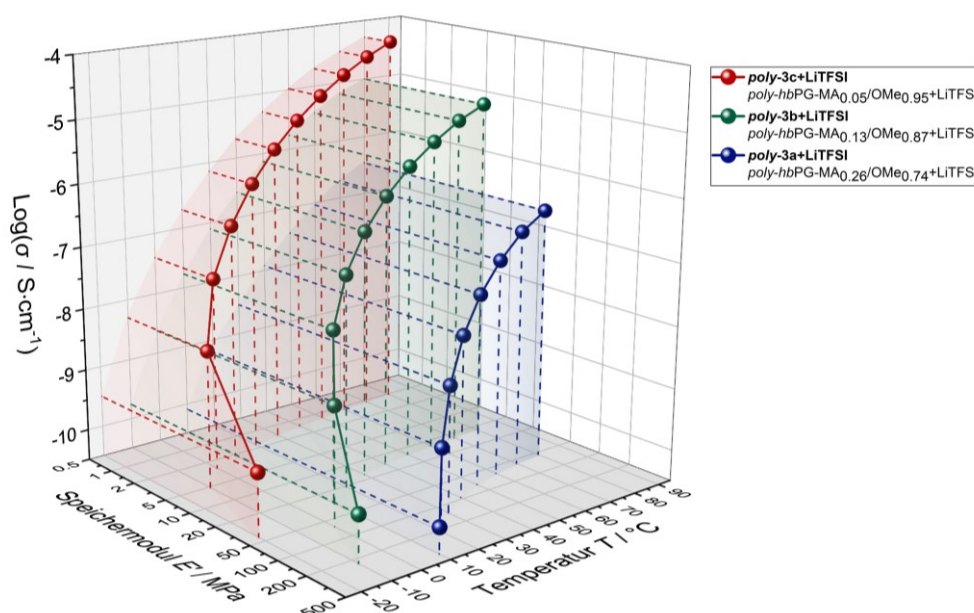


Abbildung 4-10. Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit sowie der mechanischen Festigkeit von Polymerelektrolyten auf *hbPG*-Basis ($\text{Li}:\text{O} = 1:20$) mit unterschiedlichen Methylierungs- und Methacrylierungsgraden.

Wie in Abbildung 4-9b dargestellt, wurde das elektrochemische Stabilitätsfenster von **poly-3c+LiTFSI** mittels LSV-Methode (engl. *linear sweep voltammetry*) bei 60 °C untersucht. Der negative Scan impliziert, dass sich die SPE bei etwa 1.5 V zersetzt (vs. Li/Li^+). Die charakteristischen Signale lassen sich auf die in der Literatur angenommene LiTFSI-Zersetzung zurückführen [185,186]. Während des positiven Scans zeigt das **poly-3c+LiTFSI** eine Zersetzungsspannung von 4.3 V (vs. Li/Li^+). Diese Ergebnisse sprechen dafür, dass **poly-3c+LiTFSI** ein ausreichendes elektrochemisches Fenster für den Einsatz in herkömmlichen Zellen mit Kathodenmaterialien wie Lithiumeisenphosphat (LFP) oder Lithiumnickelmangan-cobaltoxid (NMC) aufweist [4].

4.5.5 Zellperformance

Aufgrund der höchsten absoluten Werte bei der Leitfähigkeit, der niedrigsten T_g , des ausreichenden elektrochemischen Stabilitätsfensters und der mechanischen Festigkeit wurde der Elektrolyt **poly-3c+LiTFSI** für Lade- und Entladetests verwendet, um die Anwendbarkeit von *hbPG*-basierten Polymerelektrolyten in ASSB-Zellen zu bewerten. Knopfzellen wurden mit beschichteten SPE-Kathoden auf der Basis von **poly-3c+LiTFSI** und einer kleineren Lithiummetallanode hergestellt (Abbildung 4-11a), um Kurzschlüsse zu vermeiden.

Die Lade-/Entladespannungskurven bei verschiedenen C-Raten einer Li|**poly-3c+LiTFSI**|LFP-Zelle bei 60 °C, die in Abbildung 4-11b dargestellt sind, zeigen, dass es keine flachen Lade-/Entladeplateaus gibt. Normalerweise ist ein flaches Lade-/Entladeplateau bei ~3.4 V gegen Li/Li⁺ typisch für LFP [4]. Diese ungewöhnliche Kurvenform deutet auf eine hohe Polarisierung an den Grenzflächen des aktiven Materials hin, was wahrscheinlich auf den langsamen Diffusionskoeffizienten von Lithiumionen innerhalb des LFP-Kathodenmaterials und dem fehlenden Grenzflächenkontakt zurückzuführen ist [4]. Entsprechend ist die ausgeprägte Spannungshysterese das Resultat von hohen Überspannungen der Zellreaktion.

Die Zykluskapazitäten bei verschiedenen C-Raten einer Li|**poly-3c+LiTFSI**|LFP-Zelle bei 60 °C sind in Abbildung 4-11c dargestellt. Bei C/10 betrug die spezifische Kapazität der Zelle 118 mAh g⁻¹. Das entspricht ~74 % der theoretischen Kapazität von LFP (~160 mAh g⁻¹) [4]. Die Kapazitätswerte sind niedriger als die theoretische spezifische Kapazität von LFP, da die Kathodenzusammensetzung, die Herstellung sowie der Elektrodenaufbau nicht optimiert waren. Trotz der flüssigen Applikationsmethode ist anzunehmen, dass der Elektrolyt nicht tief genug in die LFP-Kathode eingedrungen ist. Somit ist die Interphase zwischen Elektrode und Elektrolyt nicht ausreichend, um einen ordnungsgemäßen Ionentransport zu gewährleisten.

Mit steigender C-Rate nimmt die spezifische Kapazität stark ab, was wahrscheinlich auf einen hohen Ladungskonzentrationsgradienten im Elektrolyten zurückzuführen ist. Nach elektrochemischer Belastung erholte sich das Kathodenmaterial nach einigen Zyklen auf ein konstantes Kapazitätsniveau. Die coulombschen Wirkungsgrade liegen nahe bei 100 %, außer beim ersten Zyklus nach dem Übergang zu einer höheren C-Rate. Die Beobachtung, dass die Coulomb-Wirkungsgrade größer als 100 % sind, wird auf die Konditionierungszeit zwischen den Lade-/Entladezyklen und die Relaxation der Leerlaufspannung (OCV, engl. *open circuit voltage*) auf einen stationären Wert zurückgeführt [187].

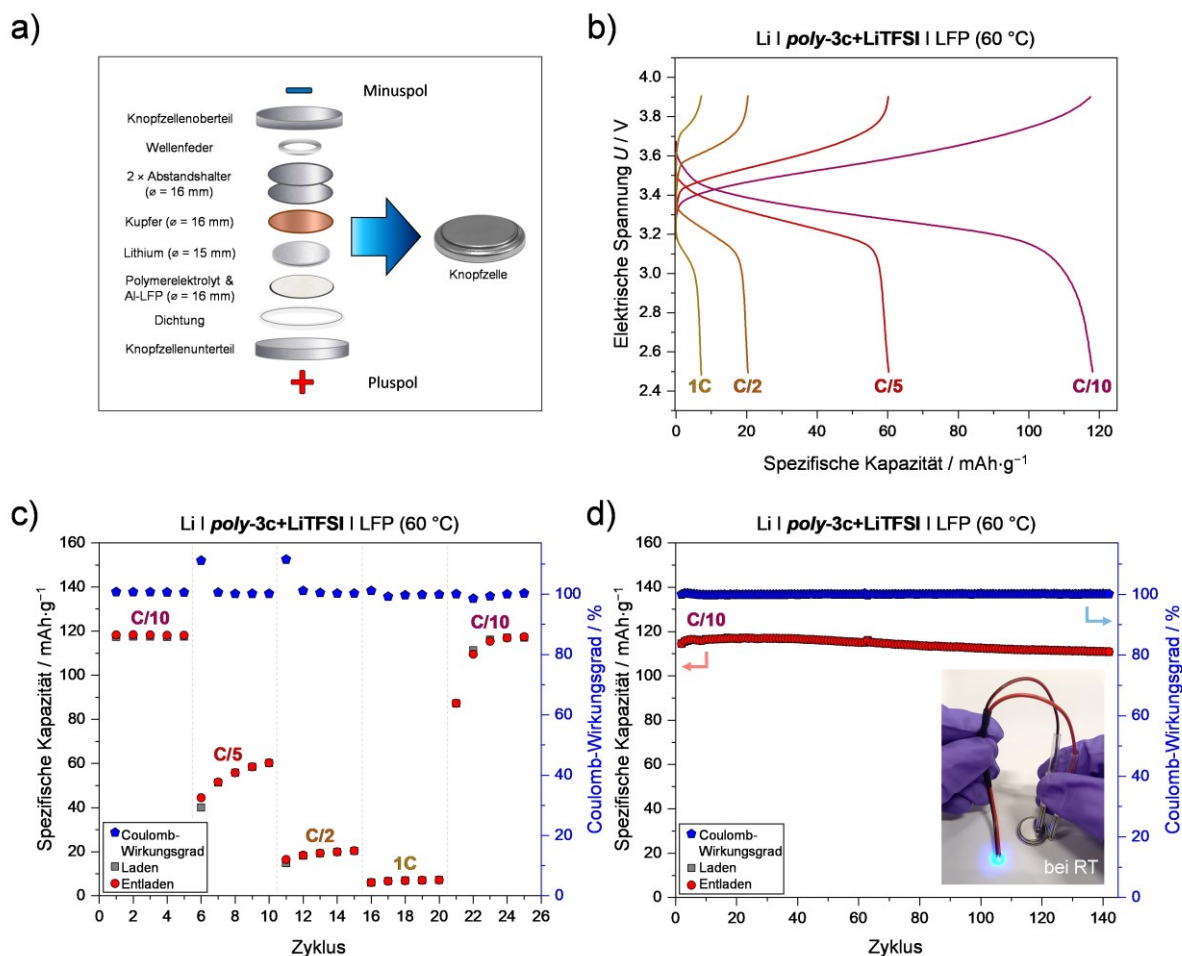


Abbildung 4-11. a) LFP-beschichtete 2032-Knopfzellenkonfiguration. b) Jeweils die fünfte Lade-/Entladespannungskurve einer Li|*poly-3c*+LiTFSI|LFP-Zelle bei verschiedenen C-Raten bei 60 °C. c) Spezifische Lade-/Entladekapazitäten und Coulomb-Wirkungsgrad einer Li|*poly-3c*+LiTFSI|LFP-Zelle bei verschiedenen C-Raten bei 60 °C. d) Spezifische Lade-/Entladekapazitäten und Coulomb-Wirkungsgrad einer Li|*poly-3c*+LiTFSI|LFP-Zelle bei konstanter C/10-Rate bei 60 °C. Das eingefügte Bild zeigt eine Funktionsüberprüfung einer geladenen Li|*poly-3c*+LiTFSI|LFP-Knopfzelle bei Raumtemperatur unter Verwendung einer Leuchtdiode (LED) als Verbraucher.

Bemerkenswerterweise wurde die spezifische Kapazität bei der Rückkehr des Lade-/Entladestroms von 1C auf C/10 nach wenigen Zyklen reversibel auf 117 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ wiederhergestellt, was darauf hindeutet, dass die auf *poly-3c*+LiTFSI basierende SPE sowohl eine gute strukturelle als auch eine gute elektrochemische Stabilität aufweisen. Wie oben angenommen, führt eine hohe C-Rate zu einem hohen Ladungskonzentrationsgradienten im Elektrolyten, so dass die Zelle vor allem im ersten Zyklus nach dem Stromwechsel relativ schnell das Abschaltpotential erreicht.

Nach einigen Zyklen mit einer niedrigen C-Rate von C/10 hat sich der Konzentrationsgradient wieder entspannt. Lade-/Entladezyklen mit Li|*poly-3c*+LiTFSI|LFP-Zelle bei 30 °C sind

möglich, allerdings mit Einschränkungen hinsichtlich der nutzbaren Kapazität, was auf die geringere Ionenleitfähigkeit der SPE zurückzuführen ist [26]. Die spezifischen Kapazitäten in Abhängigkeit von der Zyklenzahl bei konstanter C/10-Rate mit einer Li|*poly-3c*+LiTFSI|LFP-Zelle sind in Abbildung 4-11c dargestellt.

Bei erhöhter Temperatur von 60 °C zeigt die Zelle ein stabiles Zyklusverhalten mit hohen coulombschen Wirkungsgraden. Die gute Übereinstimmung zwischen Lade- und Entladekapazitäten weist darauf hin, dass keine Nebenreaktionen wie die Zersetzung des Elektrolyten stattfinden, was das stabile Zyklusverhalten unterstreicht. Die Zelle lieferte eine anfängliche spezifische Entladekapazität von 115 mAh g⁻¹. Nach 140 Zyklen lag die spezifische Entladekapazität bei 111 mAh g⁻¹. Der Erhalt der spezifischen Kapazität liegt bei 97 % der Anfangskapazität. Die manuelle Funktionskontrolle mit einer LED veranschaulicht die Funktionalität der angefertigten Li|*poly-3c*+LiTFSI|LFP-Knopfzelle (Abbildung 4-11c).

5 Zusammenfassung

Ausgehend vom unmodifizierten hyperverzweigten Polyglycerol (*hbPG*) wurden in *Publikation 1* zum ersten Mal hyperverzweigte Polyglycerole mit einstellbarem Methylierungsgrad ($hbPG-OH_x/OMe_y$) auf einem einfachen Syntheseweg beschrieben. Die kontrollierte partielle Methylierung der polymeren Hydroxylgruppen mit Methylierungsgraden (DM) zwischen 0 % und 98 % wurde mit unterschiedlichen Mengen Dimethylsulfat (DMS) als Alkylierungsmittel erreicht. Eine nahezu lineare Abhängigkeit zwischen dem DM und der verwendeten DMS-Konzentration ließ sich beobachten. Die Verwendung von DMS als Alkylierungsmittel sowie eines Mischbett-Ionenaustauschers zur Aufreinigung erwiesen sich als vorteilhaft und effizient. Primäre Hydroxylgruppen und die sterisch anspruchsvolleren sekundären Hydroxylgruppen wurden homogen methyliert, wie durch 1H - und ^{13}C -NMR-Studien nachgewiesen wurde. Darüber hinaus haben ^{13}C -NMR gepulste Entkopplungsexperimente gezeigt, dass die primären Hydroxylgruppen eine höhere Reaktivität aufweisen, während die sekundären Hydroxylgruppen erst bei höheren DMS-Konzentrationen bevorzugt methyliert werden. Der direkte Einfluss der Methylierung auf assoziative Wechselwirkungen, die durch Wasserstoffbrückenbindungen in der *hbPG*-Struktur verursacht werden, führte zu einer monotonen Verschiebung der OH-Bande zu höheren Wellenzahlen in den FTIR-Spektren, was eine einfache Bestimmung des DM unbekannter $hbPG-OH_x/OMe_y$ -Proben anhand der Position des OH-Bandenmaximums nach einer Kalibrierung ermöglicht. Ferner ließ sich, bedingt durch Wasserstoffbrückenbindungen, eine kontinuierliche Abnahme der Glasübergangstemperatur (T_g) und der Viskosität mit abnehmendem Hydroxylgruppengehalt erklären.

Aufbauend auf *Publikation 1* stellte *Publikation 2* neuartige multifunktionelle hyperverzweigte Prepolymere ($hbPG-MA_x/OMe_y$) mit unterschiedlichen Methacrylatsubstitutionsgraden (DS) von 5 %, 13 % und 26 % und vollständiger Umwandlung aller Hydroxylendgruppen vor. Hierzu wurde eine kontrollierte Alkylierung von *hbPG* durchgeführt, die zu verschiedenen $hbPG-OH_x/-OMe_y$ -Präkursoren mit vordefiniertem Hydroxylgehalt führte. Mit Methacrylsäureanhydrid, Triethylamin als Hilfsbase und 4-Dimethylaminopyridin als Katalysator wurde die Integration von Methacrylatgruppen durch Veresterung in Kombination mit einer vollständigen Umwandlung der verbleibenden primären sowie der sterisch anspruchsvolleren sekundären Hydroxylgruppen erreicht. Schließlich wurden die reaktiven Prepolymerespezies nach Zugabe eines Photoinitiators photochemisch im *Bulk* polymerisiert, was zu mechanisch stabilen Proben führte. Dynamisch-mechanische Analysen (DMA) zeigten, dass Prepolymere mit einem höheren DS nach der UV-Polymerisation eine höhere Vernetzungsdichte und folglich ein größeres Speichermodul bzw. eine höhere Steifigkeit und eine höhere

T_g aufweisen. Darüber hinaus dominiert in ausgehärteten *poly-hbPG-MA_x/OMe_y*-Produkten mit niedriger Netzwerkdicke aufgrund der hohen Mobilität der Polymerkettensegmente ein viskoelastisches bis ideal-viskoses Verhalten. Sowohl die experimentellen als auch die simulierten Ergebnisse legen dar, dass sich die T_g der polymerisierten Spezies nach der UV-Härtung aufgrund der Vernetzung und der Veränderung der makromolekularen Struktur deutlich zu höheren Temperaturen verschiebt und sich über einen größeren Temperaturbereich erstreckt.

Zusammenführend wurden in *Publikation 3* die aus *Publikation 2* stammenden *hbPG-MA_x/OMe_y*-Prepolymere mit gelöstem Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)amid (LiTFSI) und unterschiedlichen Vernetzungsgraden als Feststoff-Polymerelektrolyte (SPE, engl. *solid polymer electrolyte*) auf ihre Eignung für den Einsatz in Lithium-Metall-Batterien (LMBs) untersucht. Die Möglichkeit, eine lösungsmittelfreie Photopolymerisationsmethode unter Verwendung einer Trennfolie anzuwenden, erleichterte die Probenvorbereitung und Elektrodenbeschichtung im Labormaßstab erheblich. In DMA- und Impedanzmessungen konnte gezeigt werden, dass sich sowohl die mechanische Festigkeit als auch die Ionenleitfähigkeit durch Vernetzung über den maßgeschneiderten DS des funktionellen prepolymeren Makromoleküls variieren lassen. Darüber hinaus wurde systematisch dargelegt, dass bei einer Verringerung der Vernetzungsdichte von Polyerelektrolyten auch die mechanische Festigkeit entsprechend abnimmt, während gleichzeitig die Leitfähigkeit aufgrund der höheren lokalen strukturellen Kettenbewegung zunimmt. Daher sind sowohl die mechanischen Eigenschaften als auch die Leitfähigkeit stark miteinander verknüpft und stehen in einem konträren Verhältnis zueinander. Der vernetzte und amorphe Charakter des hyperverzweigten Gerüsts, der durch Lithiumionen-Komplexierung und Methacrylatvernetzung beeinflusst wird, wurde ebenfalls untersucht. Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC), chronoamperometrische und Impedanzmessungen deuten darauf hin, dass das hyperverzweigte Polyethergrundgerüst stark mit Lithiumkationen interagiert, was sich in einem starken Anstieg der T_g nach Zugabe von LiTFSI zur Polymermatrix und sich in einer niedrigen Überführungszahl (t_{Li^+}) widerspiegelt. Ein Einfluss des Vernetzungsgrades auf die Pseudoaktivierungsenergie (E_p) konnte nicht festgestellt werden. Für Zyklustests in LMBs wurde die SPE *poly-hbPG-MA_{0.05}/OMe_{0.95}+LiTFSI* mit dem niedrigsten DS ausgewählt. Dieses SPE zeigte die höchste absolute Leitfähigkeit ($2.1 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$; $2.0 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$), die niedrigste T_g (aus DSC: $-39 \text{ }^\circ\text{C}$), ein ausreichendes elektrochemisches Stabilitätsfenster ($4.3 \text{ V vs. Li/Li}^+$) und mechanische Festigkeit ($1.6 \pm 0.4 \text{ MPa}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$). Bei niedrigen C-Raten und hohen Temperaturen ($60 \text{ }^\circ\text{C}$) wurden die Li|SPE|LFP-

Zellen mit einer hohen Coulomb-Effizienz zyklisiert. Wenn jedoch die C-Rate erhöht wurde, führte die unzureichende Ionenleitfähigkeit zu einer erheblichen Abnahme der Kapazität.

In Kapitel 3 wurden Arbeitsthesen formuliert, die sich unter Berücksichtigung der gewonnenen Erkenntnisse abschließend wie folgt bewerten lassen:

1. Die Merkmale einer Polymerelektrolytmatrix und einer Vernetzerkomponente wurde in dem Prepolymer *hbPG-MA_x/OMe_y* vereint.
2. Eine hohe Vernetzungsdichte erhöht die mechanische Integrität, verringert aber gleichzeitig die lokale Kettenbewegung und damit die Ionenleitfähigkeit.
3. Das hyperverzweigte Polymergrundgerüst sorgt für die erwünschte amorphe Struktur. Gleichzeitig führt die starke Interaktion der Lithiumkationen mit den Polyethergruppen zu einer erheblichen Reduzierung der Lithiummigration.
4. Die mechanische Stabilität der SPEs lässt sich über den Einsatz des jeweiligen Makromolekülpräkursors mittels maßgeschneidertem DS variieren.
5. Die Methylierung von *hbPG* führt zu einer deutlichen Verringerung der T_g . Vernetzende Gruppen in der Makromolekülstruktur, wie die integrierten Methacrylate, sorgen nach der Polymerisation zu mechanisch stabilen SPEs. Der durch die Methacrylatpolymerisation verursachte Anstieg der T_g stellt sich im Vergleich zur Zugabe von Leitsalz als moderat heraus.
6. Die Modifizierung (Methylierung und Methacrylierung) der von *hbPG* stammenden Hydroxylgruppen fördert die elektrochemische Stabilität.
7. Die Präkursorelektrolytlösung, bestehend aus Prepolymer, Leitsalz und Initiator, lässt eine lösungsmittelfreie Photopolymerisationsmethode sowie die Herstellung von Polymerelektrolyt beschichteten Elektroden zu.
8. Ob die Grenzflächenkontaktierung durch die direkte Applikation sowie Polymerisation der Präkursorelektrolytlösung auf das Kathodenmaterial gefördert wird, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden.
9. Die Verwendung einer Trennfolie vereinfachte die Herstellung der SPE beschichteten Elektroden im Labormaßstab.

6 Ausblick

Die publizierten Syntheseansätze ermöglichen eine gezielte und abstimmbare Methylierung sowie Methacrylierung von Polyglycerolen. Dies ermöglicht den Zugang zu verschiedenen *hbPG*-Derivaten durch den Einsatz zusätzlicher Alkylierungsmittel zur weiteren Funktionalisierung oder durch Copolymerisationsansätze mit verschiedenen epoxidhaltigen Monomeren. Darüber hinaus besitzt die vorgestellte synthetische Vorgehensweise das Potenzial, auf andere basenstabile Polyole übertragen zu werden. Die vorgestellten multifunktionellen Prepolymere können je nach Aufgabenstellung maßgeschneidert werden und beispielsweise als polymere Vernetzer in Polymerblends eingesetzt werden. Darüber hinaus eröffnet die Kombination aus einstellbarer Glasübergangstemperatur und dreidimensionaler Vernetzung neue potenzielle Anwendungsfelder, wie z. B. als Polymermatrix in Form eines Gелеlektrolyten oder in Kompositkathoden. Ferner könnte die Perfluorierung sowie die Sulfonierung der *hbPG*-Rückgratstruktur den Weg für eine Elektrolytmembran in Brennstoffzellen ebnen.

Weitere Arbeiten könnten sich darauf konzentrieren, die Wechselwirkungen der stark koordinierenden Lithiumionen mit dem Polymerrückgrat zu reduzieren, z. B. durch Copolymerisation oder Derivatisierung, und gleichzeitig die Vernetzungsdichte und Leitfähigkeit zu optimieren. Denkbar ist auch ein *hbPG*-basierter Elektrolyt in Form von einzelenleitenden Polymerelektrolyten (SICPEs), bei denen das Anion kovalent an das Polymerrückgrat gebunden ist. Darüber hinaus könnten abstimmbare mechanische Eigenschaften, die durch eine systematische und maßgeschneiderte Vernetzungsdichte in Polymerelektrolyten eingestellt werden können, dazu beitragen, die wirksame Unterdrückung des Lithiumdendritenwachstums in praktischen Anwendungen zu erforschen oder resistente Elektrodenbeschichtungen zu entwickeln. Neben Lithiummetall könnte in Zukunft auch das in Bezug auf Verfügbarkeit und Kosten vielversprechende Natriummetall als Anodenmaterial dienen und dessen Kompatibilität geprüft werden.

In dieser kumulativen Arbeit wird deutlich, dass das Konzept der hypervernetzten und vernetzten polymerbasierten Elektrolytsysteme ein großes Potenzial umfasst und aussichtsreiche sowie interessante Fragestellungen und Ansatzpunkte für zukünftige Arbeiten eröffnet.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Schmuch, R.; Wagner, R.; Hörpel, G.; Placke, T.; Winter, M. Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries. *Nat Energy* **2018**, *3*, 267–278. doi:10.1038/s41560-018-0107-2
- [2] Armand, M.; Tarascon, J.-M. Building better batteries. *Nature* **2008**, *451*, 652–657. doi:10.1038/451652a
- [3] Goodenough, J.B.; Kim, Y. Challenges for Rechargeable Li Batteries. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 587–603. doi:10.1021/cm901452z
- [4] Korthauer, R. *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, 1st ed.; Springer Berlin / Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2013. ISBN 978-3-642-30653-2
- [5] Wagner, R.; Preschitschek, N.; Passerini, S.; Leker, J.; Winter, M. Current research trends and prospects among the various materials and designs used in lithium-based batteries. *J Appl Electrochem* **2013**, *43*, 481–496. doi:10.1007/s10800-013-0533-6
- [6] Long, L.; Wang, S.; Xiao, M.; Meng, Y. Polymer electrolytes for lithium polymer batteries. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 10038–10069. doi:10.1039/c6ta02621d
- [7] Yue, L.; Ma, J.; Zhang, J.; Zhao, J.; Dong, S.; Liu, Z.; Cui, G.; Chen, L. All solid-state polymer electrolytes for high-performance lithium ion batteries. *Energy Storage Materials* **2016**, *5*, 139–164. doi:10.1016/j.ensm.2016.07.003
- [8] Wang, Z.; Chen, S.; Huang, Z.; Wei, Z.; Shen, L.; Gu, H.; Xu, X.; Yao, X. High conductivity polymer electrolyte with comb-like structure via a solvent-free UV-cured method for large-area ambient all-solid-state lithium batteries. *Journal of Materiomics* **2019**, *5*, 195–203. doi:10.1016/j.jmat.2019.04.002
- [9] Zhang, H.; Armand, M. History of Solid Polymer Electrolyte-Based Solid-State Lithium Metal Batteries: A Personal Account. *Isr. J. Chem.* **2021**, *61*, 94–100. doi:10.1002/ijch.202000066
- [10] Lee, S.-I.; Schömer, M.; Peng, H.; Page, K.A.; Wilms, D.; Frey, H.; Soles, C.L.; Yoon, D.Y. Correlations between Ion Conductivity and Polymer Dynamics in Hyperbranched Poly(ethylene oxide) Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2685–2688. doi:10.1021/cm103696g
- [11] Jiao, S.; Zheng, J.; Li, Q.; Li, X.; Engelhard, M.H.; Cao, R.; Zhang, J.-G.; Xu, W. Behavior of Lithium Metal Anodes under Various Capacity Utilization and High Current Density in Lithium Metal Batteries. *Joule* **2018**, *2*, 110–124. doi:10.1016/j.joule.2017.10.007
- [12] Boaretto, N.; Garbayo, I.; Valiyaveetil-SobhanRaj, S.; Quintela, A.; Li, C.; Casas-Cabanas, M.; Aguesse, F. Lithium solid-state batteries: State-of-the-art and challenges for materials, interfaces and processing. *Journal of Power Sources* **2021**, *502*, 229919. doi:10.1016/j.jpowsour.2021.229919
- [13] Mindemark, J.; Lacey, M.J.; Bowden, T.; Brandell, D. Beyond PEO—Alternative host materials for Li⁺-conducting solid polymer electrolytes. *Progress in Polymer Science* **2018**, *81*, 114–143. doi:10.1016/j.progpolymsci.2017.12.004
- [14] Sun, C.; Liu, J.; Gong, Y.; Wilkinson, D.P.; Zhang, J. Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries. *Nano Energy* **2017**, *33*, 363–386. doi:10.1016/j.nanoen.2017.01.028
- [15] Zhao, Q.; Stalin, S.; Zhao, C.-Z.; Archer, L.A. Designing solid-state electrolytes for safe, energy-dense batteries. *Nat Rev Mater* **2020**, *5*, 229–252. doi:10.1038/s41578-019-0165-5
- [16] Li, J.; Cai, Y.; Wu, H.; Yu, Z.; Yan, X.; Zhang, Q.; Gao, T.Z.; Liu, K.; Jia, X.; Bao, Z. Polymers in Lithium-Ion and Lithium Metal Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2003239. doi:10.1002/aenm.202003239
- [17] Xue, Z.; He, D.; Xie, X. Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 19218–19253. doi:10.1039/c5ta03471j

- [18] Kim, S.-C.; Oh, T.H.; Kim, D.W.; Lee, C.; Kang, Y. Ion-conducting hyperbranched PEG electrolytes derived from poly(glycidol). *Macromol. Res.* **2009**, *17*, 141–143. doi:10.1007/BF03218669
- [19] Xinling, W.; Jianjun, C.; Ling, H.; Xiaozhen, T. Synthesis and ionic conductivity of hyperbranched poly(glycidol). *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2001**, *39*, 2225–2230. doi:10.1002/polb.1196
- [20] Xiaoying, S.; Xiaohui, Y.; Yunhang, L.; Xinling, W. Synthesis and characterization of a multiarm star polymer. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2004**, *42*, 2356–2364. doi:10.1002/pola.20083
- [21] Yang, X.; Sun, X.; Shao, J.; Liu, Y.; Wang, X. Ionic conductivity of multiarm star polymer/LiClO₄ electrolytes. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2004**, *42*, 4195–4198. doi:10.1002/polb.20280
- [22] Sato, T. Ion-conductive polymer electrolyte composition of polyglycidol, US 6,469,107 B1, 2002.
- [23] Sato, T. Polymeric compound, polymer for polyelectrolyte, and composition for ionically conductive polyelectrolyte, US 6,472,106 B1, 2002.
- [24] Neumann, N.; Boskamp, L.; Hartwig, A.; Koschek, K. Synthesis and characterization of hyperbranched polyglycerols with various degree of methylation employing phase-transfer conditions. *Polymer* **2021**, *229*, 124002. doi:10.1016/j.polymer.2021.124002
- [25] Neumann, N.; Thinius, S.; Abels, G.; Hartwig, A.; Koschek, K.; Boskamp, L. Multifunctional hyperbranched prepolymers with tailored degree of methylation and methacrylation. *Polymer* **2023**, *276*, 125886. doi:10.1016/j.polymer.2023.125886
- [26] Neumann, N.; Abels, G.; Koschek, K.; Boskamp, L. Crosslinked Hyperbranched Polyglycerol-Based Polymer Electrolytes for Lithium Metal Batteries. *Batteries* **2023**, *9*, 431. doi:10.3390/batteries9090431
- [27] *Lithium ion rechargeable batteries: Materials, technology, and new applications*; Ozawa, K., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2009. ISBN 978-3-527-31983-1
- [28] Figgemeier, E.; Teuber, M. Bedeutsame Batterien: Lithium-Ionen-Batterien sind eine wissenschaftliche Meisterleistung und die Messlatte für zukünftige Batterietechnologien. *Physik Journal* **2019**, *18 Nr. 12*, 28–33
- [29] Bieker, P.; Winter, M. Lithium-Ionen-Technologie und was danach kommen könnte. *Chemie in unserer Zeit* **2016**, *50*, 172–186. doi:10.1002/ciuz.201600745
- [30] Winter, M. The Solid Electrolyte Interphase – The Most Important and the Least Understood Solid Electrolyte in Rechargeable Li Batteries. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2009**, *223*, 1395–1406. doi:10.1524/zpch.2009.6086
- [31] Bergholz, T. *Lithiumbatterien für stationäre und mobile Anwendungen: Benchmarking und experimentelle Umsetzung*; Forschungszentrum Jülich, Zentralbibliothek, Verl.: Jülich, 2015. ISBN 978-3-95806-071-5
- [32] Bieker, P.; Winter, M. Was braucht man für eine Super-Batterie? *Chemie in unserer Zeit* **2016**, *50*, 26–33. doi:10.1002/ciuz.201500713
- [33] Mukhopadhyay, A.; Jangid, M.K. Li metal battery, heal thyself. *Science* **2018**, *359*, 1463. doi:10.1126/science.aat2452
- [34] Varzi, A.; Raccichini, R.; Passerini, S.; Scrosati, B. Challenges and prospects of the role of solid electrolytes in the revitalization of lithium metal batteries. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 17251–17259. doi:10.1039/c6ta07384k
- [35] He, F.; Hu, Z.; Tang, W.; Wang, A.; Wen, B.; Zhang, L.; Luo, J. Vertically Heterostructured Solid Electrolytes for Lithium Metal Batteries. *Adv Funct Materials* **2022**, *32*, 2201465. doi:10.1002/adfm.202201465

- [36] Zhu, Y.; He, X.; Mo, Y. Origin of Outstanding Stability in the Lithium Solid Electrolyte Materials: Insights from Thermodynamic Analyses Based on First-Principles Calculations. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 23685–23693. doi:10.1021/acsami.5b07517
- [37] Khurana, R.; Schaefer, J.L.; Archer, L.A.; Coates, G.W. Suppression of lithium dendrite growth using cross-linked polyethylene/poly(ethylene oxide) electrolytes: a new approach for practical lithium-metal polymer batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7395–7402. doi:10.1021/ja502133j
- [38] Barai, P.; Higa, K.; Srinivasan, V. Lithium dendrite growth mechanisms in polymer electrolytes and prevention strategies. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 20493–20505. doi:10.1039/c7cp03304d
- [39] Fergus, J.W. Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 4554–4569. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.01.076
- [40] Nair, J.R.; Imholt, L.; Brunklaus, G.; Winter, M. Lithium Metal Polymer Electrolyte Batteries: Opportunities and Challenges. *Electrochem. Soc. Interface* **2019**, *28*, 55–61. doi:10.1149/2.F05192if
- [41] Armand, M. Polymers with Ionic Conductivity. *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 278–286. doi:10.1002/adma.19900020603
- [42] Baudry, P.; Lascaud, S.; Majastre, H.; Bloch, D. Lithium polymer battery development for electric vehicle application. *Journal of Power Sources* **1997**, *68*, 432–435. doi:10.1016/S0378-7753(97)02646-3
- [43] Blake, A.J.; Kohlmeyer, R.R.; Hardin, J.O.; Carmona, E.A.; Maruyama, B.; Berrigan, J.D.; Huang, H.; Durstock, M.F. 3D Printable Ceramic–Polymer Electrolytes for Flexible High-Performance Li-Ion Batteries with Enhanced Thermal Stability. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1602920. doi:10.1002/aenm.201602920
- [44] Deiner, L.J.; Bezerra, C.A.G.; Howell, T.G.; Powell, A.S. Digital Printing of Solid-State Lithium-Ion Batteries. *Adv. Eng. Mater.* **2019**, *21*, 1900737. doi:10.1002/adem.201900737
- [45] Chen, Z.; Kim, G.-T.; Wang, Z.; Bresser, D.; Qin, B.; Geiger, D.; Kaiser, U.; Wang, X.; Shen, Z.X.; Passerini, S. 4-V flexible all-solid-state lithium polymer batteries. *Nano Energy* **2019**, *64*, 103986. doi:10.1016/j.nanoen.2019.103986
- [46] Barteau, K.P.; Wolffs, M.; Lynd, N.A.; Fredrickson, G.H.; Kramer, E.J.; Hawker, C.J. Allyl Glycidyl Ether-Based Polymer Electrolytes for Room Temperature Lithium Batteries. *Macromolecules* **2013**, *46*, 8988–8994. doi:10.1021/ma401267w
- [47] Klein, R.; Wurm, F.R. Aliphatic Polyethers: Classical Polymers for the 21st Century. *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, *36*, 1147–1165. doi:10.1002/marc.201500013
- [48] Borodin, O.; Smith, G.D. Mechanism of Ion Transport in Amorphous Poly(ethylene oxide)/LiTFSI from Molecular Dynamics Simulations. *Macromolecules* **2006**, *39*, 1620–1629. doi:10.1021/ma052277v
- [49] Aziz, S.B.; Woo, T.J.; Kadir, M.; Ahmed, H.M. A conceptual review on polymer electrolytes and ion transport models. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* **2018**, *3*, 1–17. doi:10.1016/j.jsamd.2018.01.002
- [50] Lonergan, M.C.; Nitzan, A.; Ratner, M.A.; Shriver, D.F. Dynamically disordered hopping, glass transition, and polymer electrolytes. *The Journal of Chemical Physics* **1995**, *103*, 3253–3261. doi:10.1063/1.470257
- [51] Fan, L.-Z.; Maier, J. Composite effects in poly(ethylene oxide)–succinonitrile based all-solid electrolytes. *Electrochemistry Communications* **2006**, *8*, 1753–1756. doi:10.1016/j.elecom.2006.08.017
- [52] Jayathilaka, P.; Dissanayake, M.; Albinsson, I.; Mellander, B.-E. Effect of nano-porous Al₂O₃ on thermal, dielectric and transport properties of the (PEO)₉LiTFSI polymer electrolyte system. *Electrochimica Acta* **2002**, *47*, 3257–3268. doi:10.1016/S0013-4686(02)00243-8

- [53] Peters, F.; Langer, F.; Hillen, N.; Koschek, K.; Bardenhagen, I.; Schwenzel, J.; Busse, M. Correlation of Mechanical and Electrical Behavior of Polyethylene Oxide-Based Solid Electrolytes for All-Solid State Lithium-Ion Batteries. *Batteries* **2019**, *5*, 26. doi:10.3390/batteries5010026
- [54] Zhang, N.; He, J.; Han, W.; Wang, Y. Composite solid electrolyte PEO/SN/LiAlO₂ for a solid-state lithium battery. *J Mater Sci* **2019**, *54*, 9603–9612. doi:10.1007/s10853-019-03535-3
- [55] Croce, F.; Persi, L.; Scrosati, B.; Serraino-Fiory, F.; Plichta, E.; Hendrickson, M. Role of the ceramic fillers in enhancing the transport properties of composite polymer electrolytes. *Electrochimica Acta* **2001**, *46*, 2457–2461. doi:10.1016/S0013-4686(01)00458-3
- [56] Marzantowicz, M.; Dygas, J.R.; Krok, F.; Florjańczyk, Z.; Zygadło-Monikowska, E.; Lapienis, G. Ionic conductivity of electrolytes based on star-branched poly(ethylene oxide) with high concentration of lithium salts. *Solid State Ionics* **2011**, *192*, 137–142. doi:10.1016/j.ssi.2010.06.032
- [57] Watanabe, M.; Endo, T.; Nishimoto, A.; Miura, K.; Yanagida, M. High ionic conductivity and electrode interface properties of polymer electrolytes based on high molecular weight branched polyether. *Journal of Power Sources* **1999**, *81-82*, 786–789. doi:10.1016/S0378-7753(99)00250-5
- [58] Nishimoto, A.; Watanabe, M.; Ikeda, Y.; Kohjiya, S. High ionic conductivity of new polymer electrolytes based on high molecular weight polyether comb polymers. *Electrochimica Acta* **1998**, *43*, 1177–1184. doi:10.1016/S0013-4686(97)10017-2
- [59] Meyer, W.H. Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 439–448. doi:10.1002/(SICI)1521-4095(199804)10:6<439:AID-ADMA439>3.0.CO;2-I
- [60] Mindemark, J.; Sun, B.; Törmä, E.; Brandell, D. High-performance solid polymer electrolytes for lithium batteries operational at ambient temperature. *Journal of Power Sources* **2015**, *298*, 166–170. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.08.035
- [61] Tominaga, Y.; Yamazaki, K. Fast Li-ion conduction in poly(ethylene carbonate)-based electrolytes and composites filled with TiO₂ nanoparticles. *Chem. Commun. (Camb)* **2014**, *50*, 4448–4450. doi:10.1039/c3cc49588d
- [62] Okumura, T.; Nishimura, S. Lithium ion conductive properties of aliphatic polycarbonate. *Solid State Ionics* **2014**, *267*, 68–73. doi:10.1016/j.ssi.2014.09.011
- [63] Kimura, K.; Motomatsu, J.; Tominaga, Y. Correlation between Solvation Structure and Ion-Conductive Behavior of Concentrated Poly(ethylene carbonate)-Based Electrolytes. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 12385–12391. doi:10.1021/acs.jpcc.6b03277
- [64] Zhang, J.; Zhao, J.; Yue, L.; Wang, Q.; Chai, J.; Liu, Z.; Zhou, X.; Li, H.; Guo, Y.; Cui, G.; et al. Safety-Reinforced Poly(Propylene Carbonate)-Based All-Solid-State Polymer Electrolyte for Ambient-Temperature Solid Polymer Lithium Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1501082. doi:10.1002/aenm.201501082
- [65] Kimura, K.; Yajima, M.; Tominaga, Y. A highly-concentrated poly(ethylene carbonate)-based electrolyte for all-solid-state Li battery working at room temperature. *Electrochemistry Communications* **2016**, *66*, 46–48. doi:10.1016/j.elecom.2016.02.022
- [66] Wang, C.; Zhang, H.; Li, J.; Chai, J.; Dong, S.; Cui, G. The interfacial evolution between polycarbonate-based polymer electrolyte and Li-metal anode. *Journal of Power Sources* **2018**, *397*, 157–161. doi:10.1016/j.jpowsour.2018.07.008
- [67] Commarieu, B.; Paoella, A.; Collin-Martin, S.; Gagnon, C.; Vijn, A.; Guerfi, A.; Zaghbi, K. Solid-to-liquid transition of polycarbonate solid electrolytes in Li-metal batteries. *Journal of Power Sources* **2019**, *436*, 226852. doi:10.1016/j.jpowsour.2019.226852
- [68] Li, J.; Lin, Y.; Yao, H.; Yuan, C.; Liu, J. Tuning thin-film electrolyte for lithium battery by grafting cyclic carbonate and combed poly(ethylene oxide) on polysiloxane. *ChemSusChem* **2014**, *7*, 1901–1908. doi:10.1002/cssc.201400113

- [69] Rohan, R.; Pareek, K.; Chen, Z.; Cai, W.; Zhang, Y.; Xu, G.; Gao, Z.; Cheng, H. A high performance polysiloxane-based single ion conducting polymeric electrolyte membrane for application in lithium ion batteries. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 20267–20276. doi:10.1039/C5TA02628H
- [70] Daigle, J.-C.; Vijn, A.; Hovington, P.; Gagnon, C.; Hamel-Pâquet, J.; Verreault, S.; Turcotte, N.; Clément, D.; Guerfi, A.; Zaghbi, K. Lithium battery with solid polymer electrolyte based on comb-like copolymers. *Journal of Power Sources* **2015**, *279*, 372–383. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.12.061
- [71] Boaretto, N.; Joost, C.; Seyfried, M.; Vezzù, K.; Di Noto, V. Conductivity and properties of polysiloxane-polyether cluster-LiTFSI networks as hybrid polymer electrolytes. *Journal of Power Sources* **2016**, *325*, 427–437. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.06.034
- [72] Aldalur, I.; Martinez-Ibañez, M.; Krztoń-Maziopa, A.; Piszcz, M.; Armand, M.; Zhang, H. Flowable polymer electrolytes for lithium metal batteries. *Journal of Power Sources* **2019**, *423*, 218–226. doi:10.1016/j.jpowsour.2019.03.057
- [73] Schmohl, S.; He, X.; Wiemhöfer, H.-D. Boron Trifluoride Anionic Side Groups in Polyphosphazene Based Polymer Electrolyte with Enhanced Interfacial Stability in Lithium Batteries. *Polymers (Basel)* **2018**, *10*. doi:10.3390/polym10121350
- [74] Wei, W.; Xu, Z.; Xu, L.; Zhang, X.; Xiong, H.; Yang, J. Flexible Ionic Conducting Elastomers for All-Solid-State Room-Temperature Lithium Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1*, 6769–6773. doi:10.1021/acsaem.8b01796
- [75] Echeverri, M.; Kim, N.; Kyu, T. Ionic Conductivity in Relation to Ternary Phase Diagram of Poly(ethylene oxide), Succinonitrile, and Lithium Bis(trifluoromethane)sulfonimide Blends. *Macromolecules* **2012**, *45*, 6068–6077. doi:10.1021/ma3008509
- [76] Zhao, H.; Asfour, F.; Fu, Y.; Jia, Z.; Yuan, W.; Bai, Y.; Ling, M.; Hu, H.; Baker, G.; Liu, G. Plasticized Polymer Composite Single-Ion Conductors for Lithium Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 19494–19499. doi:10.1021/acsaem.5b06096
- [77] Chen, B.; Huang, Z.; Chen, X.; Zhao, Y.; Xu, Q.; Long, P.; Chen, S.; Xu, X. A new composite solid electrolyte PEO/Li₁₀GeP₂S₁₂/SN for all-solid-state lithium battery. *Electrochimica Acta* **2016**, *210*, 905–914. doi:10.1016/j.electacta.2016.06.025
- [78] Zheng, J.; Dang, H.; Feng, X.; Chien, P.-H.; Hu, Y.-Y. Li-ion transport in a representative ceramic–polymer–plasticizer composite electrolyte: Li₇La₃Zr₂O₁₂–polyethylene oxide–tetraethylene glycol dimethyl ether. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 18457–18463. doi:10.1039/C7TA05832B
- [79] Chen, F.; Zha, W.; Yang, D.; Cao, S.; Shen, Q.; Zhang, L.; Sadoway, D.R. All-Solid-State Lithium Battery Fitted with Polymer Electrolyte Enhanced by Solid Plasticizer and Conductive Ceramic Filler. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165*, A3558–A3565. doi:10.1149/2.1371814jes
- [80] Porcarelli, L.; Gerbaldi, C.; Bella, F.; Nair, J.R. Super Soft All-Ethylene Oxide Polymer Electrolyte for Safe All-Solid Lithium Batteries. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 19892. doi:10.1038/srep19892
- [81] Bresser, D.; Lyonnard, S.; Iojoiu, C.; Picard, L.; Passerini, S. Decoupling segmental relaxation and ionic conductivity for lithium-ion polymer electrolytes. *Mol. Syst. Des. Eng.* **2019**, *4*, 779–792. doi:10.1039/C9ME00038K
- [82] Austen Angell, C. Concepts and conflicts in polymer electrolytes: The search for ion mobility. *Electrochimica Acta* **2019**, *313*, 205–210. doi:10.1016/j.electacta.2019.03.193
- [83] Stone, G.M.; Mullin, S.A.; Teran, A.A.; Hallinan, D.T.; Minor, A.M.; Hexemer, A.; Balsara, N.P. Resolution of the Modulus versus Adhesion Dilemma in Solid Polymer Electrolytes for Rechargeable Lithium Metal Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, A222–A227. doi:10.1149/2.030203jes

- [84] Lv, F.; Wang, Z.; Shi, L.; Zhu, J.; Edström, K.; Mindemark, J.; Yuan, S. Challenges and development of composite solid-state electrolytes for high-performance lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* **2019**, *441*, 227175. doi:10.1016/j.jpowsour.2019.227175
- [85] Chazalviel, J. Electrochemical aspects of the generation of ramified metallic electrodeposits. *Phys. Rev. A* **1990**, *42*, 7355–7367. doi:10.1103/PhysRevA.42.7355
- [86] Zhang, H.; Li, C.; Piszcz, M.; Coya, E.; Rojo, T.; Rodriguez-Martinez, L.M.; Armand, M.; Zhou, Z. Single lithium-ion conducting solid polymer electrolytes: advances and perspectives. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 797–815. doi:10.1039/C6CS00491A
- [87] Meziane, R.; Bonnet, J.-P.; Courty, M.; Djellab, K.; Armand, M. Single-ion polymer electrolytes based on a delocalized polyanion for lithium batteries. *Electrochimica Acta* **2011**, *57*, 14–19. doi:10.1016/j.electacta.2011.03.074
- [88] Ma, Q.; Zhang, H.; Zhou, C.; Zheng, L.; Cheng, P.; Nie, J.; Feng, W.; Hu, Y.-S.; Li, H.; Huang, X.; et al. Single Lithium-Ion Conducting Polymer Electrolytes Based on a Super-Delocalized Polyanion. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2016**, *55*, 2521–2525. doi:10.1002/anie.201509299
- [89] Lago, N.; Garcia-Calvo, O.; Lopez del Amo, J.M.; Rojo, T.; Armand, M. All-Solid-State Lithium-Ion Batteries with Grafted Ceramic Nanoparticles Dispersed in Solid Polymer Electrolytes. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 3039–3043. doi:10.1002/cssc.201500783
- [90] Villaluenga, I.; Inceoglu, S.; Jiang, X.; Chen, X.C.; Chintapalli, M.; Wang, D.R.; Devaux, D.; Balsara, N.P. Nanostructured Single-Ion-Conducting Hybrid Electrolytes Based on Salty Nanoparticles and Block Copolymers. *Macromolecules* **2017**, *50*, 1998–2005. doi:10.1021/acs.macromol.6b02522
- [91] Chereddy, S.; Chinnam, P.R.; Chatare, V.; diLuzio, S.P.; Gobet, M.P.; Greenbaum, S.G.; Wunder, S.L. An alternative route to single ion conductivity using multi-ionic salts. *Mater. Horiz.* **2018**, *5*, 461–473. doi:10.1039/C7MH01130J
- [92] Gao, C.; Yan, D. Hyperbranched polymers: from synthesis to applications. *Progress in Polymer Science* **2004**, *29*, 183–275. doi:10.1016/j.progpolymsci.2003.12.002
- [93] Itoh, T.; Gotoh, S.; Horii, S.; Hashimoto, S.; Uno, T.; Kubo, M.; Fujinami, T.; Yamamoto, O. Polymer electrolytes based on hyperbranched polymer with cross-linkable groups at the terminals. *Journal of Power Sources* **2005**, *146*, 371–375. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.03.039
- [94] Hawker, C.J.; Chu, F.; Pomery, P.J.; Hill, D.J.T. Hyperbranched Poly(ethylene glycol)s: A New Class of Ion-Conducting Materials. *Macromolecules* **1996**, *29*, 3831–3838. doi:10.1021/ma951909i
- [95] Nishimoto, A.; Agehara, K.; Furuya, N.; Watanabe, T.; Watanabe, M. High Ionic Conductivity of Polyether-Based Network Polymer Electrolytes with Hyperbranched Side Chains. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1541–1548. doi:10.1021/ma981436q
- [96] Watanabe, M.; Hirakimoto, T.; Mutoh, S.; Nishimoto, A. Polymer electrolytes derived from dendritic polyether macromonomers. *Solid State Ionics* **2002**, *148*, 399–404. doi:10.1016/S0167-2738(02)00079-6
- [97] Croce, F.; Appetecchi, G.B.; Persi, L.; Scrosati, B. Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries. *Nature* **1998**, *394*, 456–458. doi:10.1038/28818
- [98] Przulski, J.; Sikierski, M.; Wiczcerek, W. Effective medium theory in studies of conductivity of composite polymeric electrolytes. *Electrochimica Acta* **1995**, *40*, 2101–2108. doi:10.1016/0013-4686(95)00147-7
- [99] Keller, M.; Varzi, A.; Passerini, S. Hybrid electrolytes for lithium metal batteries. *Journal of Power Sources* **2018**, *392*, 206–225. doi:10.1016/j.jpowsour.2018.04.099
- [100] Commarieu, B.; Paoletta, A.; Daigle, J.-C.; Zaghbi, K. Toward high lithium conduction in solid polymer and polymer–ceramic batteries. *Current Opinion in Electrochemistry* **2018**, *9*, 56–63. doi:10.1016/j.coelec.2018.03.033

- [101] Chen, L.; Li, Y.; Li, S.-P.; Fan, L.-Z.; Nan, C.-W.; Goodenough, J.B. PEO/garnet composite electrolytes for solid-state lithium batteries: From “ceramic-in-polymer” to “polymer-in-ceramic”. *Nano Energy* **2018**, *46*, 176–184. doi:10.1016/j.nanoen.2017.12.037
- [102] Jung, Y.-C.; Lee, S.-M.; Choi, J.-H.; Jang, S.S.; Kim, D.-W. All Solid-State Lithium Batteries Assembled with Hybrid Solid Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A704-A710. doi:10.1149/2.0731504jes
- [103] Yang, T.; Zheng, J.; Cheng, Q.; Hu, Y.-Y.; Chan, C.K. Composite Polymer Electrolytes with Li₇La₃Zr₂O₁₂ Garnet-Type Nanowires as Ceramic Fillers: Mechanism of Conductivity Enhancement and Role of Doping and Morphology. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 21773–21780. doi:10.1021/acsami.7b03806
- [104] Choi, J.-H.; Lee, C.-H.; Yu, J.-H.; Doh, C.-H.; Lee, S.-M. Enhancement of ionic conductivity of composite membranes for all-solid-state lithium rechargeable batteries incorporating tetragonal Li₇La₃Zr₂O₁₂ into a polyethylene oxide matrix. *Journal of Power Sources* **2015**, *274*, 458–463. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.10.078
- [105] Wang, W.; Yi, E.; Fici, A.J.; Laine, R.M.; Kieffer, J. Lithium Ion Conducting Poly(ethylene oxide)-Based Solid Electrolytes Containing Active or Passive Ceramic Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 2563–2573. doi:10.1021/acs.jpcc.6b11136
- [106] Zheng, J.; Hu, Y.-Y. New Insights into the Compositional Dependence of Li-Ion Transport in Polymer-Ceramic Composite Electrolytes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 4113–4120. doi:10.1021/acsami.7b17301
- [107] Zagórski, J.; López del Amo, J.M.; Cordill, M.J.; Aguesse, F.; Buannic, L.; Llordés, A. Garnet-Polymer Composite Electrolytes: New Insights on Local Li-Ion Dynamics and Electrodeposition Stability with Li Metal Anodes. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 1734–1746. doi:10.1021/acsaem.8b01850
- [108] Zhou, W.; Zhu, Y.; Grundish, N.; Xin, S.; Wang, S.; You, Y.; Wu, N.; Gao, J.; Cui, Z.; Li, Y.; et al. Polymer lithium-garnet interphase for an all-solid-state rechargeable battery. *Nano Energy* **2018**, *53*, 926–931. doi:10.1016/j.nanoen.2018.09.004
- [109] Liu, K.; Zhang, R.; Sun, J.; Wu, M.; Zhao, T. Polyoxyethylene (PEO)|PEO-Perovskite|PEO Composite Electrolyte for All-Solid-State Lithium Metal Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 46930–46937. doi:10.1021/acsami.9b16936
- [110] Duan, H.; Fan, M.; Chen, W.-P.; Li, J.-Y.; Wang, P.-F.; Wang, W.-P.; Shi, J.-L.; Yin, Y.-X.; Wan, L.-J.; Guo, Y.-G. Extended Electrochemical Window of Solid Electrolytes via Heterogeneous Multilayered Structure for High-Voltage Lithium Metal Batteries. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, e1807789. doi:10.1002/adma.201807789
- [111] Chi, S.-S.; Liu, Y.; Zhao, N.; Guo, X.; Nan, C.-W.; Fan, L.-Z. Solid polymer electrolyte soft interface layer with 3D lithium anode for all-solid-state lithium batteries. *Energy Storage Materials* **2019**, *17*, 309–316. doi:10.1016/j.ensm.2018.07.004
- [112] Ates, T.; Keller, M.; Kulisch, J.; Adermann, T.; Passerini, S. Development of an all-solid-state lithium battery by slurry-coating procedures using a sulfidic electrolyte. *Energy Storage Materials* **2019**, *17*, 204–210. doi:10.1016/j.ensm.2018.11.011
- [113] Flory, P.J. Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. I. Gelation 1. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 3083–3090. doi:10.1021/ja01856a061
- [114] Wang, D.; Zhao, T.; Zhu, X.; Yan, D.; Wang, W. Bioapplications of hyperbranched polymers. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 4023–4071. doi:10.1039/C4CS00229F
- [115] Kim, Y.H.; Webster, O.W. Hyperbranched polyphenylenes. *Polym. Prepr.* **1988**, *29* Nr. 2, 310–311
- [116] Calderón, M.; Quadir, M.A.; Sharma, S.K.; Haag, R. Dendritic polyglycerols for biomedical applications. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 190–218. doi:10.1002/adma.200902144

- [117] Wilms, D.; Stiriba, S.-E.; Frey, H. Hyperbranched polyglycerols: from the controlled synthesis of biocompatible polyether polyols to multipurpose applications. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 129–141. doi:10.1021/ar900158p
- [118] Yan, D.; Gao, C.; Frey, H. *Hyperbranched Polymers*; John Wiley & Sons, Inc: Hoboken, NJ, USA, 2011. ISBN 9780470929001
- [119] Zheng, Y.; Li, S.; Weng, Z.; Gao, C. Hyperbranched polymers: advances from synthesis to applications. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 4091–4130. doi:10.1039/C4CS00528G
- [120] Jikei, M.; Kakimoto, M. Hyperbranched polymers: a promising new class of materials. *Progress in Polymer Science* **2001**, *26*, 1233–1285. doi:10.1016/S0079-6700(01)00018-1
- [121] Yates, C.R.; Hayes, W. Synthesis and applications of hyperbranched polymers. *European Polymer Journal* **2004**, *40*, 1257–1281. doi:10.1016/j.eurpolymj.2004.02.007
- [122] Inoue, K. Functional dendrimers, hyperbranched and star polymers. *Progress in Polymer Science* **2000**, *25*, 453–571. doi:10.1016/S0079-6700(00)00011-3
- [123] Sunder, A.; Hanselmann, R.; Frey, H.; Mühlhaupt, R. Controlled Synthesis of Hyperbranched Polyglycerols by Ring-Opening Multibranching Polymerization. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4240–4246. doi:10.1021/ma990090w
- [124] Keul, H.; Möller, M. Synthesis and degradation of biomedical materials based on linear and star shaped polyglycidols. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2009**, *47*, 3209–3231. doi:10.1002/pola.23359
- [125] Frey, H.; Haag, R. Dendritic polyglycerol: a new versatile biocompatible material. *Reviews in Molecular Biotechnology* **2002**, *90*, 257–267. doi:10.1016/S1389-0352(01)00063-0
- [126] Haag, R.; Stumbé, J.-F.; Sunder, A.; Frey, H.; Hebel, A. An Approach to Core–Shell-Type Architectures in Hyperbranched Polyglycerols by Selective Chemical Differentiation. *Macromolecules* **2000**, *33*, 8158–8166. doi:10.1021/ma000831p
- [127] Dworak, A.; Slomkowski, S.; Basinska, T.; Gosecka, M.; Walach, W.; Trzebicka, B. Polyglycidol - how is it synthesized and what is it used for? *Polimery* **2013**, *58*, 641–649. doi:10.14314/polimery.2013.641
- [128] Gosecki, M.; Gadzinowski, M.; Gosecka, M.; Basinska, T.; Slomkowski, S. Polyglycidol, Its Derivatives, and Polyglycidol-Containing Copolymers-Synthesis and Medical Applications. *Polymers (Basel)* **2016**, *8*. doi:10.3390/polym8060227
- [129] Sandler, S.R.; Berg, F.R. Room temperature polymerization of glycidol. *J. Polym. Sci. A-1 Polym. Chem.* **1966**, *4*, 1253–1259. doi:10.1002/pol.1966.150040523
- [130] Kainthan, R.K.; Muliawan, E.B.; Hatzikiriakos, S.G.; Brooks, D.E. Synthesis, Characterization, and Viscoelastic Properties of High Molecular Weight Hyperbranched Polyglycerols. *Macromolecules* **2006**, *39*, 7708–7717. doi:10.1021/ma0613483
- [131] Thomas, A.; Müller, S.S.; Frey, H. Beyond poly(ethylene glycol): linear polyglycerol as a multifunctional polyether for biomedical and pharmaceutical applications. *Biomacromolecules* **2014**, *15*, 1935–1954. doi:10.1021/bm5002608
- [132] Vandenberg, E.J. Polymerization of glycidol and its derivatives: A new rearrangement polymerization. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1985**, *23*, 915–949. doi:10.1002/pol.1985.170230401
- [133] Tokar, R.; Kubisa, P.; Penczek, S.; Dworak, A. Cationic polymerization of glycidol: coexistence of the activated monomer and active chain end mechanism. *Macromolecules* **1994**, *27*, 320–322. doi:10.1021/ma00080a002
- [134] Kubisa, P. Hyperbranched polyethers by ring-opening polymerization: Contribution of activated monomer mechanism. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2003**, *41*, 457–468. doi:10.1002/pola.10605
- [135] Haworth, W.N. III.—A new method of preparing alkylated sugars. *J. Chem. Soc., Trans.* **1915**, *107*, 8–16. doi:10.1039/CT9150700008

- [136] Sutter, M.; Dayoub, W.; Métay, E.; Raoul, Y.; Lemaire, M. 1,2,3-Trimethoxypropane and Glycerol Ethers as Bio-Sourced Solvents from Glycerol. Synthesis by Solvent-Free Phase-Transfer Catalysis and Utilization as an Alternative Solvent in Chemical Transformations. *ChemCatChem* **2013**, *5*, 2893–2904. doi:10.1002/cctc.201300458
- [137] Chang, J.-S.; Lee, Y.-D.; Chou, L.C.-S.; Ling, T.-R.; Chou, T.-C. Methylation of Glycerol with Dimethyl Sulfate To Produce a New Oxygenate Additive for Diesels. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 655–661. doi:10.1021/ie201612t
- [138] Osterwinter, C.; Schubert, C.; Tonhauser, C.; Wilms, D.; Frey, H.; Friedrich, C. Rheological Consequences of Hydrogen Bonding: Linear Viscoelastic Response of Linear Polyglycerol and Its Permethylated Analogues as a General Model for Hydroxyl-Functional Polymers. *Macromolecules* **2015**, *48*, 119–130. doi:10.1021/ma501674x
- [139] Schubert, C.; Dreier, P.; Nguyen, T.; Maciol, K.; Blankenburg, J.; Friedrich, C.; Frey, H. Synthesis of linear polyglycerols with tailored degree of methylation by copolymerization and the effect on thermorheological behavior. *Polymer* **2017**, *121*, 328–339. doi:10.1016/j.polymer.2017.05.030
- [140] Schubert, C.; Osterwinter, C.; Tonhauser, C.; Schömer, M.; Wilms, D.; Frey, H.; Friedrich, C. Can Hyperbranched Polymers Entangle? Effect of Hydrogen Bonding on Entanglement Transition and Thermorheological Properties of Hyperbranched Polyglycerol Melts. *Macromolecules* **2016**, *49*, 8722–8737. doi:10.1021/acs.macromol.6b00674
- [141] Chen, J.; Du, X. Novel Synthetic Routes of 3-Methoxypropanal from Glycerol. *Synthetic Communications* **2011**, *41*, 1376–1380. doi:10.1080/00397911.2010.486502
- [142] Oudshoorn, M.H.M.; Rissmann, R.; Bouwstra, J.A.; Hennink, W.E. Synthesis and characterization of hyperbranched polyglycerol hydrogels. *Biomaterials* **2006**, *27*, 5471–5479. doi:10.1016/j.biomaterials.2006.06.030
- [143] Ying, H.; He, G.; Zhang, L.; Lei, Q.; Guo, Y.; Fang, W. Hyperbranched polyglycerol/poly(acrylic acid) hydrogel for the efficient removal of methyl violet from aqueous solutions. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, n/a-n/a. doi:10.1002/app.42951
- [144] Zhang, L.; He, G.; Ye, D.; Zhan, N.; Guo, Y.; Fang, W. Methacrylated Hyperbranched Polyglycerol as a High-Efficiency Demulsifier for Oil-in-Water Emulsions. *Energy Fuels* **2016**, *30*, 9939–9946. doi:10.1021/acs.energyfuels.6b01631
- [145] Taylor, D.K.; Jayes, F.L.; House, A.J.; Ochieng, M.A. Temperature-responsive biocompatible copolymers incorporating hyperbranched polyglycerols for adjustable functionality. *J. Funct. Biomater.* **2011**, *2*, 173–194. doi:10.3390/jfb2030173
- [146] Shen, Y.; He, G.; Guo, Y.; Xie, H.; Fang, W. Modified Hyperbranched Polyglycerol as Dispersant for Size Control and Stabilization of Gold Nanoparticles in Hydrocarbons. *Nanoscale Res. Lett.* **2017**, *12*, 525. doi:10.1186/s11671-017-2296-1
- [147] van Dijk-Wolthuis, W.N.E.; Franssen, O.; Talsma, H.; van Steenberg, M.J.; Kettenes-van den Bosch, J.J.; Hennink, W.E. Synthesis, Characterization, and Polymerization of Glycidyl Methacrylate Derivatized Dextran. *Macromolecules* **1995**, *28*, 6317–6322. doi:10.1021/ma00122a044
- [148] Zandanel, C.; Mioskowski, C.; Baati, R.; Wagner, A. Permethylated carbohydrates: synthesis and reactivity in glycosidation reaction. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 9395–9402. doi:10.1016/j.tet.2009.08.083
- [149] Carnahan, M.A.; Middleton, C.; Kim, J.; Kim, T.; Grinstaff, M.W. Hybrid dendritic-linear polyester-ethers for in situ photopolymerization. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5291–5293. doi:10.1021/ja025576y
- [150] Hiemstra, C.; Zhou, W.; Zhong, Z.; Wouters, M.; Feijen, J. Rapidly in situ forming biodegradable robust hydrogels by combining stereocomplexation and photopolymerization. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9918–9926. doi:10.1021/ja072113p

- [151] Elomaa, L.; Teixeira, S.; Hakala, R.; Korhonen, H.; Grijpma, D.W.; Seppälä, J.V. Preparation of poly(ϵ -caprolactone)-based tissue engineering scaffolds by stereolithography. *Acta Biomater.* **2011**, *7*, 3850–3856. doi:10.1016/j.actbio.2011.06.039
- [152] El-Nashar, D.; Khalaf, A.; Naser, A.M.; Abdel-Wahhab, H.; Ellaban, A. Study the effect of a polymerizable surfactant on the physico-mechanical properties of natural rubber (NR) and Styrene butadiene rubber (SBR). *Egypt. J. Chem.* **2018**, *0*, 0. doi:10.21608/ejchem.2018.2602.1206
- [153] Lin-Gibson, S.; Bencherif, S.; Cooper, J.A.; Wetzel, S.J.; Antonucci, J.M.; Vogel, B.M.; Horkay, F.; Washburn, N.R. Synthesis and characterization of PEG dimethacrylates and their hydrogels. *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 1280–1287. doi:10.1021/bm0498777
- [154] Thomas, A.; Wolf, F.K.; Frey, H. Oligo(glycerol) methacrylate macromonomers. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 1910–1915. doi:10.1002/marc.201100432
- [155] Ray, P.; Hughes, T.; Smith, C.; Simon, G.P.; Saito, K. Synthesis of Bioacrylic Polymers from Dihydro-5-hydroxyl furan-2-one (2H-HBO) by Free and Controlled Radical Polymerization. *ACS Omega* **2018**, *3*, 2040–2048. doi:10.1021/acsomega.7b01929
- [156] Nardi, M.; D'Acunzo, F.; Clemente, M.; Proietti, G.; Gentili, P. A first study on copolymers of a methacrylate containing the 2-(hydroxyimino)aldehyde group and OEGMA. RAFT polymerization and assessment of thermal and photoresponsive polymer behavior. *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 4233–4245. doi:10.1039/c7py00975e
- [157] Sun, X.; Lindner, J.-P.; Bruchmann, B.; Schlüter, A.D. Synthesis of Neutral, Water-Soluble Oligo-Ethylene Glycol-Containing Dendronized Homo- and Copolymers of Generations 1, 1.5, 2, and 3. *Macromolecules* **2014**, *47*, 7337–7346. doi:10.1021/ma5017192
- [158] Pashneh-Tala, S.; Owen, R.; Bahmaee, H.; Rekštytė, S.; Malinauskas, M.; Claeysens, F. Synthesis, Characterization and 3D Micro-Structuring via 2-Photon Polymerization of Poly(glycerol sebacate)-Methacrylate—An Elastomeric Degradable Polymer. *Front. Phys.* **2018**, *6*, 602. doi:10.3389/fphy.2018.00041
- [159] Krebs, A.; Bruchmann, B.; Müller-Cristadoro, A.; Al-Hellani, R.; Schlüter, A.D. Copolymerization of a dendronized monomer with styrene and different acrylates: Determination of reactivity ratios. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2013**, *51*, 1372–1377. doi:10.1002/pola.26504
- [160] Zeng, Z.; Mo, X.-M.; He, C.; Morsi, Y.; El-Hamshary, H.; El-Newehy, M. An in situ forming tissue adhesive based on poly(ethylene glycol)-dimethacrylate and thiolated chitosan through the Michael reaction. *J. Mater. Chem. B* **2016**, *4*, 5585–5592. doi:10.1039/c6tb01475e
- [161] Cha, C.; Kim, S.Y.; Cao, L.; Kong, H. Decoupled control of stiffness and permeability with a cell-encapsulating poly(ethylene glycol) dimethacrylate hydrogel. *Biomaterials* **2010**, *31*, 4864–4871. doi:10.1016/j.biomaterials.2010.02.059
- [162] Salaklang, J.; Maes, V.; Conradi, M.; Dams, R.; Junkers, T. Direct synthesis of acrylate monomers in heterogeneous continuous flow processes. *React. Chem. Eng.* **2018**, *3*, 41–47. doi:10.1039/c7re00120g
- [163] Nijst, C.L.E.; Bruggeman, J.P.; Karp, J.M.; Ferreira, L.; Zumbuehl, A.; Bettinger, C.J.; Langer, R. Synthesis and characterization of photocurable elastomers from poly(glycerol-co-sebacate). *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 3067–3073. doi:10.1021/bm070423u
- [164] Xu, S.; Held, I.; Kempf, B.; Mayr, H.; Steglich, W.; Zipse, H. The DMAP-catalyzed acetylation of alcohols—a mechanistic study (DMAP = 4-(dimethylamino)pyridine). *Chemistry* **2005**, *11*, 4751–4757. doi:10.1002/chem.200500398
- [165] Rycke, N. de; Couty, F.; David, O.R.P. Increasing the reactivity of nitrogen catalysts. *Chemistry* **2011**, *17*, 12852–12871. doi:10.1002/chem.201101755
- [166] Larionov, E.; Zipse, H. Organocatalysis: acylation catalysts. *WIREs Comput Mol Sci* **2011**, *1*, 601–619. doi:10.1002/wcms.48

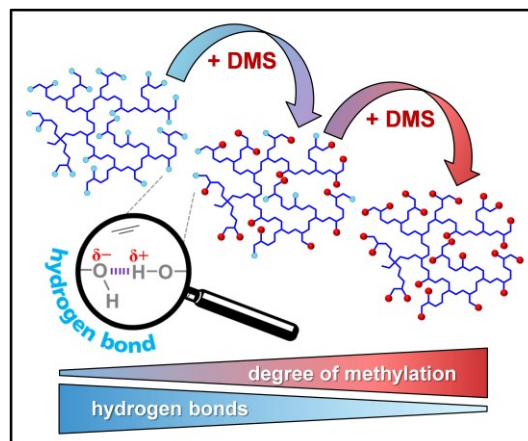
- [167] Fischer, C.B.; Xu, S.; Zipse, H. Steric effects in the uncatalyzed and DMAP-catalyzed acylation of alcohols-quantifying the window of opportunity in kinetic resolution experiments. *Chemistry* **2006**, *12*, 5779–5784. doi:10.1002/chem.200600280
- [168] Mandai, H.; Fujii, K.; Yasuhara, H.; Abe, K.; Mitsudo, K.; Korenaga, T.; Suga, S. Enantioselective acyl transfer catalysis by a combination of common catalytic motifs and electrostatic interactions. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11297. doi:10.1038/ncomms11297
- [169] Koltzenburg, S.; Maskos, M.; Nuyken, O.; Mülhaupt, R. *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2013. ISBN 978-3-642-34772-6
- [170] Glöckner, P.; Jung, T.; Struck, S.; Studer, K. *Radiation curing: Coatings and printing inks : technical basics, applications and trouble shooting*; Vincentz Network: Hannover, 2008. ISBN 978-3-86630-907-4
- [171] Jander, G.; Blasius, E. *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie: Mit Poster "Trennungsgang der Kationen - Gefahrstoffrecht" und mit Begleitheft "Erste Hilfe bei akuten Notfällen"] ; mit 67 Tabellen und 36 Kristallaufnahmen*, 16., überarb. Aufl.; Hirzel: Stuttgart, 2006. ISBN 978-3-7776-1388-8
- [172] Nouguier, R.M.; Mchich, M. Alkylation of pentaerythritol and trimethylolpropane, two very hydrophilic polyols, by phase-transfer catalysis. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3296–3298. doi:10.1021/jo00218a010
- [173] *European Union risk assessment report: Dimethyl sulphate*; Hansen, B.G., Ed.; European Chemicals Agency: Helsinki, 2002. ISBN 92-894-1274-7
- [174] Selva, M.; Perosa, A. Green chemistry metrics: a comparative evaluation of dimethyl carbonate, methyl iodide, dimethyl sulfate and methanol as methylating agents. *Green Chem.* **2008**, *10*, 457. doi:10.1039/b713985c
- [175] Pinho, S.P.; Macedo, E.A. Representation of salt solubility in mixed solvents: A comparison of thermodynamic models. *Fluid Phase Equilibria* **1996**, *116*, 209–216. doi:10.1016/0378-3812(95)02889-7
- [176] Ojeda Toro, J.C.; Dobrosz-Gómez, I.; Gómez García, M.Á. Sodium sulfate solubility in (water+ethanol) mixed solvents in the presence of hydrochloric acid: Experimental measurements and modeling. *Fluid Phase Equilibria* **2014**, *384*, 106–113. doi:10.1016/j.fluid.2014.10.025
- [177] Unger, M.; Harnacke, B.; Noda, I.; Siesler, H.W. Solvent interactions in methanol/N, N-dimethylamide binary systems studied by Fourier transform infrared-attenuated total reflection (FT-IR/ATR) and two-dimensional correlation spectroscopy (2D-COS). *Appl. Spectrosc.* **2011**, *65*, 892–900. doi:10.1366/10-06141
- [178] Chhabra, R.P. Non-Newtonian Fluids: An Introduction. In *Rheology of Complex Fluids*; Krishnan, J.M., Deshpande, A.P., Kumar, P.B.S., Eds.; Springer New York: New York, NY, 2010; pp 3–34. ISBN 978-1-4419-6493-9
- [179] Lartigue-Peyrou, F. The use of phenolic compounds as free-radical polymerization inhibitors. *The Roots of Organic Development*; Elsevier, 1996; pp 489–505. ISBN 9780444824349
- [180] Darvishi; Rahimpour; Raeissi. A Theoretical and Experimental Study for Screening Inhibitors for Styrene Polymerization. *Processes* **2019**, *7*, 677. doi:10.3390/pr7100677
- [181] Fu, G.; Kyu, T. Effect of Side-Chain Branching on Enhancement of Ionic Conductivity and Capacity Retention of a Solid Copolymer Electrolyte Membrane. *Langmuir* **2017**, *33*, 13973–13981. doi:10.1021/acs.langmuir.7b03449
- [182] Fox, T.G.; Loshaek, S. Influence of molecular weight and degree of crosslinking on the specific volume and glass temperature of polymers. *J. Polym. Sci.* **1955**, *15*, 371–390. doi:10.1002/pol.1955.120158006

- [183] Evans, J.; Vincent, C.A.; Bruce, P.G. Electrochemical measurement of transference numbers in polymer electrolytes. *Polymer* **1987**, *28*, 2324–2328. doi:10.1016/0032-3861(87)90394-6
- [184] Siekierski, M.; Bukat, M.; Ciosek, M.; Piszcz, M.; Mroczkowska-Szerszeń, M. Transference Number Determination in Poor-Dissociated Low Dielectric Constant Lithium and Protonic Electrolytes. *Polymers (Basel)* **2021**, *13*. doi:10.3390/polym13060895
- [185] Tułodziecki, M.; Tarascon, J.-M.; Taberna, P.-L.; Guéry, C. Catalytic reduction of TFSI-containing ionic liquid in the presence of lithium cations. *Electrochemistry Communications* **2017**, *77*, 128–132. doi:10.1016/j.elecom.2017.02.014
- [186] Shin, W.; Manthiram, A. A Facile Potential Hold Method for Fostering an Inorganic Solid-Electrolyte Interphase for Anode-Free Lithium-Metal Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2022**, *61*, e202115909. doi:10.1002/anie.202115909
- [187] Theuerkauf, D.; Swan, L. Characteristics of Open Circuit Voltage Relaxation in Lithium-Ion Batteries for the Purpose of State of Charge and State of Health Analysis. *Batteries* **2022**, *8*, 77. doi:10.3390/batteries8080077

8 Zugrundeliegende Publikationen

Publikation 1

„Synthesis and characterization of hyperbranched polyglycerols with various degree of methylation employing phase-transfer conditions“



Graphical Abstract von Publikation 1 [24]

Autoren: Niklas Neumann, Laura Boskamp, Andreas Hartwig,
Katharina Koschek

Journal: Polymer

Veröffentlichungsdatum: 06.07.2021

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124002>

Zusammenfassung

Eine Synthesemethode zur partiellen Methylierung der Hydroxylgruppen von hyperverzweigten Polyglycerolen wird beschrieben. Die Methylierung wurde durch eine Kombination aus Phasentransferkatalyse mit Dimethylsulfat und Tetrabutylammoniumbromid und der Verwendung eines Mischbett-Ionenaustauschers zur Aufreinigung erreicht. Verschiedene Methylierungsgrade zwischen 0 % und 98 % konnten über die zugesetzte Menge an Alkylierungsmittel kontrolliert eingestellt werden, was zu modifizierten Polymeren mit moderaten Polydispersitäten führte. Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie wurden der Methylierungsfortschritt und die resultierende Makromolekülstruktur charakterisiert. Der Methylierungsgrad wirkte sich auf assoziative intra- und intermolekulare Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen aus, was mitunter zu einer Verringerung der Glasübergangstemperatur und der Viskosität mit zunehmender Hydroxylumsetzung führte. Die Schwächung der Wasserstoffbrückenbindungen spiegelte sich in der Infrarotspektroskopie wider. Die Verschiebung der OH-Bande erweist sich als nützlich für eine einfache Abschätzung des Methylierungsgrades.



Contents lists available at ScienceDirect

Polymer

journal homepage: www.elsevier.com/locate/polymer

Synthesis and characterization of hyperbranched polyglycerols with various degree of methylation employing phase-transfer conditions

Niklas Neumann^{a,b}, Laura Boskamp^a, Andreas Hartwig^{a,b}, Katharina Koschek^{a,*}

^a Fraunhofer Institute for Manufacturing Technology and Advanced Materials, Wiener Straße 12, 28359 Bremen, Germany

^b University of Bremen, Department 2 Biology/Chemistry, Leobener Straße 3, 28359 Bremen, Germany

ARTICLE INFO

Keywords:

Hyperbranched polyglycerol
Partial methylation
Phase-transfer catalysis

ABSTRACT

A simple method for partial methylation of the hyperbranched polyglycerol hydroxyl groups was achieved by a combination of phase-transfer catalysis approach with dimethyl sulfate and tetrabutylammonium bromide and the use of a mixed-bed ion exchanger for purification. Various degrees of methylation between 0 and 98% could be adjusted in a controlled manner via the added amount of alkylating agent resulting in modified polymers with moderate polydispersities. NMR spectroscopy was used to determine the methylation progress and the resulting molecular structure. The methylation degree affected associative intra- and intermolecular interactions, such as hydrogen bonds, entailing reduced glass transition temperature and viscosities with increasing hydroxyl group conversion. In addition, the attenuation of hydrogen bonds upon methylation proved to facilitate a straightforward estimation of methylation degree by infrared spectroscopy.

1. Introduction

Hyperbranched structures were introduced by fundamental concepts in the 1940s [1] and are still of great interest in current research [2–6]. Especially, hyperbranched polyglycerols (*hbPG*) enabling various further modifications due to their high number of functional groups and structures offer a wide range of special applications. In a large number of publications [7–15] the alkylation of hydroxyl groups was highlighted and demonstrated on various polyol-based compounds. Partial methylation as a strategy to reduce associating interaction, such as hydrogen bonds, paves the way for novel precursor macromolecules. While various approaches exist for the synthesis and modification of polyglycerols [16], primarily protective group chemistry has been reported for a targeted partial methylation [9,15].

First investigations to polymerize glycidol in the presence of various base catalysts were carried out by Sandler and Berg [17]. At the end of the 19th century, Sunder et al. [18] developed an established method for preparation of *hbPG*. Following an anionic polymerization mechanism and using a rapid cation-exchange equilibrium, various *hbPG* of controlled molecular weights in the range between 1000 and 6500 Da and narrow molecular weight distributions ($M_w/M_n < 1.5$) could be synthesized. Side reactions, such as polymerization without initiator and associated formation of cyclic species, could be reduced. *HbPG* with high

molecular weight (up to 700,000 Da) can be prepared by adding dioxane as an emulsifying agent to the reaction medium [19].

An initial approach of partial as well as selective methylation was reported by Haag et al. [9]. The study referred to the core-shell type architecture of *hbPG* where hydrophobic substituents were selectively introduced in the interior or in the periphery of the polymer. This was achieved by protecting all 1,2-diols of terminal glycerol units followed by methylation via alkyl halides of the remaining hydroxyl groups localized in linear units under phase-transfer conditions. After deprotection, using an acidic ion exchange resin, core-methylated polyglycerols were obtained. This method could also be used to prepare fully alkylated polyglycerols.

Based on the work from Osterwinter et al. [13], in which the linear counterpart (*linPG-OH/-OMe*) were investigated, Schubert et al. systematically discussed melt rheologies and thermal phase transitions of various *hbPG* samples [14]. *HbPG* with interacting hydroxyl groups (*hbPG-OH*) and modified *hbPG* with non-associating groups, namely permethylated (*hbPG-OMe*) and fully trimethylsilylated (*hbPG-OSiMe₃*) polyglycerols, were correlated and investigated in a broad range of molecular weight. A plateau in dynamic moduli and detected relaxations lead to the conclusion that entanglement behaviour in high molar mass region occurred.

Another approach of partial methylation was published in a related

* Corresponding author.

E-mail address: katharina.koschek@ifam.fraunhofer.de (K. Koschek).

<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124002>

Received 6 April 2021; Received in revised form 23 June 2021; Accepted 5 July 2021

Available online 6 July 2021

0032-3861/© 2021 Elsevier Ltd. All rights reserved.

thermorheological study [15], where synthesized linear polyglycerols ($\text{linPG-OH}_x\text{-OMe}_y$) with tailored degree of methylation served as an adjustable compound. The presented two-step synthesis included a random cationic polymerization of ethoxy ethyl glycidyl ether (EEGE) and glycidyl methyl ether (GME) in a controlled manner followed by a subsequent acidic cleavage of the acetal protective groups. After deprotection only primary hydroxyl groups could be obtained due to the usage of EEGE. However, partial methylation of linear polyglycerols using the common methylation under phase-transfer conditions has not been considered.

In this work, a synthetic strategy for functionalized *hbPG* with various degree of methylation without the need of protecting groups has been investigated. Based on mentioned polyether polyol, a partial methylation of the reactive end groups could be adjusted by various amounts of alkylating agent and phase-transfer catalysis conditions. Furthermore, the benefit of usage a mixed-bed ion exchanger for purification has been proven.

2. Experimental part

2.1. Materials

The following reagents, materials and solvents were purchased from Sigma-Aldrich (Taufkirchen, Germany) and used as received, unless otherwise mentioned: 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propane (TMP, $\geq 98.0\%$), potassium methanolate (CH_3OK , $\geq 97.0\%$), glycidol (96%), sodium hydroxide (NaOH , $\geq 99.0\%$), tetrabutylammonium bromide (TBAB, $\geq 99\%$), dimethyl sulfate (DMS, $\geq 99.8\%$), hydrochloric acid solution (HCl (aq), 37%), ion exchanger Amberlite® IR-120 (strongly acidic cation exchanger, H^+ form), ion exchanger Amberlite® IRN-150 (mixed-bed ion exchanger, strongly acid H^+ form and strongly basic OH^- form), methanol (MeOH , $\geq 99.9\%$, dried over molecular sieves 3 Å), ethanol (EtOH , $\geq 99.5\%$) and tetrahydrofuran (THF, $\geq 99.9\%$). Acetone (99.5%) was purchased from PanReac AppliChem ITW Reagents (Darmstadt, Germany) and dimethyl sulfoxide- d_6 ($\text{DMSO-}d_6$, 99.8%) from Deutero GmbH (Kastellaun, Germany).

2.2. Methods

NMR ^1H , inverse gated-decoupling ^{13}C , DEPT-135, HSQC and HMBC NMR spectra were recorded on a Bruker AVANCE NEO 600 MHz spectrometer and are calibrated internally to residual central signal of the deuterated $\text{DMSO-}d_6$ solvent ($\delta_{\text{H}} = 2.50$ ppm, $\delta_{\text{C}} = 39.5$ ppm). All spectra were processed using MestReNova software (version 10.0.2).

FTIR FTIR-spectra were recorded on a Bruker ALPHA II series spectrometer equipped with an ALPHA's Platinum ATR single reflection diamond ATR module. Spectra were averaged over 32 scans using a resolution of 2 cm^{-1} over the IR range of $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. The data were analyzed using Bruker OPUS software (version 8.1).

SEC Size-exclusion chromatography (SEC) measurements were performed with a PSS-SECcurity 1260 HPLC-pump (flow rate: 1.0 ml/min), PSS GRAM column ($10\text{ }\mu\text{m}$, $8.0 \times 300.0\text{ mm}$, $30/100/3000\text{ \AA}$ porosity) operating at $70\text{ }^\circ\text{C}$ and a SECcurity² RI-detector using N,N -dimethylformamide (DMF, 0.01 M lithium bromide (LiBr)) as an eluent. Calibration was achieved with polyethyleneglycol (PEG) standards provided by Polymer Standards Service (PSS). Molecular weights and dispersity analysis were calculated with PSS-WinGPC UniChrom software (version 8.33).

DSC Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were performed on a TA Instruments Discovery DSC in the range of -90 to $100\text{ }^\circ\text{C}$ at a heating rate of 10 K min^{-1} . The glass transition temperature (T_g) was determined from the maximum of the first derivative of heat flow during the second heating via TA Instruments TRIOS software (version 4.5.0). Samples were dried at least 2 d at $80\text{ }^\circ\text{C}$ *in vacuo* before measurements.

Rheology Viscosities were determined by using a TA Instruments

Discovery HR-2 hybrid rheometer with 8 mm plate-plate geometry and a shear rate ramp ($0\text{--}10\text{ s}^{-1}$) at $30\text{ }^\circ\text{C}$. The shear gap was set to $200\text{ }\mu\text{m}$. Evaluation was done by TA Instruments TRIOS software (version 4.5.0).

2.3. Synthesis

2.3.1. Synthesis of hyperbranched polyglycerol

HbPG was synthesized according to a method introduced by Sunder et al. [18]. The following describes the synthesis of polyglycerol based on 1,1,1-tris(hydroxymethyl)propane (TMP) with an initiator/monomer ratio of 1:40. The bulk polymerization was carried out in a three-neck roundbottom flask equipped with a mechanical stirrer. TMP (2.536 g , 18.9 mmol , 1 eq.) was partially deprotonated (10%) with potassium methanolate solution (0.398 g , 5.7 mmol , 0.3 eq. in methanol (4.4 ml)). The excess of methanol was distilled off *in vacuo* from the melt at $60\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$. Glycidol (50 ml , 756 mmol , 40 eq.) was added dropwise with a syringe pump over a period of 16 h at $95\text{ }^\circ\text{C}$ under nitrogen atmosphere. After polymerization, the reaction mixture was dissolved in methanol and neutralized through a column containing a methanol conditioned cation-exchange resin (Amberlite® IR-120). The polymer was precipitated twice from methanol solution into excess of acetone. Finally, the product was dried for 7 d at $85\text{ }^\circ\text{C}$ *in vacuo*. *HbPG* was obtained as a transparent, highly viscous liquid with isolated yield of 94%.

2.3.2. Synthesis of partially methylated polyglycerols

In a three-necked flask, the synthesized *hbPG* (4.0 g , 1.3 mmol (with $M_n \approx 3097\text{ g/mol}$)) was dissolved in water (12.5 ml). The flask was equipped with a mechanical stirrer, reflux condenser and a septum. NaOH (12.9 g , 323 mmol , 5.8 eq. per OH group) was added in portions to the aqueous *hbPG*-solution while stirring followed by TBAB (1.790 g , 5.6 mmol , 0.1 eq. per OH group) and THF (12.6 ml). Under vigorous stirring chosen aliquot of dimethyl sulfate (DMS) (e.g. 5.3 ml , 55.9 mmol , 1.0 eq. per OH group) was slowly added (1.0 ml/h) to the mixture at $40\text{ }^\circ\text{C}$ using a syringe pump. The used amount of DMS depends on the content of hydroxyl groups from the starting macromolecule and targeted methylation degree. After complete addition of alkylating agent, the mixture was stirred for further 16 h at $40\text{ }^\circ\text{C}$.

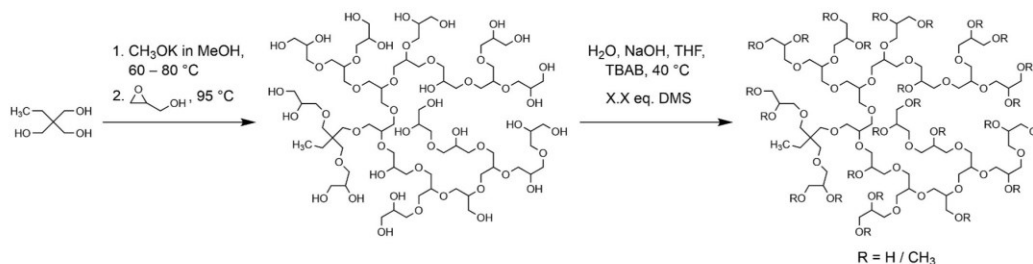
The reaction mixture was mixed with water (20 mL) followed by evaporation *in vacuo* to remove the organic solvent. Additionally, the heterogeneous mixture was filled up to approx. 50 mL with water. Under stirring conc. HCl (10 M) was slowly added to the turbid mixture, until a neutral pH value was adjusted by using a pH meter. Subsequently, the aqueous mixture was concentrated for two days at $60\text{ }^\circ\text{C}$. After drying and manual mixing, a crystalline polymer containing residue remains, which was extracted three times with EtOH ($3 \times 40\text{ ml}$). The organic solutions were decanted and filtered. The combined organic solutions were shaken together with an EtOH conditioned ion exchange resin (Amberlite® IRN-150) (27.2 g) for 4 h. After removal of residual salt and catalyst, the colourless organic phase was separated from the resin by using a frit. As far as possible, the solvent was removed by rotary evaporation. Finally, the product was dried for 3–4 days *in vacuo* at $80\text{ }^\circ\text{C}$.

Depending on the degree of methylation, highly viscous to low viscous, colourless products were obtained with yields in the range of 63–91%, respectively.

3. Results and discussion

3.1. Tailoring degree of methylation

The synthesis of hyperbranched polyglycerols (*hbPG*) and the subsequent methylation step were performed as shown in Scheme 1. In a first step, an anionic ring-opening polymerization of glycidol, a cyclic AB_2 -type monomer, was carried out as known from literature resulting *hbPG* [18]. For this, 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propane (TMP) was used as core molecule, which was proportionally deprotonated by an



Scheme 1. Two-step synthesis route of *hbPG-OH_x/OMe_y* with varying degree of methylation.

alcohol/alcoholate mixture *in vacuo*. The amount of monomer was calculated from the predefined initiator to monomer ratio of 1:40. In order to reduce side reactions, such as self-polymerization of the monomers as well as macrocyclic formation, a low and constant monomer concentration was provided within the reaction mixture. Subsequent processing steps included ion exchange, precipitation and drying. The synthesized *hbPG* batch served as a precursor for the second step aiming at partially methylated hyperbranched polyglycerol with varying degrees of methylation (DM).

The methylation reaction of *hbPG* was carried out by phase-transfer catalysis following previously published methods [8,9,13,14] applied for full methylation. An aqueous sodium hydroxide solution and THF with TBAB as phase-transfer catalyst were used as a proven reaction medium. The polyglycerol suspension was mixed with selected amounts of the alkylating agent, whereas aliquots of alkylating agent refer to the hydroxyl groups present in the *hbPG* and the targeted DM.

Deviating from literature [9,13,14], dimethyl sulfate (DMS) served as alkylating agent. Compared to methyl iodide [9,13,14], the similar reactivity, the slightly lower toxicity, the lower vapour pressure as well as cost efficiency make DMS the favoured methylating agent in this reaction [20,21]. After complete conversion the work-up included neutralisation, drying and extraction benefitting from full dissolution of all partially methylated products and limited solubility of the formed sodium chloride and sodium sulfate in ethanol [22,23] as extraction solvent. In distinction from the conventional dialysis procedure [9], the ammonium-based phase-transfer catalyst and the remaining salts were completely removed in a selective way using a mixed-bed anion and cation ion exchanger. The removal of quaternary ammonium compounds by ion exchange was discussed in the work of Klimonda et al. [24]. A classical liquid-liquid extraction is complicated by worse phase separation caused by the emulsifying behaviour of the partially methylated macromolecules. Finally, depending on the DM, high to low viscosity, colourless partially methylated *hbPG* (*hbPG-OH_x/OMe_y*) were isolated. Subscripted numbers in the polymer description specify the ratio of OH/OMe groups in mol %. The individual reaction batches and the experimentally determined results are listed in Table 1.

3.2. Structural characterization

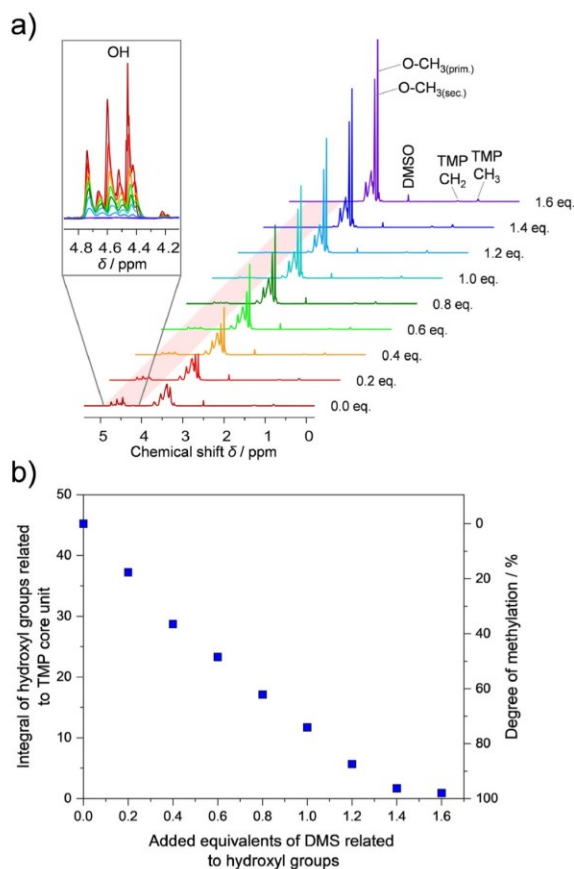
Scheme 2a shows ¹H NMR spectra of the *hbPG-OH_x/OMe_y* synthesized in individual reaction mixtures with selected aliquots of DMS. All ¹H NMR spectra were normalized to the CH₃ signal from the TMP core unit ($\delta_{\text{H}} = 0.75\text{--}0.85$ ppm), since primarily propagation occurs on the core unit. In the spectra, two low-intensity proton signals from the TMP core unit were observed at $\delta_{\text{H}} = 0.80$ and 1.30 ppm in high field. Between $\delta_{\text{H}} = 3.10$ and 3.80 ppm the superimposed, broad and low resolution signals were assigned to CH₂ as well as CH groups originating from the *hbPG* backbone structure (see SI-Fig. S1). Primary and secondary methoxy groups were identified at $\delta_{\text{H}} = 3.25$ ppm and 3.32 ppm, respectively. The broad proton signals between $\delta_{\text{H}} = 4.10\text{--}4.85$ ppm were assigned to the primary and secondary hydroxyl groups. The successful removal of the ammonium-based phase-transfer catalyst by ion exchange was confirmed by the absence of corresponding signals at $\delta_{\text{H}} = 0.93, 1.31, 1.57$ and 3.17 ppm, which were still present after extraction with ethanol (see SI-Fig. S2). According to the increasing amount of used DMS, the intensities of the primary and secondary methoxy groups increased, whereas the intensities of hydroxyl groups decreased simultaneously. A mutual dependency between these two functional groups becomes evident through the targeted methylation of hydroxyl groups. At the same time, a signal weakening at $\delta_{\text{H}} = 3.70$ ppm was observed as a result of methylation of the sterically demanding secondary hydroxyl group, which is localized at a CH backbone group from the linear 1,4-unit (see SI-Fig. S1). Additional HSQC experiments (see SI-Fig. S3) confirmed this observation.

The correlation between the integral of the hydroxyl groups with the integral of the CH₃ group of the core molecule allows determination of the DM. Due to signal overlap of the methoxy groups in the ¹H NMR, the integrals of the separated hydroxyl group signals between $\delta_{\text{H}} = 4.10\text{--}4.85$ ppm were utilized for quantification. The relationship between the signal intensity or the integral of the hydroxyl groups in relation to the added equivalents of DMS and the resulting DM are illustrated in Scheme 2b. With an equimolar ratio of DMS to hydroxyl groups, a DM of 74% was reached while an excess of 1.6 eq. DMS per

Table 1
HbPG-OH_x/OMe_y polymers with added equivalents of alkylating agent (DMS) during synthesis, degree of methylation (DM), molecular weight, polydispersity index (PDI), viscosity (η) and glass transition temperature (T_g).

No.	DMS eq. ^a	Name ^b	DM ^b /%	M_n^c (theo.)/g/mol	M_w^d /Da	M_w^d /Da	PDI ^d (M_w/M_n)	T_g /°C	η /Pa·s
1	0.0	<i>hbPG-OH_{1.00}/OMe_{0.00}</i>	0	3097	2260	2880	1.28	-19	2061.4
2	0.2	<i>hbPG-OH_{0.82}/OMe_{0.18}</i>	18	3205	2360	3140	1.33	-28	457.4
3	0.4	<i>hbPG-OH_{0.63}/OMe_{0.37}</i>	37	3320	2350	3080	1.31	-36	99.2
4	0.6	<i>hbPG-OH_{0.52}/OMe_{0.48}</i>	48	3386	2300	3070	1.33	-43	31.9
5	0.8	<i>hbPG-OH_{0.38}/OMe_{0.62}</i>	62	3472	2120	2910	1.37	-49	13.7
6	1.0	<i>hbPG-OH_{0.26}/OMe_{0.74}</i>	74	3543	1990	2780	1.39	-56	3.8
7	1.2	<i>hbPG-OH_{0.13}/OMe_{0.87}</i>	87	3622	1930	2670	1.38	-63	2.1
8	1.4	<i>hbPG-OH_{0.04}/OMe_{0.96}</i>	96	3677	1960	2980	1.52	-69	0.7
9	1.6	<i>hbPG-OH_{0.02}/OMe_{0.98}</i>	98	3688	1790	2540	1.42	-70	0.3

^aEquivalents refer to the molar ratio between DMS and OH-groups in the polymer; ^bComposition and DM determined via ¹H NMR by integration of OH-groups compared CH₃-group of the TMP core unit; ^cTheoretical molecular weights were calculated on the basis of an initiator/monomer ratio of 1:40; ^dMolecular weight and molecular-weight distribution characterized by SEC (DMF, PEG standards).



Scheme 2. a) ^1H NMR spectra of all $\text{hbPG-OH}_x/\text{OMe}_y$ with DMS equivalents on the right-hand side of each spectrum (DMSO- d_6 , 600 MHz, 298 K); b) Determined integrals of hydroxyl groups in relation to the TMP core unit and the resulting degree of methylation in dependence on the added equivalents of DMS, respectively.

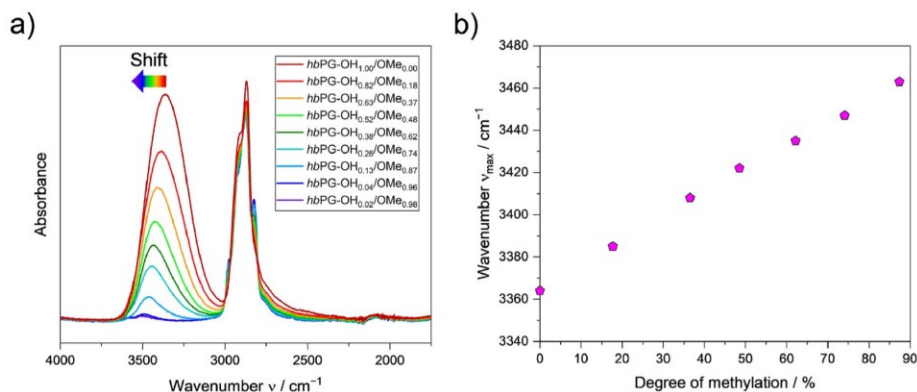
hydroxyl group resulted in an almost full conversion with a DM of 98%. With increasing DM, the integral of the hydroxyl groups decreases continuously, which indicates a uniform conversion rate and good

reaction control. Whereby, the plateau at approx. 1.4–1.6 eq. indicates a decrease in the conversion rate. Within this process, higher DM (>98%) can presumably only be synthesized with a much larger excess of DMS. Furthermore, it can be concluded, based on the quantity of over-stoichiometric amounts of alkylating agent, that not both methyl groups of DMS were incorporated in the products due to low temperature [21] and hydrolysis [11,20]. As shown in Scheme 2b, this work enables an adjustment of any DM via the added stoichiometry of DMS.

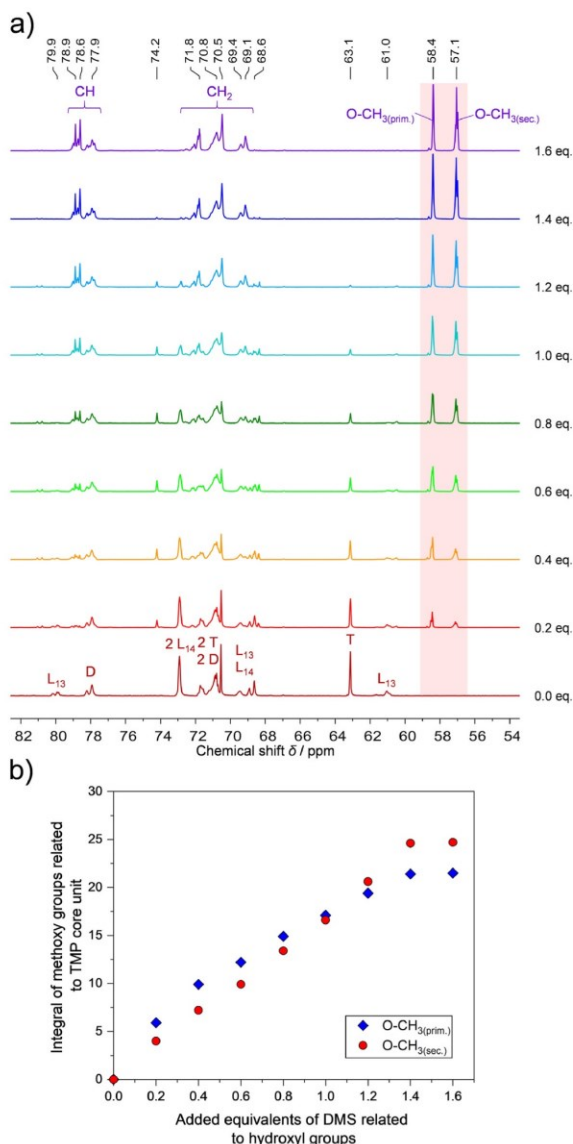
The structural effect of methylation was confirmed by comparison of FTIR spectra of the various $\text{hbPG-OH}_x/\text{OMe}_y$ revealing a decrease of signal intensities of the broad OH stretching bands at $\nu = 3650\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ as well as a monotonic shift of the maxima to higher wavenumbers with increasing DM (Scheme 3a). The decrease of the OH band results from the increasing conversion of hydroxyl groups with the consequence of concentration-dependent attenuation of hydrogen bonds, which has an effect on a strengthening of the covalent O–H bond [25]. As described in the literature [13,14], a similar phenomenon of the frequency shift of the OH band with temperature dependency is attributed to the hydrogen bond strength. As shown in Scheme 3b, the peak maximum shift is directly proportional to the DM. That facilitates determination of DM of unknown $\text{hbPG-OH}_x/\text{OMe}_y$ samples from the position of the OH band maxima via FTIR at constant temperature after calibration by ^1H NMR as a straightforward method to characterize $\text{hbPG-OH}_x/\text{OMe}_y$.

Observations from ^1H NMR experiments were also in agreement with the stacked inverse gated-decoupling ^{13}C NMR spectra (Scheme 4a). Chemical shifts of carbon atoms corresponding to the terminal, and dendritic units as well as linear 1,3- and 1,4-units (T, D, L₁₃, L₁₄) of the unmodified hbPG are already presented in detail in the literature [18, 26–29]. For further evaluation, all ^{13}C NMR spectra from individual reaction batches were normalized to the CH_3 signal from the TMP core unit ($\delta_{\text{C}} = 7.3\text{--}7.8\text{ ppm}$). Using HSQC experiment (see SI-Fig. S4), carbon signals at $\delta_{\text{C}} = 57.1$ and 58.4 ppm can be assigned to the secondary and primary methoxy groups, respectively. The chemical shift of the primary methoxy groups is also confirmed by the work of Schubert et al. [15]. From the product with the highest DM (98%), signal clusters of CH_2 groups between $\delta_{\text{C}} = 68.8$ and 73.0 ppm and CH groups between $\delta_{\text{C}} = 77.5$ and 79.3 ppm can be identified by DEPT-135 experiment (see SI-Fig. S5). Across all ^{13}C NMR spectra, the CH_2 signal at $\delta_{\text{C}} = 74.2\text{ ppm}$, which initially increased and then disappeared with increasing DM, results from a partially methylated terminal structural unit. Carbon atoms that bond primary or secondary methoxy groups could be assigned using HMBC experiments (see SI-Fig. S6). Corresponding methylene groups ($\text{CH}_2\text{-OCH}_3$) and methine groups (CH-OCH_3) are localized superimposed at $\delta_{\text{C}} \approx 71.7\text{ ppm}$ and $\delta_{\text{C}} \approx 78.8\text{ ppm}$, respectively.

For further elucidation of hydroxyl group reactivity, the integral



Scheme 3. FTIR-spectra of all $\text{hbPG-OH}_x/\text{OMe}_y$ with a) various DM and b) the wavenumbers ν_{max} of the OH intensity maxima in relation to degree of methylation. Due to weak intensities, maxima at degrees of methylation $\geq 96\%$ were not determined.



Scheme 4. a) Inverse-gated decoupling ^{13}C NMR spectra of all $hbPG-OH_x/OMe_y$ with DMS equivalents on the right-hand side of each spectrum (DMSO- d_6 , 151 MHz, 298 K); b) Integrals of primary and secondary methoxy groups in relation to the TMP core unit in dependence on DMS equivalents determined via inverse-gated decoupling ^{13}C NMR.

from the CH_3 group of the TMP core unit was correlated with the separated carbon signals of the methoxy groups, respectively. Scheme 4b shows that with increasing aliquot of DMS, the conversion rate of the primary and secondary methoxy groups varies. This indicates the different reactivity of the primary and secondary hydroxyl groups, whereby primary groups are preferential methylated in a concentration-dependent manner. The higher relative abundance of structural units in the backbone containing a secondary hydroxyl group is reflected in the integrated signals at higher DMS concentrations. At stoichiometric ratio (1.0 eq. of DMS per hydroxyl group), primary and secondary methoxy groups are present in a similar concentration range in $hbPG-OH_x/OMe_y$

with a DM of 74%.

For the characterization of the basic architecture of the $hbPG$ backbone, the degree of branching (DB) and number-average degree of polymerization (DP_n) were determined by means of inverse gated-decoupling ^{13}C NMR experiment via the relative abundances, starting from the respective structural units (see SI-Fig. S1) (relative abundances: $L_{13} \approx 10.8\%$, $L_{14} \approx 28.3\%$, $D \approx 26.6\%$, $T \approx 34.3\%$) of the unmodified $hbPG$. The following equations [18,30] were used for the calculation of DB (1) and DP_n (2):

$$DB = \frac{2D}{2D + L_{13} + L_{14}} \approx 0.57 \quad (1)$$

$$\overline{DP}_n = \frac{T + L_{13} + L_{14} + D}{T - D} \cdot f_c \approx 39 \quad (2)$$

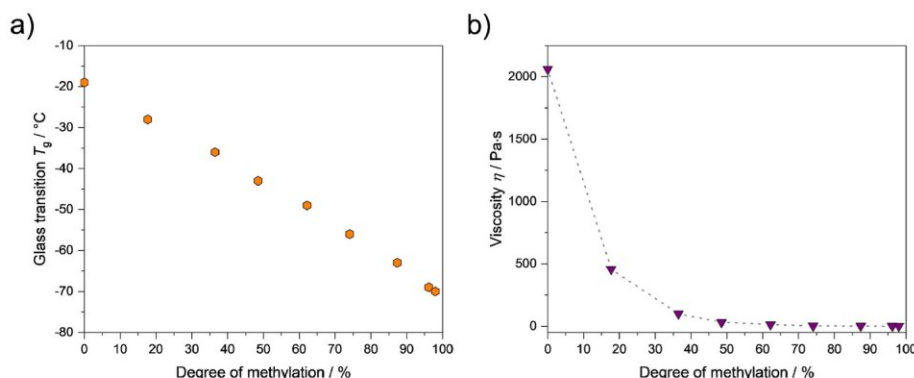
In eqs. (1) and (2) the acronyms T, D, L_{13} and L_{14} represent the structural fractions of terminal, dendritic, linear 1,3-units and linear 1,4-units, respectively. The functionality of the nuclear molecule is indicated by f_c . The inverse gated-decoupling ^{13}C NMR experiments allow for quantitative evaluation via signal integration. The calculated DB value for the synthesized $hbPG$ sample equals 0.57, which is within the range for an AB_2 polymerization of this type of monomer described in literature [18]. Assuming that each macromolecule contains a TMP core unit, the calculated DP_n is 39. As expected, this value is slightly lower with respect to the used initiator to monomer ratio [18]. Overall, the values for DB and DP_n confirm the intended hyperbranched architecture of the polymer backbone, which can also be assumed for the synthesized $hbPG-OH_x/OMe_y$.

3.3. Effect of degree of methylation on molecular mass

The impact of the methylation process on structural integrity was studied by size exclusion chromatography (SEC) comparing DM dependent molecular mass (see SI-Fig. S7, Table 1). All polymer samples had a monomodal molecular weight distribution and moderate polydispersities (M_w/M_n) between 1.28 and 1.52 were obtained. This indicates a decomposition-free and consistent modification of the macromolecules. Since all $hbPG-OH_x/OMe_y$ originate from the same batch of unmodified $hbPG$ synthesized with an initiator to monomer ratio of 1:40, the molecular weights should increase with increasing DM due to the introduction of methyl groups. However, the molecular weights obtained from SEC vary and even become smaller at higher DM. In addition, the obtained molecular mass of the polymer samples were significantly smaller compared to the theoretically calculated ones. Though the results should be treated with caution as the calibration was carried out using linear PEG standards that possess a different hydrodynamic radius compared to the $hbPG-OH_x/OMe_y$ structures. Hydrogen bonds affect polymer-solvent as well as polymer-polymer interactions, which in turn influence the hydrodynamic volume and thus the retention time in the column [15]. Corresponding observations were reported in literature [15] for $linPG-OH_x/OMe_y$ with tailored DM. Derived theoretical molecular weights based on unmodified $hbPG$ are summarized for the methylated derivatives (Table 1).

3.4. DM affecting thermal and rheological behaviour

Dependency of the glass transition temperature T_g determined by DSC on the DM is shown in Scheme 5a. Values of all synthesized samples are listed in Table 1. The plot shows that T_g decrease continuously with increasing DM from -19 to -70 °C. The weakening of associative intra- or intermolecular interactions such as hydrogen bonds with decreasing hydroxyl group content enables chain segment movements with a small energy input. Accordingly, the DM dependent attenuation of the hydrogen bonds as confirmed by FTIR has the effect of reducing the glass transition temperature. Overall, the DSC data indicate an amorphous character as well as a uniform modification as only one glass transition



Scheme 5. a) Glass transition temperature (T_g) in dependence on the degree of methylation; b) Viscosities in dependence on the degree of methylation at 30 °C and a shear rate of 5.0 s⁻¹.

temperature was identified in each thermogram (see SI-Fig. S8), which is consistent with the results obtained from NMR and SEC studies. The observations in relation to T_g behaviour are consistent with the insights obtained from *lin*PG-OH_x/OMe_y with tailored DM [15].

Since viscosity significantly depends on the structure and functionality of the macromolecules, rheological properties were investigated at 30 °C. Shear diagrams (see SI-Fig. S9) reveal that the measured viscosities of all polymer samples are independent on the applied shear rate, which corresponds to the characteristic feature of Newtonian fluids [31]. With increasing DM, an exponential viscosity decrease is observed at a shear rate of 5 s⁻¹ (Scheme 5b, Table 1). As expected, the unmodified *hb*PG-OH_{1.00}/OMe_{0.00} had the highest viscosity of 2061 Pa·s, whereas the modified *hb*PG-OH_{0.02}/OMe_{0.98} sample with the highest DM had the lowest viscosity of 0.3 Pa·s. This relationship can be explained by the DM dependent weakening of intra- or intermolecular interactions. While in these compounds associative interactions such as hydrogen bonds cause a temporary network formation, the influence of topological entanglement interactions due to the hyperbranched architecture and low molecular weights is considered to be minor [14].

4. Conclusion

For the first time, hyperbranched polyglycerols with adjustable degree of methylation applying a straightforward synthetic route are described. The controlled partial methylation of polymer hydroxyl groups with degrees of methylation ranging between 0 and 98% was achieved with varying amounts of DMS as methylating agent and an almost linear dependence between the degree of methylation and the used DMS concentration. Both, the use of DMS and a mixed-bed ion exchanger for purification proved to be beneficial and efficient for this synthesis route. Primary hydroxyl groups and the sterically more demanding secondary hydroxyl groups are methylated homogeneously as was proven by ¹H and ¹³C NMR studies. Furthermore, inverse-gated decoupling ¹³C NMR studies proved that primary hydroxyl groups exhibit a higher reactivity, whereas the relative abundance of secondary hydroxyl results their overexposed methylation at higher DMS concentrations.

The direct influence of methylation on associative interactions caused by hydrogen bonds in *hb*PG structure caused a monotonic shift of the OH band to higher wavenumbers in FTIR spectra facilitating a straightforward determination of DM of unknown *hb*PG-OH_x/OMe_y samples from the position of the OH band maxima after calibration. Furthermore, the effect on hydrogen bonds explains a continuous decrease in glass transition temperature and viscosities with decreasing hydroxyl group content.

Partial methylation of hyperbranched polyether polyols affects

solubility, e.g. in polar aprotic solvents such as dichloromethane, and leads to a significant reduction in viscosity, which is expected to have a beneficial effect on following reaction and processing steps. The described two step synthesis allows a targeted and adjustable methylation of highly branched polyglycerols. This gives access to various *hb*PG derivatives by the use of additional or other alkylation agents for further functionalization offering a wide range of application. Moreover, this approach has potential to be transferred to other base-stable polyols.

CRediT authorship contribution statement

Niklas Neumann: Conceptualization, Investigation, Visualization, Writing – original draft. **Laura Boskamp:** Writing – review & editing, Project administration. **Andreas Hartwig:** Supervision. **Katharina Koschek:** Supervision, Funding acquisition, Resources.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The authors thank Johannes Stelten (University of Bremen) for the implementation of the inverse-gated decoupling ¹³C NMR experiment. K. Koschek gratefully acknowledge the financial support from the Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) through the NanoMatFutur award (DuroCycleFVK 03XP0001).

Appendix B. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124002>.

References

- [1] P.J. Flory, Molecular size distribution in three dimensional polymers. I. Gelation 1, J. Am. Chem. Soc. 63 (1941) 3083–3090, <https://doi.org/10.1021/ja01856a061>.
- [2] M. Calderón, M.A. Quadir, S.K. Sharma, R. Haag, Dendritic polyglycerols for biomedical applications, Adv. Mater. (Deerfield Beach, Fla 22 (2010) 190–218, <https://doi.org/10.1002/adma.200902144>.
- [3] D. Wilms, S.-E. Stiriba, H. Frey, Hyperbranched polyglycerols: from the controlled synthesis of biocompatible polyether polyols to multipurpose applications, Acc. Chem. Res. 43 (2010) 129–141, <https://doi.org/10.1021/ar900158p>.
- [4] D. Yan, C. Gao, H. Frey, Hyperbranched Polymers, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, 2011.

- [5] D. Wang, T. Zhao, X. Zhu, D. Yan, W. Wang, Bioapplications of hyperbranched polymers, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 4023–4071, <https://doi.org/10.1039/C4CS00229F>.
- [6] Y. Zheng, S. Li, Z. Weng, C. Gao, Hyperbranched polymers: advances from synthesis to applications, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 4091–4130, <https://doi.org/10.1039/C4CS00528G>.
- [7] W.N. Haworth III., —a new method of preparing alkylated sugars, *J. Chem. Soc. Trans.* 107 (1915) 8–16, <https://doi.org/10.1039/CT9150700008>.
- [8] R.M. Nougier, M. Mchich, Alkylation of pentaerythritol and trimethylolpropane, two very hydrophilic polyols, by phase-transfer catalysis, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 3296–3298, <https://doi.org/10.1021/jo00218a010>.
- [9] R. Haag, J.-F. Stumbé, A. Sunder, H. Frey, A. Hebel, An approach to Core–Shell-type Architectures in hyperbranched polyglycerols by selective chemical differentiation, *Macromolecules* 33 (2000) 8158–8166, <https://doi.org/10.1021/ma000831p>.
- [10] S.-C. Kim, T.H. Oh, D.W. Kim, C. Lee, Y. Kang, Ion-conducting hyperbranched PEG electrolytes derived from poly(glycidol), *Macromol. Res.* 17 (2009) 141–143, <https://doi.org/10.1007/BF03218669>.
- [11] J.-S. Chang, Y.-D. Lee, L.C.-S. Chou, T.-R. Ling, T.-C. Chou, Methylation of glycerol with dimethyl sulfate to produce a new oxygenate additive for diesels, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 655–661, <https://doi.org/10.1021/ie201612t>.
- [12] M. Sutter, W. Dayoub, E. Métaf, Y. Raoul, M. Lemaire, 1,2,3-Trimethoxypropane and glycerol ethers as bio-sourced solvents from glycerol. Synthesis by solvent-free phase-transfer catalysis and utilization as an alternative solvent in chemical transformations, *ChemCatChem* 5 (2013) 2893–2904, <https://doi.org/10.1002/cctc.201300458>.
- [13] C. Osterwinter, C. Schubert, C. Tonhauser, D. Wilms, H. Frey, C. Friedrich, Rheological consequences of hydrogen bonding: linear viscoelastic response of linear polyglycerol and its permethylated analogues as a general model for hydroxyl-functional polymers, *Macromolecules* 48 (2015) 119–130, <https://doi.org/10.1021/ma501674x>.
- [14] C. Schubert, C. Osterwinter, C. Tonhauser, M. Schömer, D. Wilms, H. Frey, C. Friedrich, Can hyperbranched polymers entangle? Effect of hydrogen bonding on entanglement transition and thermorheological properties of hyperbranched polyglycerol melts, *Macromolecules* 49 (2016) 8722–8737, <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00674>.
- [15] C. Schubert, P. Dreier, T. Nguyen, K. Maciol, J. Blankenburg, C. Friedrich, H. Frey, Synthesis of linear polyglycerols with tailored degree of methylation by copolymerization and the effect on thermorheological behavior, *Polymer* 121 (2017) 328–339, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.05.030>.
- [16] H. Frey, R. Haag, Dendritic polyglycerol: a new versatile biocompatible material, *Rev. Mol. Biotechnol.* 90 (2002) 257–267, [https://doi.org/10.1016/S1389-0352\(01\)00063-0](https://doi.org/10.1016/S1389-0352(01)00063-0).
- [17] S.R. Sandler, F.R. Berg, Room temperature polymerization of glycidol, *J. Polym. Sci. A-1 Polym. Chem.* 4 (1966) 1253–1259, <https://doi.org/10.1002/pol.1966.150040523>.
- [18] A. Sunder, R. Hanselmann, H. Frey, R. Mülhaupt, Controlled synthesis of hyperbranched polyglycerols by ring-opening multibranching polymerization, *Macromolecules* 32 (1999) 4240–4246, <https://doi.org/10.1021/ma990090w>.
- [19] R.K. Kainthan, E.B. Muliawan, S.G. Hatzikiriakos, D.E. Brooks, Synthesis, characterization, and viscoelastic properties of high molecular weight hyperbranched polyglycerols, *Macromolecules* 39 (2006) 7708–7717, <https://doi.org/10.1021/ma0613483>.
- [20] B.G. Hansen (Ed.), *European Union Risk Assessment Report: Dimethyl Sulphate*, European Chemicals Agency, Helsinki, 2002.
- [21] M. Selva, A. Perosa, Green chemistry metrics: a comparative evaluation of dimethyl carbonate, methyl iodide, dimethyl sulfate and methanol as methylating agents, *Green Chem.* 10 (2008) 457, <https://doi.org/10.1039/b713985c>.
- [22] S.P. Pinho, E.A. Macedo, Representation of salt solubility in mixed solvents: a comparison of thermodynamic models, *Fluid Phase Equil.* 116 (1996) 209–216, [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(95\)02889-7](https://doi.org/10.1016/0378-3812(95)02889-7).
- [23] J.C. Ojeda Toro, I. Dobrosz-Gómez, M.Á. Gómez García, Sodium sulfate solubility in (water+ethanol) mixed solvents in the presence of hydrochloric acid: experimental measurements and modeling, *Fluid Phase Equil.* 384 (2014) 106–113, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.10.025>.
- [24] A. Klimonda, I. Kowalska, Removal of quaternary ammonium compounds in ion exchange process, *E3S Web Conf.* 116 (2019) 34, <https://doi.org/10.1051/e3sconf/201911600034>.
- [25] M. Unger, B. Harnacke, I. Noda, H.W. Siesler, Solvent interactions in methanol/N,N-dimethylamide binary systems studied by Fourier transform infrared-attenuated total reflection (FT-IR/ATR) and two-dimensional correlation spectroscopy (2D-COS), *Appl. Spectrosc.* 65 (2011) 892–900, <https://doi.org/10.1366/10-06141>.
- [26] E.J. Vandenberg, Polymerization of glycidol and its derivatives: a new rearrangement polymerization, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 23 (1985) 915–949, <https://doi.org/10.1002/pol.1985.170230401>.
- [27] R. Tokar, P. Kubisa, S. Penczek, A. Dworak, Cationic polymerization of glycidol: coexistence of the activated monomer and active chain end mechanism, *Macromolecules* 27 (1994) 320–322, <https://doi.org/10.1021/ma00080a002>.
- [28] A. Dworak, W. Walach, B. Trzebiecka, Cationic polymerization of glycidol. Polymer structure and polymerization mechanism, *Macromol. Chem. Phys.* 196 (1995) 1963–1970, <https://doi.org/10.1002/macp.1995.021960616>.
- [29] D. Wilms, J. Nieberle, J. Klos, H. Löwe, H. Frey, Synthesis of hyperbranched polyglycerol in a continuous flow microreactor, *Chem. Eng. Technol.* 30 (2007) 1519–1524, <https://doi.org/10.1002/ceat.200700277>.
- [30] D. Hölter, A. Burgath, H. Frey, Degree of branching in hyperbranched polymers, *Acta Polym.* 48 (1997) 30–35, <https://doi.org/10.1002/actp.1997.010480105>.
- [31] R.P. Chhabra, Non-Newtonian fluids: an introduction, in: J.M. Krishnan, A. P. Deshpande, P.B.S. Kumar (Eds.), *Rheology of Complex Fluids*, Springer New York, New York, NY, 2010, pp. 3–34.

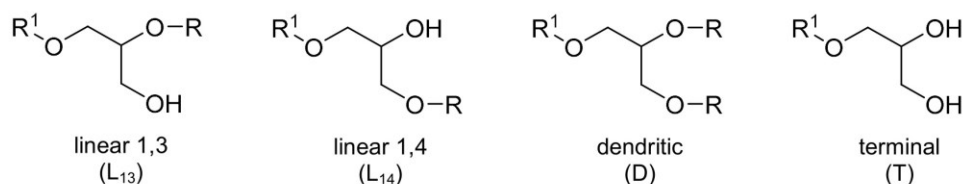
Supporting Information

Synthesis and characterization of hyperbranched polyglycerols with various degree of methylation employing phase-transfer conditions

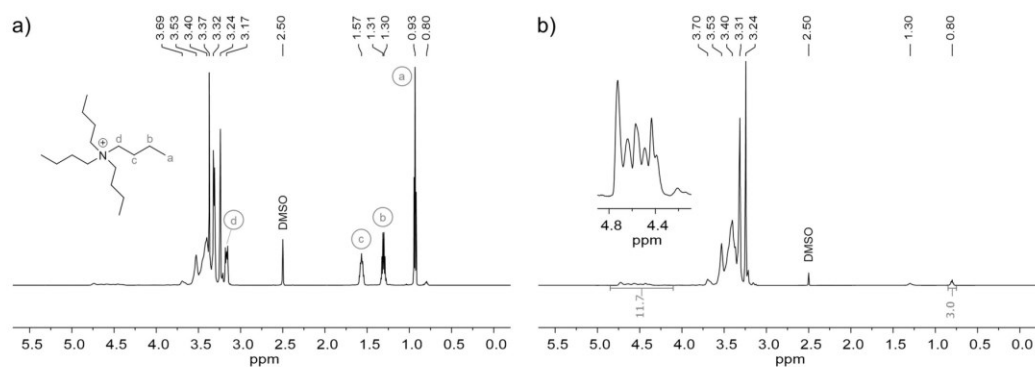
Niklas Neumann^{a,b}, Laura Boskamp^a, Andreas Hartwig^{a,b}, Katharina Koschek^a

^aFraunhofer Institute for Manufacturing Technology and Advanced Materials, Wiener Straße 12, 28359 Bremen, Germany

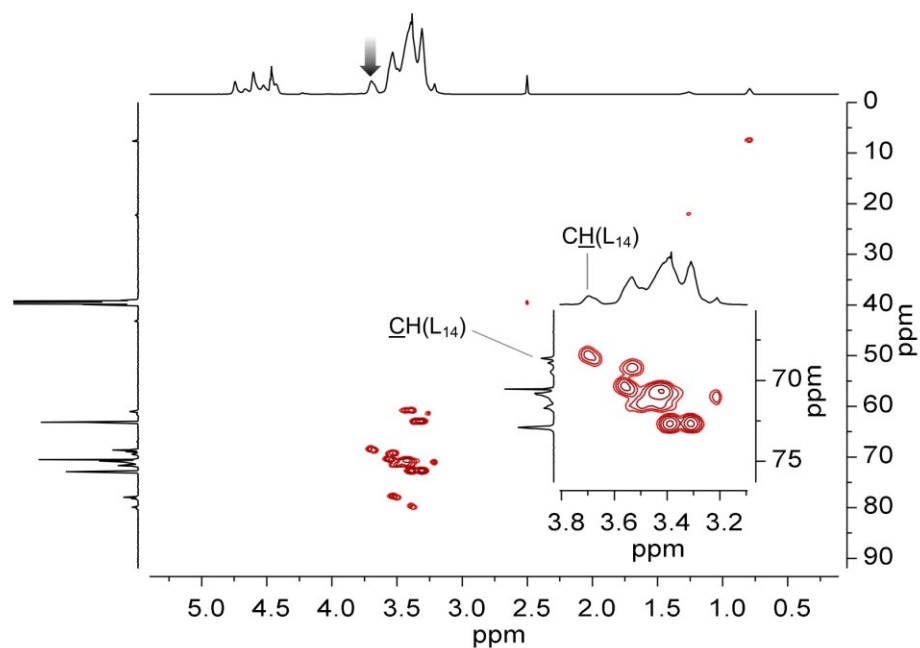
^bUniversity of Bremen, Department 2 Biology/Chemistry, Leobener Straße 3, 28359 Bremen, Germany



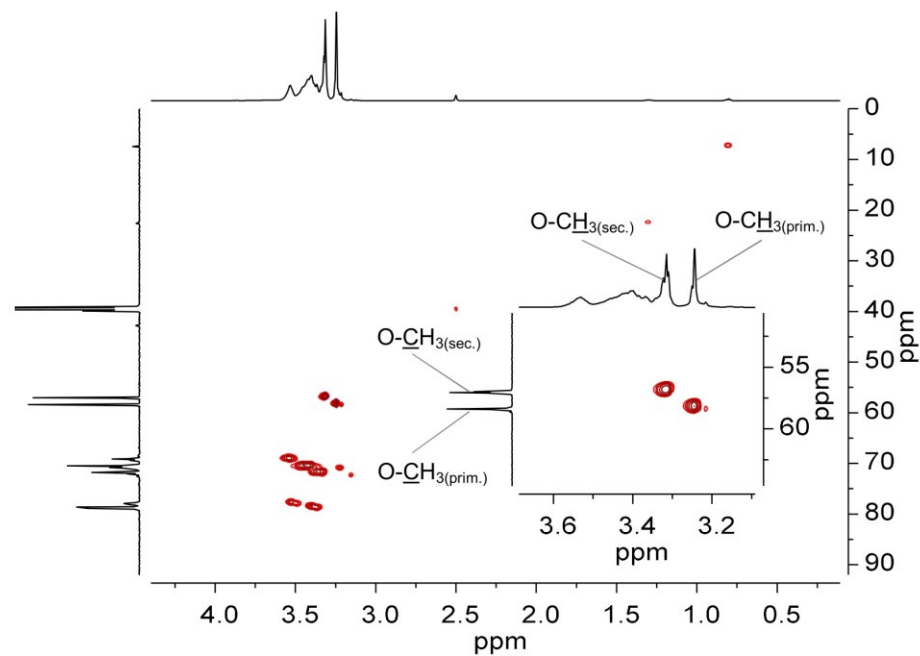
SI-Figure S1. Structural units of hyperbranched polyglycerol.



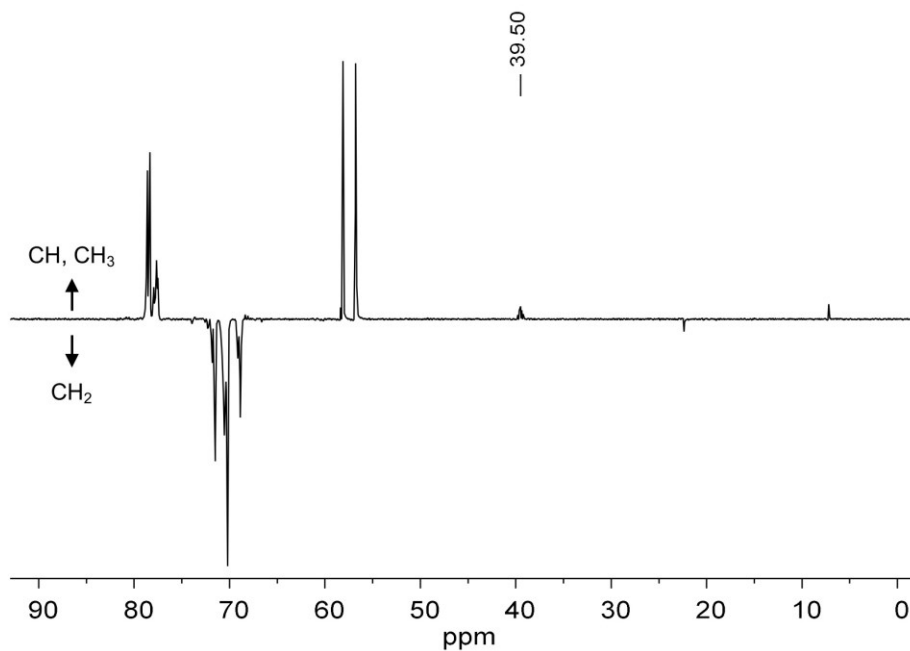
SI-Figure S2. a) ¹H NMR spectra of dried *hbPG*-OH_{0.26}/OMe_{0.74} after extraction with EtOH and b) subsequent ion exchange process (DMSO-*d*₆, 600 MHz, 298 K).



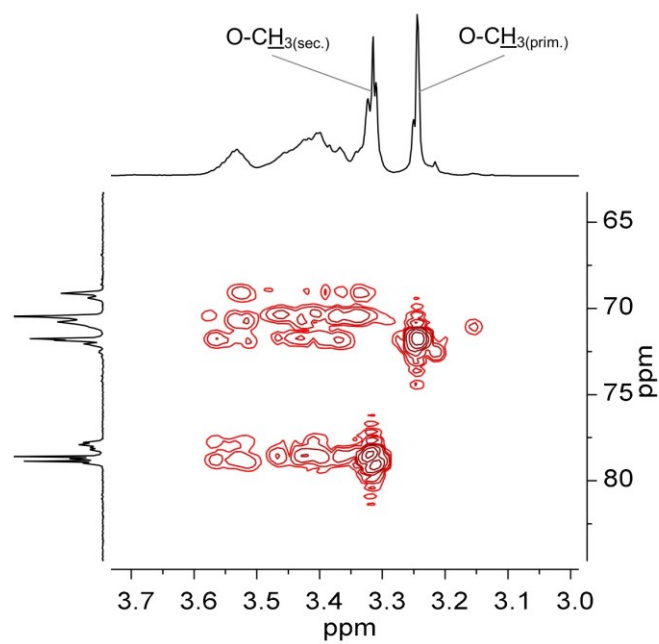
SI-Figure S3. HSQC Spectra of *hbPG-OH*_{1.00}/*OMe*_{0.00} (DMSO-*d*₆, 151 MHz, 298 K).



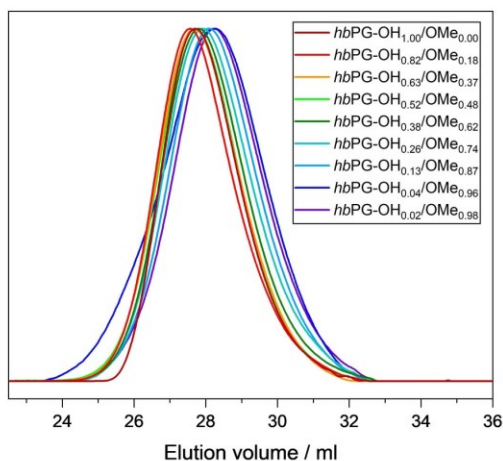
SI-Figure S4. HSQC Spectra of *hbPG-OH*_{0.02}/*OMe*_{0.98} (DMSO-*d*₆, 151 MHz, 298 K).



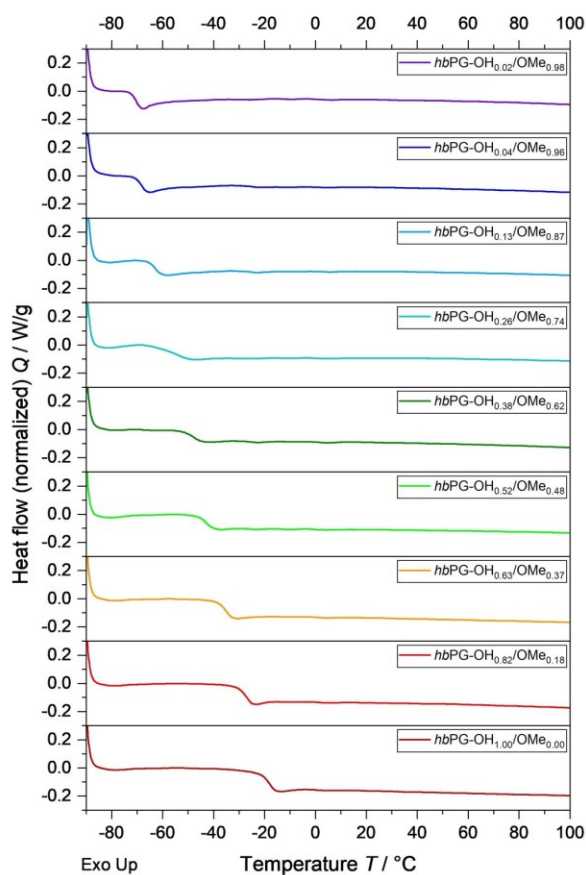
SI-Figure S5. DEPT-135 Spectra of *hbPG-OH*_{0.02}/*OMe*_{0.98} (DMSO-*d*₆, 151 MHz, 298 K).



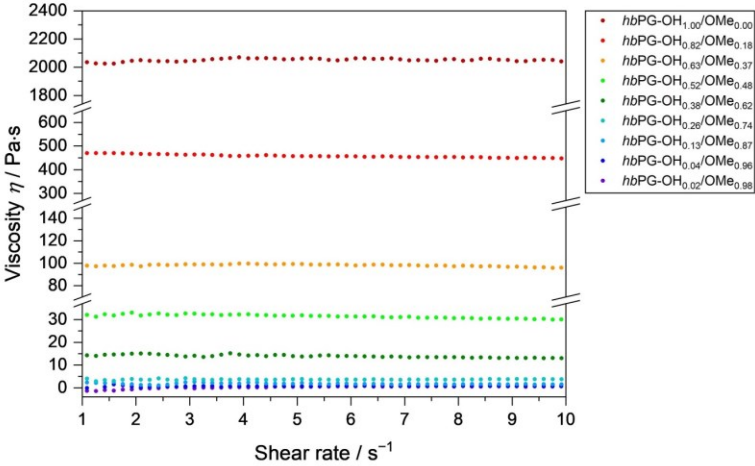
SI-Figure S6. HMBC Spectra of *hbPG-OH*_{0.02}/*OMe*_{0.98} (DMSO-*d*₆, 151 MHz, 298 K).



SI-Figure S7. SEC traces (DMF, PEG standards) of all $hbPG-OH_x/OMe_y$ with various degree of methylation.



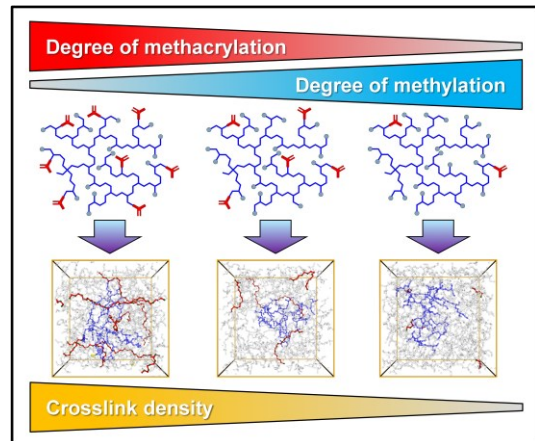
SI-Figure S8. DSC thermograms of all $hbPG-OH_x/OMe_y$ with various degree of methylation.



SI-Figure S9. Dependence of viscosity on the shear rate for all *hbPG-OH_x/OMe_y* with various degree of methylation at 30 °C.

Publikation 2

„Multifunctional hyperbranched prepolymers with tailored degree of methylation and methacrylation“



Graphical Abstract von Publikation 2 [25]

Autoren: Niklas Neumann, Sascha Thinius, Gideon Abels, Andreas Hartwig, Katharina Koschek, Laura Boskamp

Journal: Polymer

Veröffentlichungsdatum: 31.03.2023

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.125886>

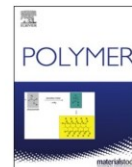
Zusammenfassung

Es wurde ein Syntheseansatz für multifunktionelle vernetzbare hyperverzweigte Prepolymere mit maßgeschneiderten Methylierungs- und Methacrylierungsgraden bei vollständiger Umwandlung aller Hydroxylgruppen untersucht. Durch katalysierte Veresterung konnten verschiedene Methacrylatsubstitutionsgrade unter Verwendung vordefinierter teilweise methylierter polyglycerolbasierter Präkursor maßgeschneidert werden. Die Kombination von Methacrylsäureanhydrid, Triethylamin und 4-Dimethylaminopyridin erwies sich als vorteilhaft für die Veresterung und vollständige Umsetzung der verbleibenden primären und sekundären Hydroxylgruppen. NMR-, IR- und Raman-Spektroskopie wurden eingesetzt, um den Einbau von Methacrylat-Vernetzungsgruppen in das Polymergerüst nachzuweisen. Die erhaltenen Prepolymere können im *Bulk* photopolymerisiert werden, wobei ein höherer Methacrylatgehalt zu einer höheren Vernetzungsdichte nach der UV-Härtung führt, was eine höhere Steifigkeit und Glasübergangstemperatur zur Folge hat. Atomistische Simulationen verdeutlichten die räumliche Struktur der vernetzten Makromoleküle und ermöglichten T_g -Vorhersagen. Viskoelastisches bis ideal-viskoses Verhalten dominiert in den erhaltenen polymeren Produkten mit geringer Netzwerkdicke.



Contents lists available at ScienceDirect

Polymer

journal homepage: www.elsevier.com/locate/polymer

Multifunctional hyperbranched prepolymers with tailored degree of methylation and methacrylation

Niklas Neumann^{a,b}, Sascha Thinius^a, Gideon Abels^a, Andreas Hartwig^{a,b}, Katharina Koschek^a, Laura Boskamp^{a,*}

^a Fraunhofer Institute for Manufacturing Technology and Advanced Materials, Wiener Straße 12, 28359, Bremen, Germany

^b University of Bremen, Department 2 Biology/Chemistry, Leobener Straße 3, 28359, Bremen, Germany

ARTICLE INFO

Keywords:

Hyperbranched polyglycerol
Methacrylate
Photopolymerizable prepolymer
Glass transition temperature
Mechanical analysis
Atomistic simulation

ABSTRACT

A synthesis approach for multifunctional crosslinkable hyperbranched prepolymers with tailored degree of methylation and methacrylation with full conversion of all hydroxyl groups was investigated. Prepared by catalyzed esterification various methacrylate substitution degrees could be adjusted using predefined partially methylated polyglycerol-based precursors. The combination of methacrylic anhydride, triethylamine and 4-dimethylaminopyridine was proven to be beneficial for the esterification and full conversion of the remaining primary as well as secondary hydroxyl groups. NMR, IR and Raman spectroscopy were used to prove the insertion of methacrylic crosslinking groups in the polymeric backbone. The obtained prepolymers can be photopolymerized in bulk, while a higher methacrylate content leads to a higher crosslink density after UV curing resulting in higher stiffness and higher glass transition temperature. Atomistic model simulation clarified spatial structure of the crosslinked macromolecules and allowed T_g predictions. Viscoelastic to ideal-viscous behaviour dominates in the obtained polymeric products with low network density.

1. Introduction

Multifunctional crosslinkable branched prepolymers are being investigated in view of a wide range of scientific, industrial and pharmaceutical applications [1–9]. The choice of molecular architecture as well as functional end groups of the polymer backbone and the integrated crosslinking groups significantly influence chemical and physical properties.

Frequently used hyperbranched polyglycerols (*hbPG*) possess a highly flexible aliphatic polyether backbone, an amorphous structure, multiple hydrophilic groups and excellent biocompatibility, providing a versatile polymeric scaffold [2,10–13]. A tailored conversion of functional hydroxyl groups have been demonstrated in the literature in many versatile approaches [14–16]. Especially a partial methylation leads to a significant reduction in glass transition temperature (T_g), due to the reduction of interaction via hydrogen bonds [14,15]. Previously studied *hbPG* with tailored degree of methylation (*hbPG-OH_x/OMe_y*) could be an attractive low viscosity starting macromolecule for further modifications and for applications targeting a low T_g [15]. Thus, the incorporation of crosslinkable groups results in a *hbPG* based prepolymer.

In the year 2006, Oudshoorn et al. published a synthetic route for the preparation of photopolymerizable hydrogels in which *hbPG* were methacrylated via transesterification [16]. Derivatization of the polar *hbPG* was carried out by glycidyl methacrylate (GMA) in dimethyl sulfoxide using 4-dimethylaminopyridine (DMAP) as catalyst leading to a substitution degree of 0.7–70%. This was achieved by varying the molar ratio of GMA to *hbPG* in the reaction mixture. Despite GMA excess the maximum degree of functionalization achieved does not exceed 70% indicating that not all hydroxyl groups were accessible for esterification. Since then, partially methacrylated hyperbranched polyglycerols (*hbPG-MA_x/OH_y*) have been of interest to many other research groups for a wide application range [17–20]. Another attractive category of derivatized common polyol backbones are methacrylated dextrans [21, 22] and polyesters [1,23,24].

Some esterification strategies have already been investigated in the literature in order to obtain a more efficient reaction conversion or to simplify the purification steps. Esterification reagents such as methacrylic acid [25], glycidyl methacrylate [16–20], methacrylic anhydride [1,22–24,26–31] and methacryloyl chloride [32–36] were used for the esterification of alcohol groups. In particular, the use of anhydrides in

* Corresponding author.

E-mail address: laura.boskamp@ifam.fraunhofer.de (L. Boskamp).

<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.125886>

Received 24 January 2023; Received in revised form 15 March 2023; Accepted 20 March 2023

Available online 31 March 2023

0032-3861/© 2023 Elsevier Ltd. All rights reserved.

mixture with triethylamine (TEA) as auxiliary base and DMAP as catalyst has proven to be beneficial in various studies to esterify primary as well as less reactive secondary hydroxyl groups.

Although the mechanism is not fully understood in the case of methacrylic anhydride, experimental as well as theoretical studies with acetic anhydride in combination with the tertiary amines TEA and DMAP indicate an advantageous synergistic catalytic effect for acylation reactions [37–40].

In this work, fully derivatized *hbPG* based prepolymers with tailored degree of methylation and methacrylation (*hbPG-MA_x/OMe_y*) were investigated. Partial methylation of *hbPG* reactive end groups could be predefined, by using different amounts of alkylating agent. A complete esterification of residual hydroxyl groups resulted in *hbPG-MA_x/OMe_y* prepolymers with varied degree of methacrylation, which could be photopolymerized in bulk using UV light. Finally, mechanical and structural properties of UV cured *poly-hbPG-MA_x/OMe_y* based specimens with different network densities were characterized. The study was also accompanied and supported by atomistic model simulation to clarify the spatial structure and extent of inter- or intramolecular crosslinking.

2. Experimental part

2.1. Materials

4-Dimethylaminopyridine (DMAP, ≥99%), triethylamine (TEA, ≥99.5%), methacrylic anhydride (MAAH, 94%), hydrochloric acid solution (HCl (aq), 37%), 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT, ≥99.0%), 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPOL, 97%), 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile) (AIBN, ≥98.0%), dichloromethane (DCM, ≥99.8%), methanol (MeOH, ≥99.9%) and *n*-pentane (≥99%) were purchased from Sigma-Aldrich (Taufkirchen, Germany), dichloromethane (DCM, 99.5%) and sodium chloride (NaCl, ≥99.5%) was purchased from Carl Roth GmbH & Co. KG (Karlsruhe, Germany), diethyl ether (Et₂O, ≥99.7%) from Merck KGaA (Darmstadt, Germany), sodium hydrogen carbonate (NaHCO₃, 99%) from AppliChem GmbH (Darmstadt, Germany), 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPA, ≥98.0%) from TCI Deutschland GmbH (Eschborn, Germany) and dimethyl sulfoxide-*d*₆ (DMSO-*d*₆, 99.8%) from Deutero GmbH (Kastellaun, Germany).

2.2. Methods

NMR Nuclear magnetic resonance (NMR) spectra (¹H, ¹³C, COSY, multiplicity-edited HSQC, HMBG) were recorded on a Bruker AVANCE NEO 600 MHz spectrometer. All spectra were calibrated internally to residual central signal of the deuterated solvent DMSO-*d*₆ (δ_H = 2.50 ppm, δ_C = 39.5 ppm). The collected data were analyzed using MestReNova software (version 10.0.2).

FTIR Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra were performed on a Bruker ALPHA II series spectrometer combined with an ALPHA's Platinum ATR single reflection diamond ATR module. The absorption was measured in a range from 4000 to 400 cm⁻¹ with a resolution of 2 cm⁻¹ and 32 scans. The spectra were processed using Bruker OPUS software (version 8.1).

RAMAN Raman spectra were recorded on a LabRAM ARAMIS (HORIBA Jobin Yvon) Micro-Raman spectrometer equipped with a 785 nm laser and with an Olympus 50 × LWD objective (liquid sample) or with an Olympus 50 × objective (solid sample). Raman spectra were measured in the range of 4000–400 cm⁻¹ with a spectral resolution of approximately 2.2 cm⁻¹ using a grating of 1200 grooves per mm and a thermoelectrically cooled Synapse CCD detector (1024 × 256 pixels). The data were edited and evaluated using LabSpec software (version 5.78.24) and Bruker OPUS software (version 8.1).

DSC Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were carried out on a TA Instruments Discovery DSC. Thermograms were

recorded in the range of –90 to 200 °C under N₂ atmosphere. In the first and second run the heating rate was 20 K min⁻¹. Using TRIOS software from TA Instruments (version 4.5.0), the glass transition temperature (*T_g*) was identified from the maximum of the first derivative of the heat flow during the first heating.

TGA Thermogravimetric analysis (TGA) was performed on a TA Instruments Q5000 IR from 30 to 800 °C with 10 K min⁻¹ under air. The evaluation was done with TA Instruments TRIOS software (version 4.5.0).

DMA Dynamic mechanical analysis (DMA) were carried out in single cantilever mode with the DMA Q800 from TA Instruments according to the parameters –90 to 100 °C, 1 Hz with an amplitude of 10 μm and a heating rate of 2 K min⁻¹. The specimens used had a size of 25 × 5 × 2 mm³. The measurements were evaluated with the TA Instruments TRIOS software (version 4.5.0).

Soxhlet extraction Gel content was determined by performing a Soxhlet extraction under reflux with 30 ml DCM for 24 h. Before extraction, UV cured samples (see chapter 2.3.3) were weighed (*m*₀). After extraction, the residue in the flasks (*m*_R) and the residue in the extraction sleeves were dried at 80 °C in vacuum until constant weight. Equation (1) was used to calculate the gel content:

$$\text{gel content (\%)} = (1 - m_R / m_0) \cdot 100 \% \quad (1)$$

2.3. Synthesis

2.3.1. Synthesis of partially methylated polyglycerols

Partially methylated *hbPG* (*hbPG-OH_x/OMe_y*) with different degree of methylation (DM) were prepared using a two-step synthetic method described in our previous study [15]. The used *hbPG* was based on 1,1,1-tris(hydroxymethyl)propane (TMP) with an initiator/monomer ratio of 1:40. For the synthesis of *hbPG-OH_x/OMe_y* 2 the reaction mixtures were performed with 25 g of the starting macromolecule *hbPG* 1. Thus, *hbPG* 1 (25 g, 8.1 mmol) was dissolved in water (78 ml) in a three-neck flask and mixed with NaOH (81 g, 2 mol, 5.8 eq. per OH group), tetrabutylammonium bromide (TBAB) (11.2 g, 35 mmol, 0.1 eq. per OH group) and THF (79 ml). All further reaction parameters and equipment were adjusted accordingly. In the three separated reaction mixtures, selected aliquots of dimethyl sulfate (DMS) (32.9 ml, 347 mmol, 1.0 equivalent per OH group; 39.5 ml, 417 mmol, 1.2 equivalent per OH group; 46.1 ml, 486 mmol, 1.4 equivalent per OH group, respectively) were utilized. Finally, three different viscous and colourless partially methylated products **2a**, **2b** and **2c** were obtained.

2.3.2. Synthesis of partially methylated and methacrylated polyglycerols

In a Schlenk tube, chosen *hbPG-OH_x/OMe_y* 2 (8.0 g) was dried for 1 h at 60 °C in vacuum. DMAP (0.080 g, 0.7 mmol) was added at RT under nitrogen atmosphere. The heterogeneous mixture was dissolved in anhydrous DCM (40 ml) and anhydrous TEA (e.g. for *hbPG-OH_{0.26}/OMe_{0.74}*, 8.1 ml, 58 mmol). MAAH (e.g. for *hbPG-OH_{0.26}/OMe_{0.74}*, 7.9 ml, 53 mmol, 2-fold excess related to residual OH groups determined by ¹H NMR) was added dropwise to the colourless solution within 30 min. The amount of MAAH and TEA depends on the content of residual hydroxyl groups from the used starting macromolecule *hbPG-OH_x/OMe_y*. After complete addition of anhydride, the mixture was stirred for 16 h at 30 °C under nitrogen atmosphere. Subsequently, the obtained yellowish solution was quenched with MeOH (3.2 ml, 79 mmol) and stirred for further 3 h. The mixture was diluted with DCM (100 ml) and washed with water, 1 M HCl, saturated NaHCO₃ and brine. The organic phase was evaporated under reduced pressure until a concentrated liquid remained. The polymer was precipitated from DCM solution into excess of *n*-pentane and washed twice with *n*-pentane. Additionally, the polymeric precipitate was mixed with two inhibitor solutions (BHT in Et₂O, 0.02 M; TEMPOL in Et₂O, 0.02 M) in such manner that BHT and TEMPOL were present in the final product at concentrations of 200 ppm and 100 ppm, respectively. Residual solvent was removed completely under

compressed air flow using synthetic air and mechanical mixing. Depending on the degree of methylation and methacrylation, viscous and yellowish products of *hbPG-MA_x/OMe_y*, **3** were obtained with yields in the range of 75–82%. Consequently, the obtained prepolymers **3a**, **3b** and **3c** resulted from the polyol precursors **2a**, **2b** and **2c**.

2.3.3. Photopolymerization of partially methylated and methacrylated polyglycerols

Photocrosslinked networks were prepared to evaluate the crosslinking properties of the *hbPG-MA_x/OMe_y* prepolymers **3a**, **3b** and **3c**. The reactive polymers **3a**, **3b** and **3c** (each 1.500 g) were manually mixed with the photoinitiator DMPA (0.015 g, 1.0 wt%). Arising air bubbles were removed by centrifugation. The viscous mixtures were poured into a silicone mold with the dimensions of 25 × 5 × 2 mm³ using a pipette. To create a smooth and uniform surface, a 50 μm Peel^{PLAS}® [41] sheet based on a PA66 film with a plasmopolymeric release layer was placed on top of the mold. The specimens were polymerized for 3 min under a UV-LED lamp (high-power UV-LED L series from Opsytec Dr. Gröbel) with a wavelength of 365 nm (0.45 W/cm² (measured with BTS256-UV from Gigahertz-Optik), distance between light source and sample: 5 cm), demolded, turned 180°, and irradiated for further 2 min. Crosslinked partially methylated and methacrylated polyglycerols (*poly-hbPG-MA_x/OMe_y*) are obtained and named **poly-3a**, **-3b** and **-3c**. The higher the degree of methacrylation of the precursor macromolecules, the higher the stiffness and more yellowish are the resulting transparent, brittle samples after polymerization.

2.3.4. Thermally induced polymerization of partially methylated and methacrylated polyglycerols

To determine crosslink enthalpies of *hbPG-MA_x/OMe_y* species, prepolymers **3a**, **3b** and **3c** were analyzed by DSC using 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile) (AIBN) (1.0 wt%) as thermal radical polymerization initiator.

2.4. Simulation details

2.4.1. Model generation procedure

Based on experimental evaluations (see chapter 3.2. and previous publication [15]), atomistic models of the macromolecules **3a**, **3b** and **3c** were engineered basically using the RDKit Python-API (version 2021.03.02) [42] including in-house developed extensions to build polymers. Within the atomistic models the following target characteristics were covered: the number and ratio of terminal and dendritic units as well as linear 1,3- and 1,4-units (T, D, L₁₃, L₁₄), the degree of

methacrylate substitution (DS), the degree of secondary bound methacrylate (β-position) and the degree of double methacrylated T units (α- and β-position) (see Table 1; SI-Fig. S1). For each kind of macromolecules a set of ten structures was selected from a total number of 10000 random polymer structures that minimizes the residuals from the above-mentioned target values and ensures proper variation in the molecule topology. Those three sets of macromolecules were arranged into the simulation box representing the prepolymers **3a**, **3b** and **3c** with 6616, 6256 and 6040 atoms, respectively. Four benzoyl radicals were randomly inserted into the simulation box to initiate the polymerization of the introduced prepolymeric macromolecules.

2.4.2. Molecular dynamics setup

For the atomistic simulations the LAMMPS (version 2021.09.29) [43] simulation package was used. The OPLS-AA force field parameters [44] were assigned to the individual atom types using the moltemplate [45] code. The calculations were performed within periodic boundary conditions using a time step of 1 fs. The electrostatic interactions were calculated using the PPPM solver [46]. To gather statistically significant results, 10 calculations with different starting geometries of the macromolecules were averaged and equilibrated for 1 ns NVT ensemble at 298.15 K followed by 10 ns NpT ensemble at 298.15 K and 1 atm to ensure proper volume relaxation.

2.4.3. Glass transition temperature

For the determination of the T_g the NpT ensemble was cooled from 498.15 K to 38.15 K within 192 ns. The data was recorded every 8 ns corresponding to a cooling rate of 2.4·10⁹ K s⁻¹. The T_g values are obtained from the intersection of the two lines fitting the linear regime at low and high temperatures (see SI-Fig. S2 and SI-Fig. S3) in a $\rho(T)$ representation with ρ being the materials density.

2.4.4. Simulated polymerization

The polycyclic code [47] was used to model the polymerization of the macromolecules. Within this implementation, bonds are formed solely on the basis of geometric considerations, taking into account the dynamics of the system. The reaction kinetic effects involved in photopolymerization were not considered. The basic parameter, which controls the bond formation based on the distance between alkene and radical functional groups, was set to 3 Å. To ensure bond formation of all geometrically accessible pairs a total number of 1000 bond formation attempts with cycling 0.1 ns NVT as well as NpT dynamics proved to be sufficient. The T_g calculations for polymerized species are redundant to the procedure described before.

Table 1

Derivatized and polymerized *hbPG* based polymers with individual degree of methylation (DM), degree of methacrylate substitution (DS), theoretical molecular weight, glass transition temperature (T_g), crosslink enthalpy, storage module (E') and gel content.

No.	Name ^a	DM ^b /%	DS ^b /%	M_n (theo.) ^b /g/mol	T_g^c /°C	T_g^d /°C	Enthalpy ^e /J/g	E'^d /MPa	Gel content ^f /%
1	<i>hbPG-OH</i> _{1.00}	0	–	3097	–19	–	–	–	–
2a	<i>hbPG-OH</i> _{0.26/OMe} _{0.74}	74	–	3544	–58	–	–	–	–
2b	<i>hbPG-OH</i> _{0.13/OMe} _{0.87}	87	–	3622	–65	–	–	–	–
2c	<i>hbPG-OH</i> _{0.05/OMe} _{0.95}	95	–	3670	–69	–	–	–	–
3a	<i>hbPG-MA</i> _{0.26/OMe} _{0.74}	74	26	4305	–57	–	135	–	–
3b	<i>hbPG-MA</i> _{0.13/OMe} _{0.87}	87	13	4003	–64	–	72	–	–
3c	<i>hbPG-MA</i> _{0.05/OMe} _{0.95}	95	5	3817	–68	–	29	–	–
poly-3a	<i>poly-hbPG-MA</i> _{0.26/OMe} _{0.74}	–	–	–	–54*	–44	–	179 ± 28	99
poly-3b	<i>poly-hbPG-MA</i> _{0.13/OMe} _{0.87}	–	–	–	–59	–52	–	21 ± 5	87
poly-3c	<i>poly-hbPG-MA</i> _{0.05/OMe} _{0.95}	–	–	–	–62	–57	–	1.0 ± 0.3	79

^a Composition determined via ¹H NMR by integration of OH-groups or CH₃ from methacrylate groups compared with the CH₃-group of the TMP core unit.

^b Theoretical molecular weights were calculated based on an initiator/monomer ratio of 1:40.

^c T_g characterized by DSC (* broad T_g of sample **poly-3c** was determined by linear correlation).

^d T_g characterized by DMA, determined as the maximum of the loss modulus-temperature curves; ^d E' was determined at 25 °C. The standard deviation was calculated from three measurements.

^e Crosslink enthalpies were determined by DSC using AIBN as thermal initiator.

^f Gel content was determined by Soxhlet extraction. Shown is the average value of three extractions per sample.

3. Results and discussion

3.1. Tailored degree of methylation and methacrylation

Starting from unmodified hyperbranched polyglycerols (*hbPG*) **1** based on a TMP core, the synthesis of hyperbranched partially methylated polyglycerols (*hbPG*-OH_x/-OMe_y) **2a**, **2b** and **2c** and the subsequent methacrylation step followed by photochemical polymerization was carried out according to the sequence as shown in Scheme 1. Employing phase transfer conditions according to our previously published method [15], the *hbPG* **1** was used as precursor for all partial methylation reactions. Defined amounts of the alkylating agent DMS were added to the *hbPG* to obtain partially methylated hyperbranched polyglycerols (*hbPG*-OH_x/-OMe_y) **2a**, **2b** and **2c** with increasing degrees of methylation (DM).

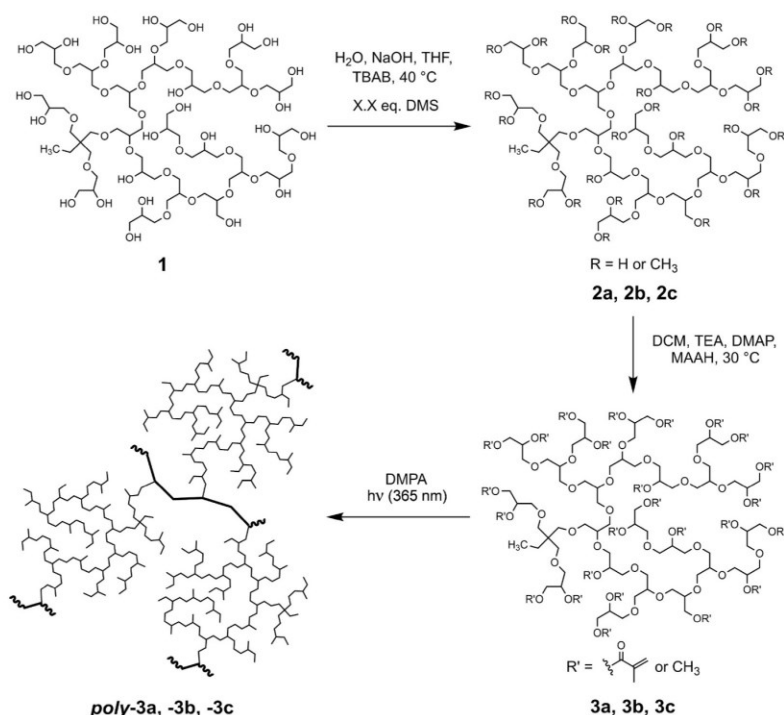
Therefore, aliquots of 1.0, 1.2, and 1.4 eq. DMS relative to the hydroxyl groups in *hbPG* were used to obtain a defined DM. Finally, three partially methylated *hbPG* (*hbPG*-OH_x/-OMe_y) with intended DM of 74% (**2a**), 87% (**2b**) and 95% (**2c**) were isolated. In individual reaction mixtures, partially methylated and methacrylated *hbPG* (*hbPG*-MA_x/-OMe_y) prepolymers **3a**, **3b** and **3c** were synthesized via varied *hbPG*-OH_x/-OMe_y approaches **2a**, **2b** and **2c** and corresponding amounts of methacrylic anhydride (MAAH). Due to their high degree of methylation, the polyols **2a**, **2b** and **2c** can be dissolved in aprotic DCM. Depending on the hydroxyl content of the polyol precursor the anhydride was used in excess contrary to the commonly used methacryloyl chloride [32–36] or less reactive glycidyl methacrylate [16–20]. The combination of anhydride, triethylamine (TEA) and 4-dimethylamino-pyridine (DMAP) used in catalytic amounts is necessary to achieve quantitative esterification of the remaining primary as well as secondary hydroxyl groups. TEA alone results incomplete esterification. Similar observations were made for the synthesis of PEG dimethacrylates with

insufficient reaction time [26]. The beneficial effect of nucleophilic catalysis in presence of DMAP in combination with anhydrides for efficient esterification has been demonstrated in several studies [22,28,29]. The function of the auxiliary base TEA is to bind the methacrylic acid formed during the reaction and to regenerate the deprotonated DMAP catalyst due to the slightly lower p*K*_b (TEA (p*K*_b = 3.3); DMAP (p*K*_b = 4.3) [48]). After complete conversion of all hydroxyl groups, the reactive prepolymer could be easily purified by liquid–liquid extraction followed by precipitation with *n*-pentane. Methacrylic acid and methyl methacrylate formed during the reaction and quenching were washed out. Additionally, the inhibitor mixture of BHT and TEMPOL were added to prevent spontaneous polymerization of the reactive prepolymers even under oxygen-free atmosphere. The combination of these inhibitors resulted in a synergistic inhibition effect [49,50]. Finally, the viscous prepolymers were gently dried under air flow to obtain *hbPG*-MA_x/-OMe_y products **3a**, **3b** and **3c** with different degrees of methacrylate substitution (DS). The individual ratio (mol %) of OH/OMe groups as well as MA/OMe groups are given in the subscripted numbers in the polymer description (see Table 1).

The photochemical polymerization in bulk of the reactive *hbPG*-MA_x/-OMe_y species **3a**, **3b** and **3c** was achieved via UV light and the addition of a common photoinitiator. The obtained samples are coded as **poly-3a**, **-3b** and **-3c**. The higher the DS of the precursor macromolecules, the higher the expected crosslink density after polymerization, which was accompanied by higher stiffness of resulting **poly-3a**, **-3b** and **-3c** specimens. The experimental results are summarized in Table 1.

3.2. Structural characterization

Fig. 1a shows the ¹H NMR spectra of **3a**, **3b** and **3c**. The degree of functionalization (methylation and methacrylation) was calculated from ¹H NMR spectra by correlating the signal integral of the hydroxyl groups



Scheme 1. Synthesis route of reactive prepolymers *hbPG*-MA_x/-OMe_y **3a**, **3b** and **3c** with varying degree of methylation and methacrylation as well as their final polymerization.

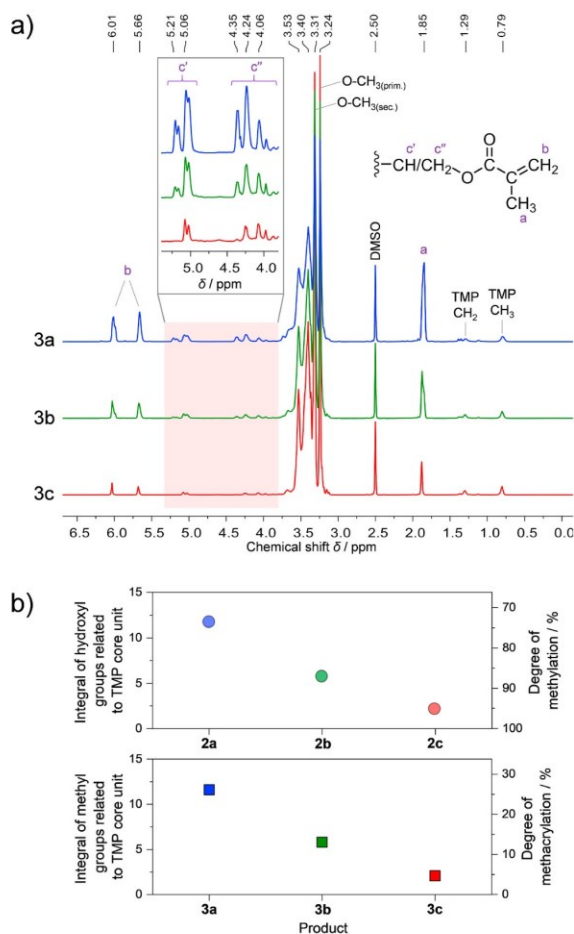


Fig. 1. a) ^1H NMR spectra of $hbPG\text{-MA}_x/\text{OMe}_y$ prepolymers **3a**, **3b** and **3c** ($\text{DMSO-}d_6$, 600 MHz, 298 K). b) Signal integrals of hydroxyl groups with regard to the TMP core unit and the attributed degree of methylation for precursors **2a**, **2b** and **2c** (top). Signal integrals of methyl groups originating from methacrylate groups with regard to the TMP core unit and the attributed degree of methacrylation for prepolymers **3a**, **3b** and **3c** (below).

or the methyl groups from the methacrylate with the integral of the CH_3 group of the core macromolecule. Based on the CH_3 signal from the TMP core unit ($\delta_{\text{H}} = 0.70\text{--}0.90$ ppm), all ^1H NMR spectra were normalized. The correlation between different aliquots of DMS (1.0, 1.2 and 1.4 eq.) and the resulting DM described in a previous study [15] was essentially unaffected by upscaling of the methylation process for the precursor **2a**, **2b** and **2c** species (Fig. 1b). For species **3a**, **3b** and **3c**, the proton signals of the TMP core CH_3 and CH_2 are located in high field at $\delta_{\text{H}} = 0.79$ and 1.29 ppm, respectively (Fig. 1a). The broad and superimposed signal area between $\delta_{\text{H}} = 3.10$ and 3.80 ppm results from the $hbPG$ backbone structure (see SI-Fig. S1). These signals are associated to CH_2 or CH groups of terminal, dendritic, linear 1,3- as well as 1,4-units (T, D, $\text{L}_{1,3}$, $\text{L}_{1,4}$). Moreover, primary and secondary methoxy groups were detected at $\delta_{\text{H}} = 3.24$ and 3.31 ppm, respectively [15].

Methacrylate groups are confirmed by the proton signal at $\delta_{\text{H}} = 1.85$ ppm corresponding to the CH_3 group and also by the signal splitting at $\delta_{\text{H}} = 5.66$ and 6.01 ppm attributed to the alkene CH_2 group [16,18–20]. The incorporation of the methacrylate groups, which are linked to the branched polymer backbone via an ester, are confirmed by the shifted

and separated CH and CH_2 proton signals starting from the polymer backbone.

Based on esterified aliphatic $hbPG$ the chemical shift of CH as well as CH_2 groups that link an ester has been demonstrated in the literature [12]. Otherwise, the characteristic chemical shift of CH_2 protons of the esterified secondary hydroxyl group can be observed segregated in methacrylated PEG species [26]. Accordingly, the CH_2 protons of esterified primary hydroxyl groups of $hbPG\text{-MA}_x/\text{OMe}_y$ species show signals between $\delta_{\text{H}} = 3.90$ and 4.41 ppm (Fig. 1a). The CH protons of esterified secondary hydroxyl group can be observed between $\delta_{\text{H}} = 4.95$ and 5.25 ppm. The appearance of these signals also confirm that sterically demanding and less reactive secondary hydroxyl groups can be esterified using this developed synthesis route. Evaluation of the corresponding CH and CH_2 integrals reveals that 62% of the methacrylate groups in **3a**, 61% in **3b**, and 53% in **3c** are bonded to a secondary carbon atom.

Using the COSY experiment (see SI-Fig. S4), individual structural units (see SI-Fig. S1) can be assigned to the respective proton signals. Thus, the presence of T-units carrying two sterically close methacrylate groups can be verified. Indicated by the decreasing proton signal at $\delta_{\text{H}} = 5.21$ ppm, this kind of structure modification is less likely to form with increasing DM. Unfortunately, a differentiation between partially methylated as well as methacrylated T-units towards methacrylated $\text{L}_{1,3}$ - and $\text{L}_{1,4}$ -units is not possible.

The presence of hydroxyl protons can be excluded by the absence of a broad signal between $\delta_{\text{H}} = 4.10$ and 4.85 ppm (see SI-Fig. S5) despite superposition. Thus, the proton NMR experiment indicates a complete esterification of the remaining OH groups starting from polyols **2a**, **2b** and **2c**. Due to an increasing amount of DMS used in the synthesis of **2a**, **2b** and **2c**, the signal intensities of the methoxy groups increased. Accordingly, the corresponding species **3a**, **3b** and **3c** reflect the same methoxy group signal intensity ratio. At the same time, the proportion of methacrylate groups and the corresponding signal intensities of macromolecules **3a**, **3b** and **3c** are directly related to DM as a result of accessible and esterifiable OH groups in the $hbPG\text{-OH}_x/\text{OMe}_y$ species used (Fig. 1b). Furthermore, the complete esterification of the OH groups is also supported by the determined integrals of respective functional groups. Integral values of convertible hydroxyl groups of **2a**, **2b** and **2c** compared with the integral values of the CH_3 groups from the methacrylate of derivative products **3a**, **3b** and **3c** show a high and accurate agreement, indicating good reaction control. Despite aqueous workup, small peaks at $\delta_{\text{H}} = 7.02$ and 8.26 ppm (see SI-Fig. S6) can be identified in all esterified products, indicating a minor amount of DMAP catalyst as impurity.

Across all ^{13}C NMR spectra (see SI-Fig. S7) of the modified polyether polyols **3a**, **3b** and **3c** the characteristic methacrylate signals at $\delta_{\text{C}} = 17.9$, 125.7, 135.8 and 165.9 ppm are observable, which decrease in intensity with increasing DM. Carbon signals of the partially methylated polymeric backbone are described and specified in a previous study [15]. By using a multiplicity-edited HSQC experiment (see SI-Fig. S8), carbon shifts of CH and CH_2 groups that link the ester to the branched polymer backbone can be localized between $\delta_{\text{C}} = 62.6$ and 63.5 ppm as well as between $\delta_{\text{C}} = 70.0$ and 71.6 ppm, respectively. Besides, the linkage of the methacrylates to the polymer backbone is also confirmed by $^3J_{\text{CH}}$ -couplings in the HMBC experiment (see SI-Fig. S9). Accordingly, proton couplings of the involved CH and CH_2 groups from the polymer backbone to the carbonyl carbon of the methacrylate at $\delta_{\text{C}} = 165.9$ ppm are pronounced.

The different DM of the starting macromolecule precursors **2a**, **2b** and **2c** can also be confirmed by FTIR analysis (Fig. 2a). A decrease in the signal intensity of the broad OH stretching band ($\nu = 3650\text{--}3100$ cm^{-1}) with increasing DM as well as a characteristic shift to higher wavenumbers can be detected [15]. In contrast, the spectra of the prepolymers **3a**, **3b** and **3c** (Fig. 2b) demonstrate the absence of the OH band due to a complete esterification of the remaining OH groups. The strong peak at $\nu = 1718$ cm^{-1} is assigned to the $\text{C}=\text{O}$ stretching

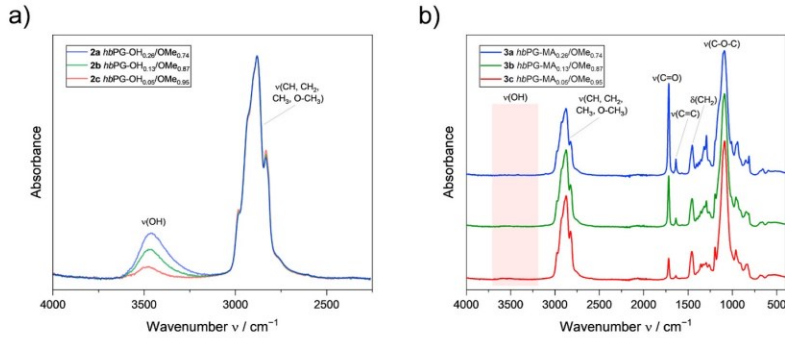


Fig. 2. a) FTIR spectra of the OH band area of precursors **2a**, **2b** and **2c** with various DM and b) FTIR spectra of fully methacrylated prepolymers **3a**, **3b** and **3c** after esterification.

vibration of the ester bond. The peak at $\nu = 1635 \text{ cm}^{-1}$ is assigned to the C=C double bond of the methacrylate groups. Hence, a decrease in the DM of the starting macromolecules **2a**, **2b** and **2c** after the esterification

shows a proportional increase in the signal intensities of the methacrylate groups in the related products **3a**, **3b** and **3c** as a result of the conversion of accessible OH groups. Valence vibrations between $\nu =$

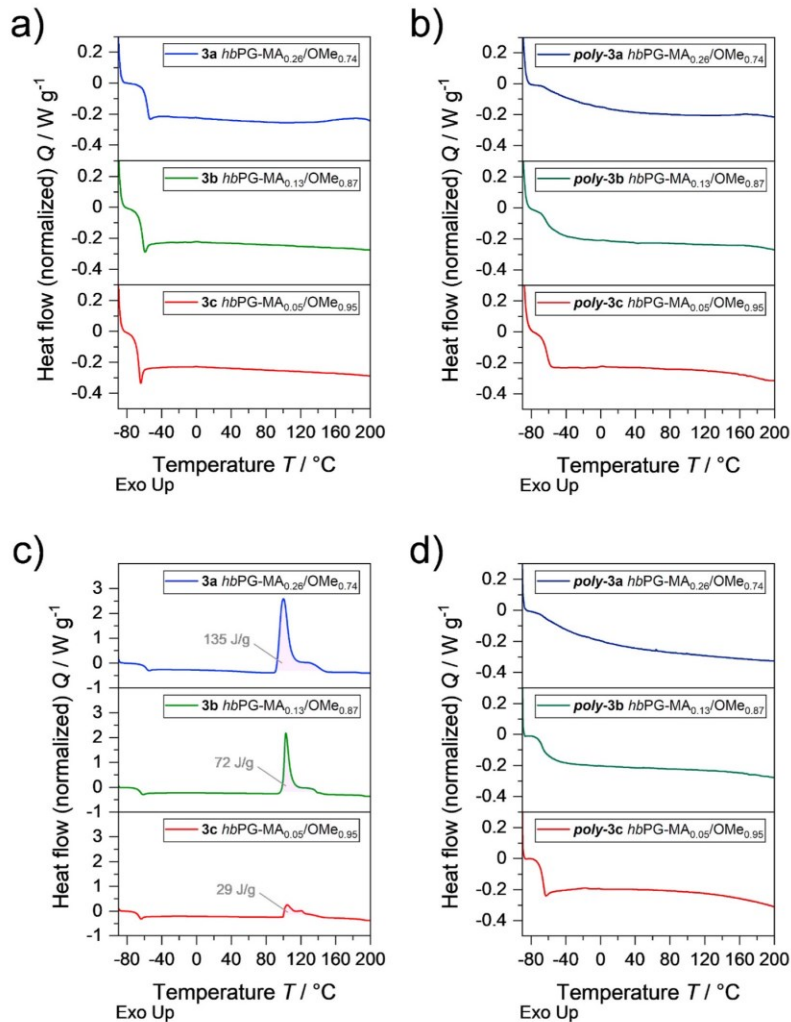


Fig. 3. a) DSC thermograms of *hbPG-MA_x/OMe_y* prepolymers **3a**, **3b** and **3c** with various degree of methylation and methacrylation without added initiator (first run); b) DSC thermograms of *poly-hbPG-MA_x/OMe_y* polymers *poly-3a*, *poly-3b* and *poly-3c* after UV curing using DMPA (1.0 wt%) as photoinitiator (first run); c) DSC thermograms of *hbPG-MA_x/OMe_y* prepolymers **3a**, **3b** and **3c** with various degree of methylation and methacrylation using AIBN (1.0 wt %) as thermal initiator (first run); d) DSC thermograms of *poly-hbPG-MA_x/OMe_y* polymers *poly-3a*, *poly-3b* and *poly-3c* after thermal curing using AIBN (1.0 wt%) as thermal initiator (second run).

3000–2700 cm^{-1} can be assigned to CH, CH₂ as well as CH₃ groups and the band at $\nu = 1455 \text{ cm}^{-1}$ can be assigned to a CH₂ deformation vibrations attributed to the polymer backbone. Furthermore, superimposed and broad aliphatic ether bands can be observed in the spectra at a wavenumber of $\nu = 1090 \text{ cm}^{-1}$.

After UV polymerization of the prepolymers **3a**, **3b** and **3c**, a decrease in the C=C band and a shift of the C=O band from $\nu = 1718 \text{ cm}^{-1}$ to $\nu = 1727 \text{ cm}^{-1}$ are observed in samples **poly-3a**, **-3b** and **-3c** as the methacrylate groups react (see SI-Fig. S10). However, the evaluation of remaining C=C stretch signal in the FTIR experiment is difficult due to the weak intensity and superposition. Thus, Raman spectroscopy was used for further analysis. SI-Fig. S11 shows the Raman spectra of the *hbPG-MA_x/OMe_y* prepolymers **3a**, **3b** and **3c** and the corresponding polymerized polymers *poly-hbPG-MA_x/OMe_y*, **poly-3a**, **-3b** and **-3c**. The Raman spectra of the prepolymers **3a**, **3b** and **3c** (see SI-Fig. 11a) demonstrated the C=O band at 1718 cm^{-1} as well as the C=C band at 1636 cm^{-1} , which was strong in signal intensity. As in the IR spectra, the signal intensities of methacrylate bands increase with increasing DS. With the exception of **poly-3a**, no C=C peak can be identified in the Raman spectra of **poly-3b** as well as **poly-3c** after UV polymerization (see SI-Fig. 11b). Thus, it can be assumed that not all methacrylate groups were fully converted in **poly-3a** due to the high network density and steric effects. The used methods did not allow to clarify to which extent methacrylate groups reacted in an inter- or intramolecular manner under photocuring conditions (see chapter 3.5.).

Depending on the network density, polymerized samples of **poly-3a**, **-3b** and **-3c** cannot withstand the swelling pressure in DCM and burst into small pieces. For samples with a higher network density, the loss of structural integrity was delayed. Obtained polymeric fragments are not soluble in DCM. The Soxhlet extraction revealed a gel content of 99% for the **poly-3a** sample, 87% for the **poly-3b** sample, and 79% for the **poly-3c** sample. The lowest gel content in case of **poly-3c** is the result of the combination of low DS with low crosslink density. In addition, complete methylation of precursor macromolecules **2c** during the alkylation process and thus the absence of integrated methacrylate groups in the polymeric backbone is probable.

3.3. Thermal analysis

DSC thermograms of prepolymers **3a**, **3b** and **3c** as well as thermograms of polymers **poly-3a**, **-3b** and **-3c** after UV curing with various DM and DS, respectively, are shown in Fig. 3a and b. The measured T_g of the precursors **2a**, **2b** and **2c** correspond to the values from the previous study (see Table 1) [15]. After methacrylation, **3a**, **3b** and **3c** show a slightly increased T_g compared to their precursors (see Table 1; SI-Fig. S12). Furthermore, the thermograms of the prepolymers **3a**, **3b** and **3c** indicate an amorphous character and show a monotonic decrease in the T_g with increasing DM from -57 to $-68 \text{ }^\circ\text{C}$. Next to the T_g followed by an endothermic relaxation peak, exothermic signals indicating a possible thermal crosslinking cannot be clearly identified in both the first and second run up to a temperature of $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Only prepolymer **3a** with the highest DS shows a weakly pronounced signal in the thermogram, starting at $140 \text{ }^\circ\text{C}$. Nevertheless, the synergistic inhibitor mixture used could be an explanation for the absence of an exothermic crosslinking peak. Especially, TEMPOL inhibits a thermally induced chain propagation by reversibly reacting free radicals into an inactive species, which leads to a deactivated chain end. BHT acts as a secondary stabilizer, traps peroxy radicals and regenerate TEMPOL [49,50]. It should be noted that prepolymers **3a**, **3b** and **3c** degrade thermally above $150 \text{ }^\circ\text{C}$ in an oxygen-containing atmosphere, which is confirmed by TGA measurements (see SI-Fig. S13).

However, if the thermal initiator AIBN is added to the prepolymers **3a**, **3b** and **3c**, an exothermic crosslinking peak can be observed in the thermograms in the first run (Fig. 3c). Assuming a full conversion of all methacrylate groups, a theoretical heat evolution can be predicted. By using an enthalpy value of $\Delta H_{\text{theo.}} \approx 55 \text{ kJ mol}^{-1}$ as theoretical molar

heat for the polymerization of methacrylate double bonds [51,52], the expected enthalpy of the synthesized prepolymers can be calculated as 143 J/g for **3a**, 77 J/g for **3b** and 31 J/g for **3c**. Compared to the experimentally determined crosslinking enthalpies of 135 J/g for **3a**, 72 J/g for **3b** and 29 J/g for **3c**, a high conversion of methacrylate groups can be assumed for all three prepolymer species. DSC thermograms of UV and thermally polymerized samples show a similar thermal behaviour (Fig. 3b and d).

As expected, the T_g of the polymerized species **poly-3a**, **-3b** and **-3c** shifts to higher temperatures after UV curing due to crosslinking and change of macromolecular structure, while the T_g expands over a wide temperature range (Fig. 3b). These observations could also be confirmed by the atomistic simulation (see chapter 3.5.).

This effect of signal broadening is particularly pronounced for **poly-3a** with the highest crosslink density. The T_g of this sample could only be determined by linear correlation. The signal broadening indicates an inhomogeneous structural environment, although the corresponding prepolymer **3a** has a single distinct T_g . Increasing crosslink density leads to the formation of bulky, inflexible polymer chains with a decreased mobility and free volume, resulting in an increase of T_g .

3.4. Mechanical properties

Using radical polymerization, the methacrylated prepolymers **3a**, **3b** and **3c** were crosslinked in bulk with DMPA as photoinitiator and UV radiation. The average number of methacrylate groups per macromolecule influences the properties of the polymer samples. The higher the degree of functional crosslinking groups of the precursor macromolecules, the higher the crosslink density after polymerization.

As expected, a higher crosslink density is reflected in a higher stiffness of the resulting **poly-3a**, **-3b** and **-3c** specimens. At the same time, the radical-curing mixture with the highest DS exhibits pronounced volume shrinkage that occurs during crosslinking. This can be explained by a greater distance between the methacrylate molecules in the uncured state, while the distance between the crosslinking groups decreases after conversion of the double bond into a covalent single bond [53]. Moreover, high functionality towards low molecular weight and low steric requirements lead to an increase in volume shrinkage [53]. This effect is particularly pronounced by using formulations with prepolymer **3a**, because these macromolecules have a high functionality related to their molecular weight, which in turn has a significant effect on volume shrinkage.

Fig. 4 shows the DMA measurements of selected **poly-3a**, **-3b** and **-3c** samples with the storage modulus (E') as well as loss modulus (E'') against temperature. Depending on the DS, the DMA plots show a thermosetting to elastic behaviour of the *poly-hbPG-MA_x/OMe_y* samples based on the variation of the three-dimensional network densities. The T_g value, which provides information about the crosslink density, was extracted from the maximum of the loss modulus-temperature curves (see Table 1, Fig. 4d). E'' is associated with the viscous elastic portion of a material resulting from the segmental chain movement. A special property observed for **poly-3c** samples with the lowest DS is that E'' exceeds E' with applied oscillatory force, amplitude and frequency in a temperature range from -52 to $-35 \text{ }^\circ\text{C}$. In this case, the damping or loss factor ($\tan \delta$) reaches an overdamped value of 1.6 at the maximum (see SI-Fig. S14). This indicates a domination of the ideal-viscous to viscoelastic behaviour ($E'' > E'$; $\tan \delta > 1$) attributed to the polymeric chains that behave like a liquid. In a previous study [15], it was shown that in rheological measurements the viscosities of non-crosslinked precursor polymers *hbPG-OH_x/OMe_y* behave independently of the applied shear rate, which is related to the properties of a Newtonian fluid. However, **poly-3c** is not a classical liquid but a slightly crosslinked material, in which the wide-mesh three-dimensional intermolecular methacrylate linkage is given by a long-range ordering. The characteristics of solids and liquids are combined in *poly-hbPG-MA_x/OMe_y* products with a very low DS. In amorphous polymers, a clearly pronounced transition region

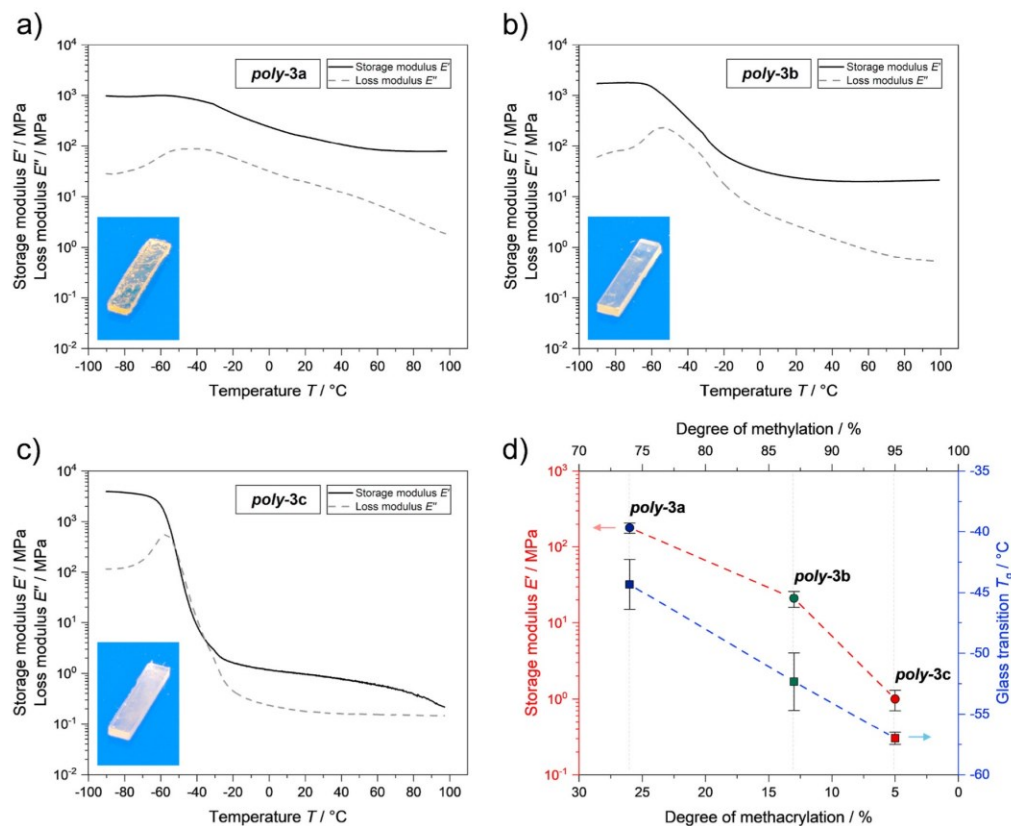


Fig. 4. a–c) Exemplary DMA measurements of selected *poly-3a*, *-3b* and *-3c* samples and corresponding images of DMA specimens; d) Determined storage modulus E' in dependence of the degree of methacrylation at 25 °C (red line) as well as determined T_g in dependence of the degree of methacrylation (blue line) for the products *poly-3a*, *-3b* and *-3c*. The T_g values were identified as the maximum of the loss modulus-temperature curves. The standard deviation was calculated from three measurements. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

occurs due to the high mobility of the chain segments. As a result of the high degree of crosslinking, the T_g in *poly-3a* samples is difficult to determine due to structural heterogeneities, just as in the DSC experiment. For this reason, the maximum of E'' was used to specify the T_g . Furthermore, Fig. 4d shows that the storage modulus of the *poly-hbPG-MA_x/OMe_y* samples increased continuously with increasing DS. Accordingly, prepolymers with a higher degree of modification have a higher crosslink density after curing and consequently a higher storage modulus (see Table 1).

3.5. Molecular dynamics simulation

In atomistic simulations the functional groups involved in the linkage can be tracked to clarify the spatial structure and arrangement of the macromolecular crosslinking. Table 2 summarizes the calculated percentage of methacrylate groups being crosslinked as well as the

Table 2

Percentage of methacrylate groups being crosslinked and the percentage of intramolecular crosslinking, with respect to the total number of crosslinked groups.

No.	crosslinked methacrylate groups/%	intramolecular crosslinking/%
<i>poly-3a</i>	98.2	23.9
<i>poly-3b</i>	100.0	29.4
<i>poly-3c</i>	100.0	13.3

percentage of intramolecular linkage. For *poly-3b* and *poly-3c* all methacrylate linker groups were converted during the simulation, while 2% of the linker groups remained for *poly-3a*. The amount of intramolecular crosslinking bonds formed is about 24% for *poly-3a*, 29% for *poly-3b* and 13% for *poly-3c*. A distinct trend could not be observed, but it is confirmed that a certain proportion of the reactive groups is consumed in an intramolecular reaction. Therefore, a reduced crosslinking density is to be expected.

In Fig. 5 a snapshot of molecular dynamic simulation for *poly-3a* with one polyglycerol macromolecule backbone being colored in blue is shown. The polymerized methacrylate backbones are colored in red, CH₂ linkage groups are shown in green and remaining alkene groups are indicated in yellow. Linear chains were formed during the simulated polymerization connecting different and also identical macromolecules (see SI-Fig. S15).

The length of domains are about 12–30 consecutive crosslinking bonds for the *poly-3a*, which in mean corresponds to the equivalent of the number of radical starters times the number of available reactive groups. Comparing the T_g obtained by simulation and experiments, it can be noticed that the simulated T_g are located at higher temperatures than the experimentally determined values (see SI-Table S1). Due to the dependence of the T_g on the cooling rate and the ultrafast cooling in the MD simulation an exact match of the experimental values cannot be expected. However, the relative T_g values for the different systems lead to qualitative and comparable results (see SI-Table S2), demonstrating that our model representations are capable to qualitatively describe the

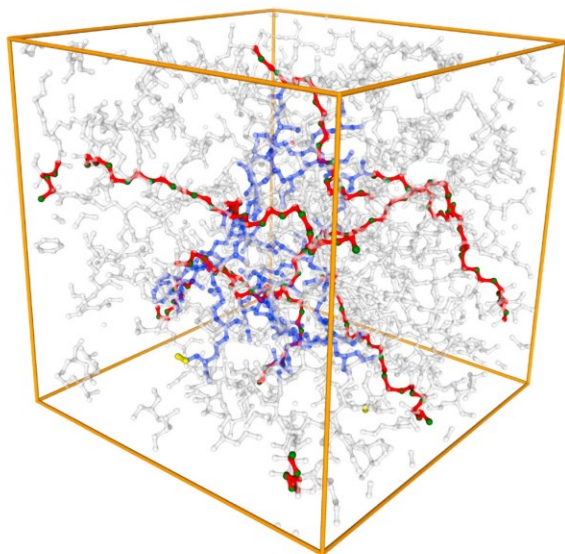


Fig. 5. A snapshot of molecular dynamics simulation of the crosslinked *poly-3a*. Hydrogen atoms are not shown. One of ten macromolecules is illustrated in blue while all others are marked in light grey. The polymerized methacrylate backbones are highlighted in red, while the green markings represent CH₂ linkages and the yellow markings represent remaining alkene groups. Atomistic structures are drawn using the NGLview [54] frontend of the mdanalysis [55] software. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

nature of the actual polymers. On average, the deviation from the experimental value is 63.0 and 71.1 K with a standard deviation of 1.4 and 1.2 K for the prepolymers and the crosslinked polymers, respectively. The small standard deviations indicate an almost constant T_g shift for all systems.

4. Conclusion

Novel multifunctional hyperbranched polyether-based prepolymers with different methacrylate substitution degrees of 5%, 13% and 26% and full conversion of all hydroxyl end groups were successfully synthesized in a straightforward reaction route for the first time. Starting from unmodified hyperbranched polyglycerols (*hbPG*) as polymeric scaffold a controlled alkylation was carried out, resulting in varied partially methylated polyglycerols (*hbPG-OH_x/-OMe_y*) precursors with predefined hydroxyl content. The insertion of methacrylate groups *via* esterification combined with a full conversion of remaining primary as well as sterically more demanding secondary hydroxyl groups was achieved using methacrylic anhydride, trimethylamine as auxiliary base and 4-dimethylaminopyridine as catalyst. Finally, the reactive prepolymer species with tailored degrees of methylation and methacrylation (*hbPG-MA_x/OMe_y*) were photochemically polymerized in bulk resulting in mechanically stable specimens. DMA analysis showed that prepolymers with a higher methacrylation content yield higher crosslink densities after UV curing and consequently a higher storage modulus, stiffness and glass transition temperature. Moreover, viscoelastic to ideal-viscous behaviour dominates in cured *poly-hbPG-MA_x/OMe_y* products with low network density due to high mobility of polymeric chain segments. Based on experimental as well as computational results, the glass transition of the polymerized species shifts distinctly to higher temperatures and extends over a wider temperature range after UV curing due to crosslinking and change in macromolecular structure. The simulation calculations and visualization output supported the

experimental observations and provided insights into the structural profile of the prepolymers and their polymerized counterpart.

The presented multifunctional prepolymer species can be customized depending on the task and can be used for example as a polymeric crosslinker in polymer blends. In addition, the adjustable low glass transition temperature in the three dimensionally crosslinked state opens up new potential fields of applications.

CRedit authorship contribution statement

Niklas Neumann: Conceptualization, Investigation, Visualization, Writing – original draft. **Sascha Thinius:** Software, Visualization, Writing – original draft. **Gideon Abels:** Writing – review & editing. **Andreas Hartwig:** Supervision. **Katharina Koschek:** Supervision, Funding acquisition, Resources. **Laura Boskamp:** Writing – review & editing, Project administration.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgements

The authors thank Dr. Matthias Ott for providing the Peel^{PLAS}® release sheet. Further thanks to Dr. Mohammad Mangir Murshed and Md. Imran Hossain from the University of Bremen for the Raman measurements. Dr. Peter Schiffels is gratefully acknowledged for sharing helpful code to set up the initial macromolecules.

This work is part of the project “MaLiFest” (11-76251-99-2/17 (ZN3402)), which is funded by the Lower Saxony Ministry of Science and Culture.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.125886>.

References

- [1] M.A. Carnahan, C. Middleton, J. Kim, T. Kim, M.W. Grinstaff, Hybrid dendritic-linear polyester-ethers for in situ photopolymerization, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 5291–5293, <https://doi.org/10.1021/ja025576y>.
- [2] D. Wilms, S.-E. Stiriba, H. Frey, Hyperbranched polyglycerols: from the controlled synthesis of biocompatible polyether polyols to multipurpose applications, *Acc. Chem. Res.* 43 (2010) 129–141, <https://doi.org/10.1021/ar900158p>.
- [3] M. Calderón, M.A. Quadir, S.K. Sharma, R. Haag, Dendritic polyglycerols for biomedical applications, *Adv. Mater.* 22 (2010) 190–218, <https://doi.org/10.1002/adma.200902144>.
- [4] C. Gao, D. Yan, Hyperbranched polymers: from synthesis to applications, *Prog. Polym. Sci.* 29 (2004) 183–275, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.12.002>.
- [5] K. Inoue, Functional dendrimers, hyperbranched and star polymers, *Prog. Polym. Sci.* 25 (2000) 453–571, [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(00\)00011-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(00)00011-3).
- [6] R. Klein, F.R. Wurm, Aliphatic polyethers: classical polymers for the 21st century, *Macromol. Rapid Commun.* 36 (2015) 1147–1165, <https://doi.org/10.1002/marc.201500013>.
- [7] D. Wang, T. Zhao, X. Zhu, D. Yan, W. Wang, Bioapplications of hyperbranched polymers, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 4023–4071, <https://doi.org/10.1039/c4cs00229f>.
- [8] C.R. Yates, W. Hayes, Synthesis and applications of hyperbranched polymers, *Eur. Polym. J.* 40 (2004) 1257–1281, <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.02.007>.
- [9] Y. Zheng, S. Li, Z. Weng, C. Gao, Hyperbranched polymers: advances from synthesis to applications, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 4091–4130, <https://doi.org/10.1039/c4cs00528g>.

- [10] H. Frey, R. Haag, Dendritic polyglycerol: a new versatile biocompatible material, *Rev. Mol. Biotechnol.* 90 (2002) 257–267, [https://doi.org/10.1016/S1389-0352\(01\)00063-0](https://doi.org/10.1016/S1389-0352(01)00063-0).
- [11] A. Sunder, R. Mülhaupt, R. Haag, H. Frey, Hyperbranched polyether polyols: a modular approach to complex polymer architectures, *Adv. Mater.* 12 (2000) 235–239, [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(200002\)12:3<235::AID-ADMA235>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(200002)12:3<235::AID-ADMA235>3.0.CO;2-Y).
- [12] A. Sunder, T. Bauer, R. Mülhaupt, H. Frey, Synthesis and thermal behavior of esterified aliphatic hyperbranched polyether polyols, *Macromolecules* 33 (2000) 1330–1337, <https://doi.org/10.1021/ma991237m>.
- [13] A. Sunder, R. Hanselmann, H. Frey, R. Mülhaupt, Controlled synthesis of hyperbranched polyglycerols by ring-opening multibranching polymerization, *Macromolecules* 32 (1999) 4240–4246, <https://doi.org/10.1021/ma990090w>.
- [14] R. Haag, J.-F. Stumbé, A. Sunder, H. Frey, A. Hebel, An approach to Core–Shell type architectures in hyperbranched polyglycerols by selective chemical differentiation, *Macromolecules* 33 (2000) 8158–8166, <https://doi.org/10.1021/ma000831p>.
- [15] N. Neumann, L. Boskamp, A. Hartwig, K. Koschek, Synthesis and characterization of hyperbranched polyglycerols with various degree of methylation employing phase-transfer conditions, *Polymer* 229 (2021), 124002, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124002>.
- [16] M.H.M. Oudshoorn, R. Rissmann, J.A. Bouwstra, W.E. Hennink, Synthesis and characterization of hyperbranched polyglycerol hydrogels, *Biomaterials* 27 (2006) 5471–5479, <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.06.030>.
- [17] H. Ying, G. He, L. Zhang, Q. Lei, Y. Guo, W. Fang, Hyperbranched polyglycerol/poly(acrylic acid) hydrogel for the efficient removal of methyl violet from aqueous solutions, *n/a-n/a, J. Appl. Polym. Sci.* 133 (2016), <https://doi.org/10.1002/app.42951>.
- [18] L. Zhang, G. He, D. Ye, N. Zhan, Y. Guo, W. Fang, Methacrylated hyperbranched polyglycerol as a high-efficiency demulsifier for oil-in-water emulsions, *Energy Fuel.* 30 (2016) 9939–9946, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01631>.
- [19] D.K. Taylor, F.L. Jayes, A.J. House, M.A. Ochieng, Temperature-responsive biocompatible copolymers incorporating hyperbranched polyglycerols for adjustable functionality, *J. Funct. Biomater.* 2 (2011) 173–194, <https://doi.org/10.3390/jfb2030173>.
- [20] Y. Shen, G. He, Y. Guo, H. Xie, W. Fang, Modified hyperbranched polyglycerol as dispersant for size control and stabilization of gold nanoparticles in hydrocarbons, *Nanoscale Res. Lett.* 12 (2017) 525, <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2296-1>.
- [21] W.N.E. van Dijk-Wolthuis, O. Franssen, H. Talsma, M.J. van Steenberg, J. J. Kettenes-van den Bosch, W.E. Hennink, Synthesis, characterization, and polymerization of glycidyl methacrylate derivatized dextran, *Macromolecules* 28 (1995) 6317–6322, <https://doi.org/10.1021/ma00122a044>.
- [22] C. Zandanel, C. Mioskowski, R. Baati, A. Wagner, Permethacrylated carbohydrates: synthesis and reactivity in glycosidation reaction, *Tetrahedron* 65 (2009) 9395–9402, <https://doi.org/10.1016/j.tet.2009.08.083>.
- [23] C. Hiemstra, W. Zhou, Z. Zhong, M. Wouters, J. Feijen, Rapidly in situ forming biodegradable robust hydrogels by combining stereocomplexation and photopolymerization, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 9918–9926, <https://doi.org/10.1021/ja072113p>.
- [24] L. Elomaa, S. Teixeira, R. Hakala, H. Korhonen, D.W. Grijpma, J.V. Seppälä, Preparation of poly(ϵ -caprolactone)-based tissue engineering scaffolds by stereolithography, *Acta Biomater.* 7 (2011) 3850–3856, <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.06.039>.
- [25] D. El-Nashar, A. Khalaf, A.M. Naser, H. Abdel-Wahhab, A. Ellaban, Study the effect of a polymerizable surfactant on the physico-mechanical properties of natural rubber (NR) and Styrene butadiene rubber (SBR), *Egypt, J. Chem.* (2018), <https://doi.org/10.21608/ejchem.2018.2602.1206>.
- [26] S. Lin-Gibson, S. Bencherif, J.A. Cooper, S.J. Wetzal, J.M. Antonucci, B.M. Vogel, F. Horkay, N.R. Washburn, Synthesis and characterization of PEG dimethacrylates and their hydrogels, *Biomacromolecules* 5 (2004) 1280–1287, <https://doi.org/10.1021/bm0498777>.
- [27] A. Thomas, F.K. Wolf, H. Frey, Oligo(glycerol) methacrylate macromonomers, *Macromol. Rapid Commun.* 32 (2011) 1910–1915, <https://doi.org/10.1002/marc.201100432>.
- [28] P. Ray, T. Hughes, C. Smith, G.P. Simon, K. Saito, Synthesis of bioacrylic polymers from dihydro-5-hydroxyl furan-2-one (2H-hbo) by free and controlled radical polymerization, *ACS Omega* 3 (2018) 2040–2048, <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01929>.
- [29] M. Nardi, F. D’Acunzo, M. Clemente, G. Proietti, P. Gentili, A first study on copolymers of a methacrylate containing the 2-(hydroxyimino)aldehyde group and OEGMA. RAFT polymerization and assessment of thermal and photoresponsive polymer behavior, *Polym. Chem.* 8 (2017) 4233–4245, <https://doi.org/10.1039/c7py00975e>.
- [30] X. Sun, J.-P. Lindner, B. Bruchmann, A.D. Schlüter, Synthesis of neutral, water-soluble oligo-ethylene glycol-containing dendronized homo- and copolymers of generations 1, 1.5, 2, and 3, *Macromolecules* 47 (2014) 7337–7346, <https://doi.org/10.1021/ma5017192>.
- [31] S. Pashneh-Tala, R. Owen, H. Bahmaee, S. Rešktytė, M. Malinauskas, F. Claeysens, Synthesis, characterization and 3D micro-structuring via 2-photon polymerization of poly(glycerol sebacate)-methacrylate-an elastomeric degradable polymer, *Front. Physiol.* 6 (2018) 602, <https://doi.org/10.3389/fphys.2018.00041>.
- [32] A. Krebs, B. Bruchmann, A. Müller-Cristadoro, R. Al-Hellani, A.D. Schlüter, Copolymerization of a dendronized monomer with styrene and different acrylates: determination of reactivity ratios, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 51 (2013) 1372–1377, <https://doi.org/10.1002/pola.26504>.
- [33] Z. Zeng, X.-M. Mo, C. He, Y. Morsi, H. El-Hamshary, M. El-Newehy, An in situ forming tissue adhesive based on poly(ethylene glycol)-dimethacrylate and thiolated chitosan through the Michael reaction, *J. Mater. Chem. B* 4 (2016) 5585–5592, <https://doi.org/10.1039/c6tb01475e>.
- [34] C. Cha, S.Y. Kim, L. Cao, H. Kong, Decoupled control of stiffness and permeability with a cell-encapsulating poly(ethylene glycol) dimethacrylate hydrogel, *Biomaterials* 31 (2010) 4864–4871, <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.02.059>.
- [35] J. Salaklang, V. Maes, M. Conradi, R. Dams, T. Junkers, Direct synthesis of acrylate monomers in heterogeneous continuous flow processes, *React. Chem. Eng.* 3 (2018) 41–47, <https://doi.org/10.1039/c7re00120g>.
- [36] C.L.E. Nijst, J.P. Bruggeman, J.M. Karp, L. Ferreira, A. Zumbuehl, C.J. Bettinger, R. Langer, Synthesis and characterization of photocurable elastomers from poly(glycerol-co-sebacate), *Biomacromolecules* 8 (2007) 3067–3073, <https://doi.org/10.1021/bm070423u>.
- [37] S. Xu, I. Held, B. Kempf, H. Mayr, W. Steglich, H. Zipse, The DMAP-catalyzed acetylation of alcohols—a mechanistic study (DMAP = 4-(dimethylamino)pyridine), *Chemistry* 11 (2005) 4751–4757, <https://doi.org/10.1002/chem.200500398>.
- [38] N. de Rycke, F. Couty, O.R.P. David, Increasing the reactivity of nitrogen catalysts, *Chemistry* 17 (2011) 12852–12871, <https://doi.org/10.1002/chem.201101755>.
- [39] E. Larionov, H. Zipse, Organocatalysis: acylation catalysts, *WIREs Comput Mol Sci* 1 (2011) 601–619, <https://doi.org/10.1002/wcms.48>.
- [40] C.B. Fischer, S. Xu, H. Zipse, Steric effects in the uncatalyzed and DMAP-catalyzed acylation of alcohols—quantifying the window of opportunity in kinetic resolution experiments, *Chemistry* 12 (2006) 5779–5784, <https://doi.org/10.1002/chem.200600280>.
- [41] J. Scheller, T. Brenner, M. Ott, T. Fladung, P.J. Baur, Release properties of plasma polymeric coated polymer films and adhesive strength of transferred polyurethane coatings to fiber-reinforced thermosets, *Adv. Manuf. Polym. Compos. Sci.* 8 (2022) 11–21, <https://doi.org/10.1080/20550340.2022.2033539>.
- [42] Greg Landrum, Paolo Tosco, Brian Kelley, Gedeck Sriniker, Nadine Schneider, Riccardo Vianello, Ric, Andrew Dalke, Brian Cole, Alexander Savelyev, Matt Swain, Samo Turk, N. Dan, Alain Vaucher, Eisuke Kawashima, Maciej Wójcikowski, Daniel Probst, Guillaume Godin, David Cosgrove, J.P. Axel Pahl, Francois Berenger, J.L. Varjo Strats123, Noel O’Boyle, Patrick Fuller, Jan Holst Jensen, Gianluca Sforna, Doliath Gavid, Rdkit/Rdkit: 2020_03_1 (Q1 2020) Release, Zenodo, 2020.
- [43] A.P. Thompson, H.M. Aktulga, R. Berger, D.S. Bolintineanu, W.M. Brown, P. S. Crozier, P.J. in ’t Veld, A. Kohlmeyer, S.G. Moore, T.D. Nguyen, R. Shan, M. J. Stevens, J. Tranchida, C. Trit, S.J. Plimpton, LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales, *Comput. Phys. Commun.* 271 (2022), 108171, <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171>.
- [44] W.L. Jorgensen, D.S. Maxwell, J. Tirado-Rives, Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 11225–11236, <https://doi.org/10.1021/ja9621760>.
- [45] A.J. Jewett, D. Stelter, J. Lambert, S.M. Saladi, O.M. Roscioni, M. Ricci, L. Autin, M. Maritan, S.M. Bashusqeh, T. Keyes, R.T. Dame, J.-E. Shea, G.J. Jensen, D. S. Goodsell, Moltemplate: a tool for coarse-grained modeling of complex biological matter and soft condensed matter physics, *J. Mol. Biol.* 433 (2021), 166841, <https://doi.org/10.1016/j.jmb.2021.166841>.
- [46] R.W. Hockney, J.W. Eastwood, *Computer Simulation Using Particles*, CRC Press, 2021.
- [47] L.J. Abbott, K.E. Hart, C.M. Colina, Polymatic: a generalized simulated polymerization algorithm for amorphous polymers, *Theor. Chem. Acc.* 132 (2013) 1739, <https://doi.org/10.1007/s00214-013-1334-z>.
- [48] G. Höfle, W. Steglich, H. Vorbrüggen, 4-Dialkylaminopyridines as highly active acylation catalysts. [New synthetic method (25)], *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 569–583, <https://doi.org/10.1002/anie.197805691>.
- [49] Rahimpour Darvishi, A. Raeisi, Theoretical and experimental study for screening inhibitors for styrene polymerization, *Processes* 7 (2019) 677, <https://doi.org/10.3390/pr7100677>.
- [50] F. Lartigue-Peyrou, The use of phenolic compounds as free-radical polymerization inhibitors, in: *The Roots of Organic Development*, Elsevier, 1996, pp. 489–505.
- [51] D.S. Achillas, I.S. Tsagkalias, Investigation of radical polymerization kinetics of poly(ethylene glycol) methacrylate hydrogels via DSC and mechanistic or isoconversional models, *J. Therm. Anal. Calorim.* 134 (2018) 1307–1315, <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7535-x>.
- [52] D.S. Achillas, G.D. Verros, Modeling of diffusion-controlled reactions in free radical solution and bulk polymerization: model validation by DSC experiments, *J. Appl. Polym. Sci.* 16 (2010), <https://doi.org/10.1002/app.31675>. NA-NA.
- [53] P. Glöckner, T. Jung, S. Struck, K. Studer, *Radiation Curing: Coatings and Printing Inks Technical Basics, Applications and Trouble Shooting*, Vincentz Network, Hannover, 2008.
- [54] H. Nguyen, D.A. Case, A.S. Rose, NGLview-interactive molecular graphics for Jupyter notebooks, *Bioinformatics* 34 (2018) 1241–1242, <https://doi.org/10.1093/bioinformatics/btx789>.
- [55] R. Gowers, M. Linke, J. Barnoud, T. Reddy, M. Melo, S. Seyler, J. Domański, D. Dotson, S. Buchoux, I. Kenney, O. Beckstein, MDAnalysis: a Python package for the rapid analysis of molecular dynamics simulations, in: *Proceedings of the 15th Python in Science Conference, SciPy, 2016*, pp. 98–105.

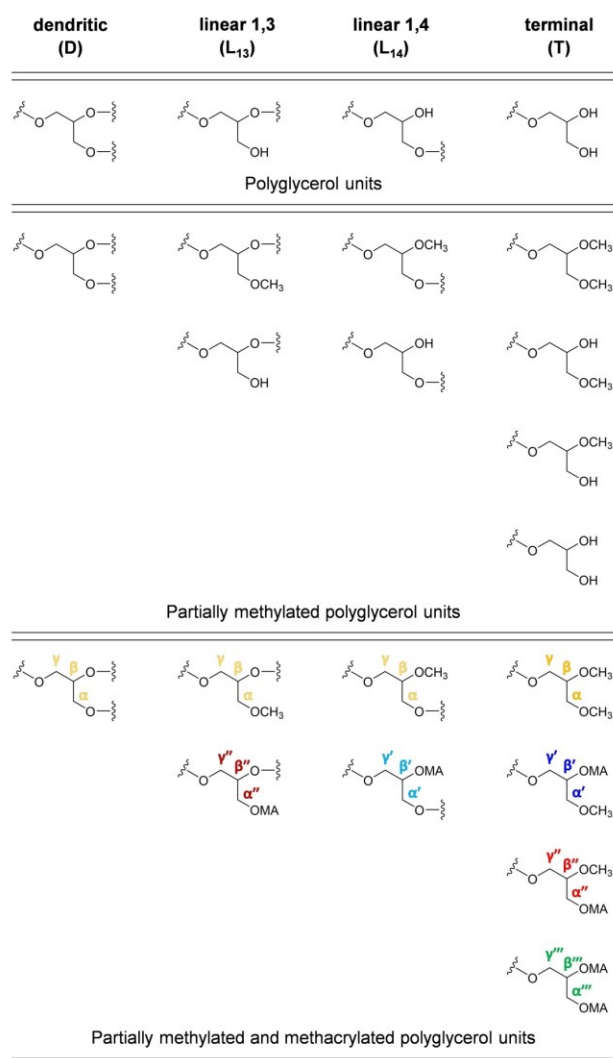
Supporting Information

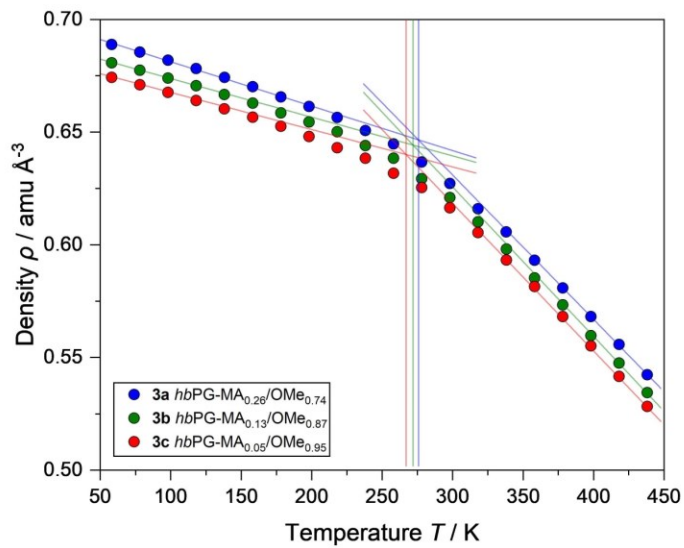
Multifunctional hyperbranched prepolymers with tailored degree of methylation and methacrylation

Niklas Neumann^{a,b}, Sascha Thinius^a, Gideon Abels^a, Andreas Hartwig^{a,b}, Katharina Koschek^a, Laura Boskamp^a

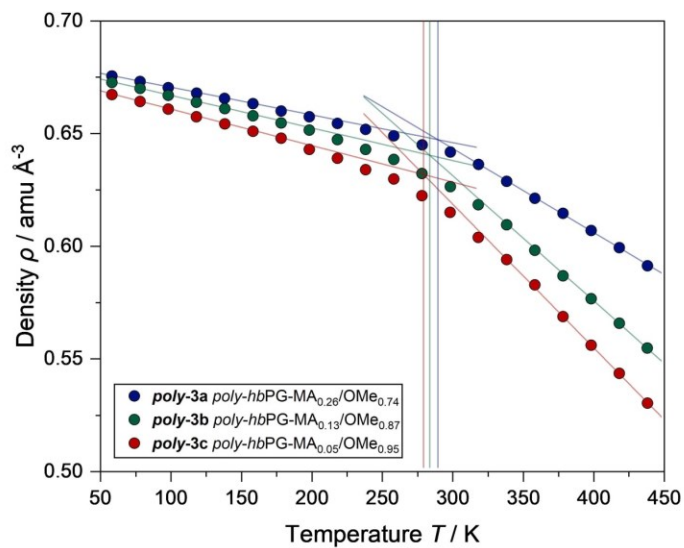
^aFraunhofer Institute for Manufacturing Technology and Advanced Materials, Wiener Straße 12, 28359 Bremen, Germany

^bUniversity of Bremen, Department 2 Biology/Chemistry, Leobener Straße 3, 28359 Bremen, Germany

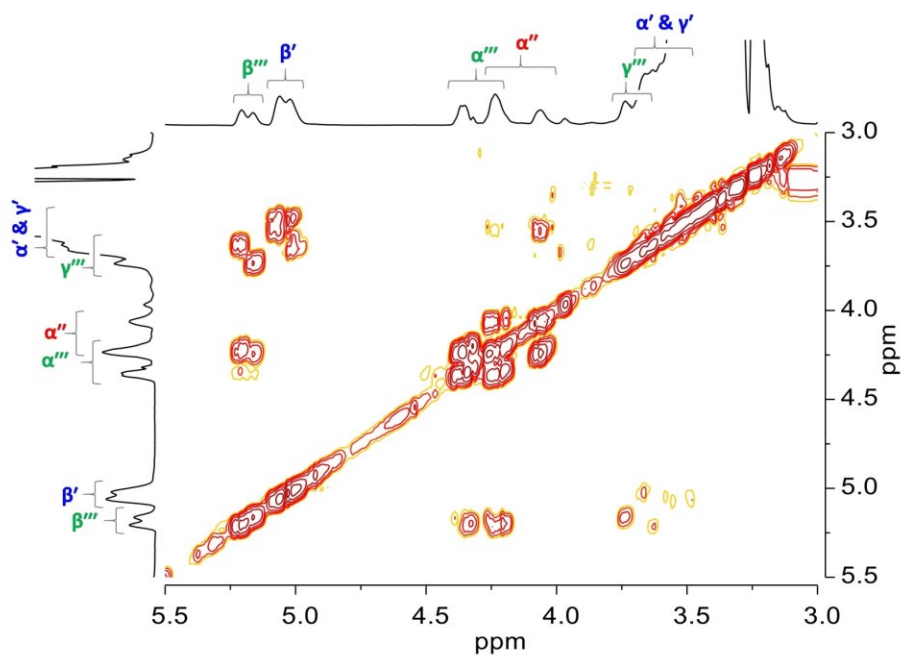




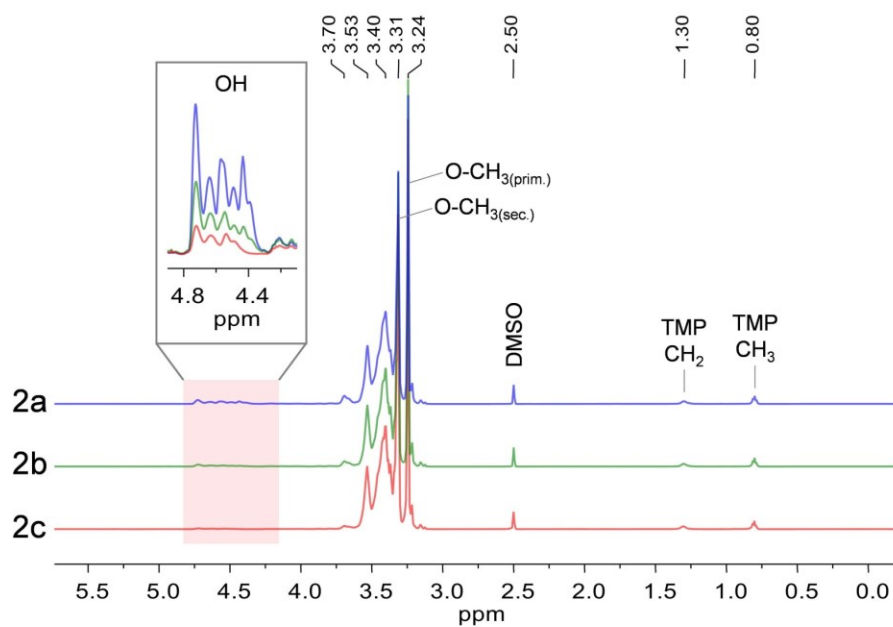
SI-Figure S2. Determination of the T_g for prepolymers 3a, 3b and 3c from simulation.



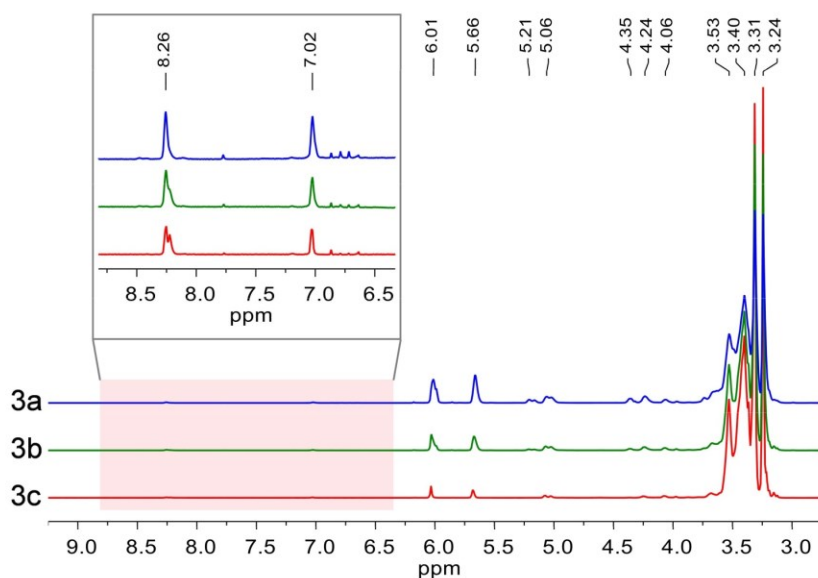
SI-Figure S3. Determination of the T_g for the crosslinked polymers *poly-3a*, *poly-3b* and *poly-3c* from simulation.



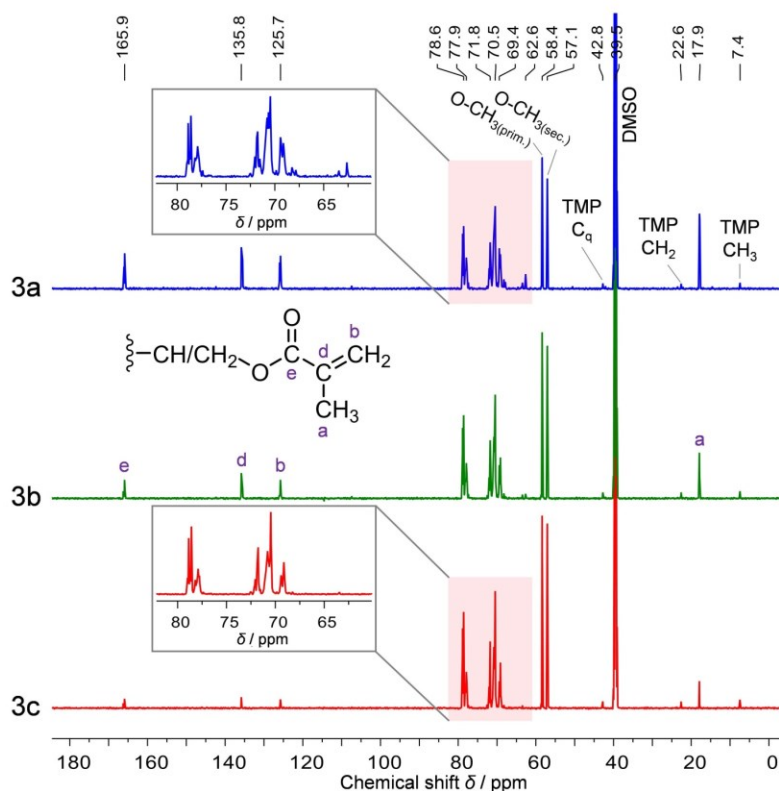
SI-Figure S4. COSY spectra of *hbPG-MA*_{0.26}/*OMe*_{0.74} **3a** (DMSO-*d*₆, 600 MHz, 298 K).



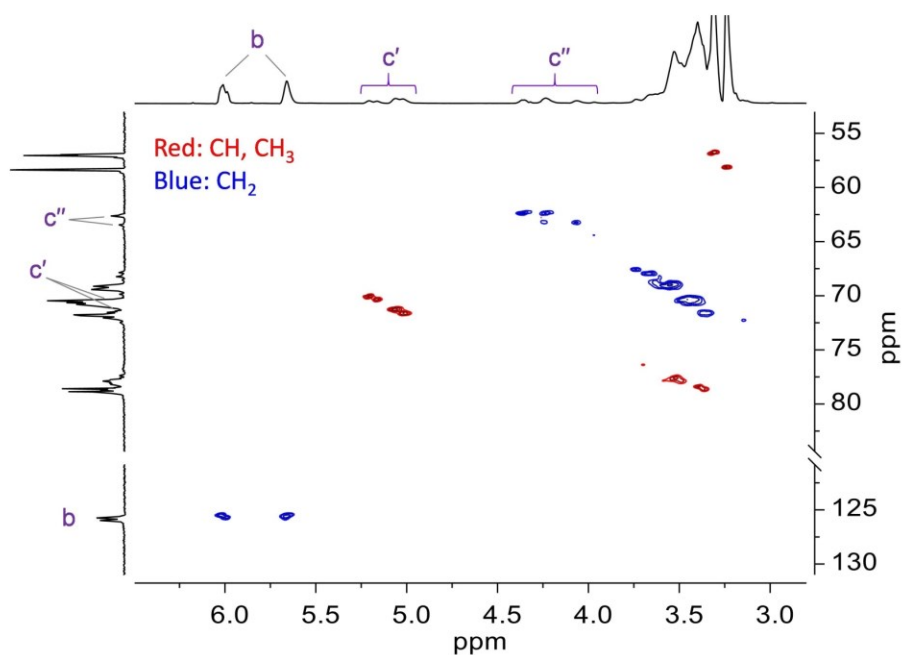
SI-Figure S5. ¹H NMR spectra of *hbPG-OH*_{*x*}/*OMe*_{*y*} products **2a**, **2b** and **2c** (DMSO-*d*₆, 600 MHz, 298 K).



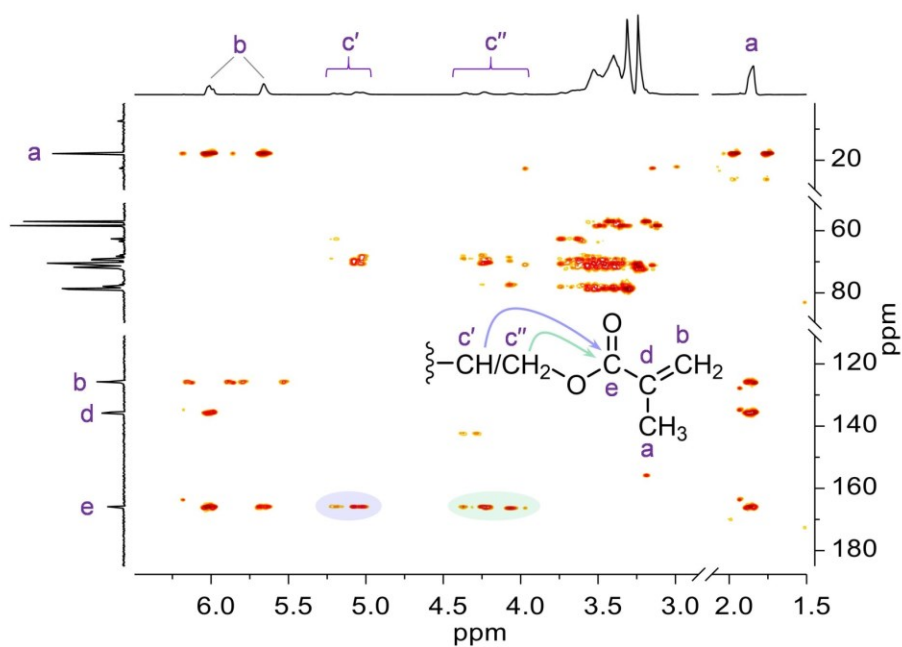
SI-Figure S6. ^1H NMR spectra of $hb\text{PG-MA}_x/\text{OMe}_y$ prepolymers **3a**, **3b** and **3c** ($\text{DMSO-}d_6$, 600 MHz, 298 K). The insert shows residual signals starting from the pyridine ring of the DMAP catalyst used.



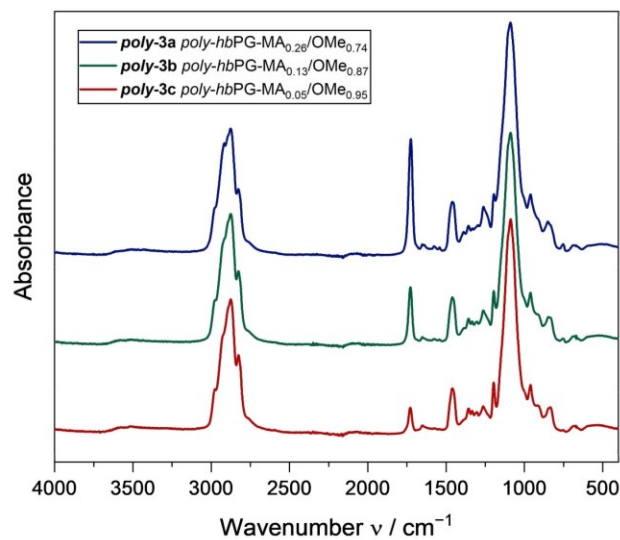
SI-Figure S7. ^{13}C NMR spectra of $hb\text{PG-MA}_x/\text{OMe}_y$ products **3a**, **3b** and **3c** ($\text{DMSO-}d_6$, 151 MHz, 298 K).



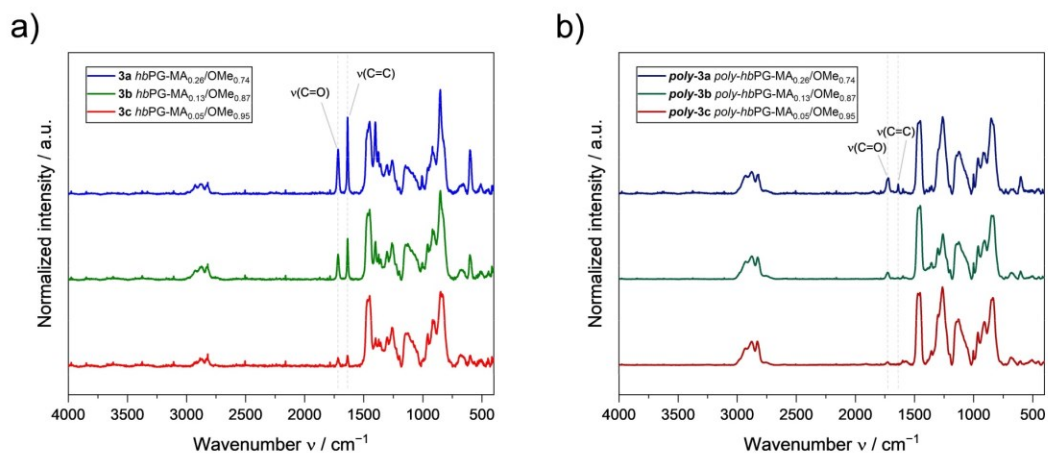
SI-Figure S8. Multiplicity-edited HSQC spectra of *hbPG-MA*_{0.26}/*OMe*_{0.74} **3a** (DMSO-*d*₆, 600 MHz, 298 K).



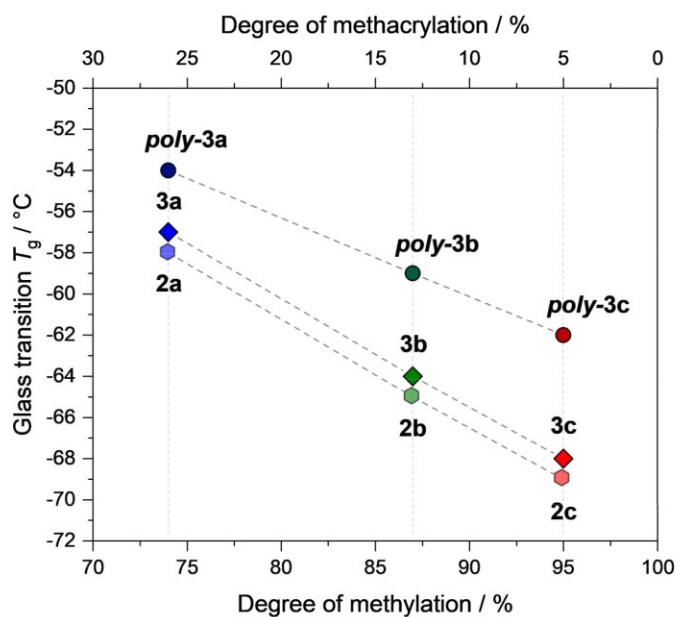
SI-Figure S9. HMBC spectra of *hbPG-MA*_{0.26}/*OMe*_{0.74} **3a** (DMSO-*d*₆, 600 MHz, 298 K).



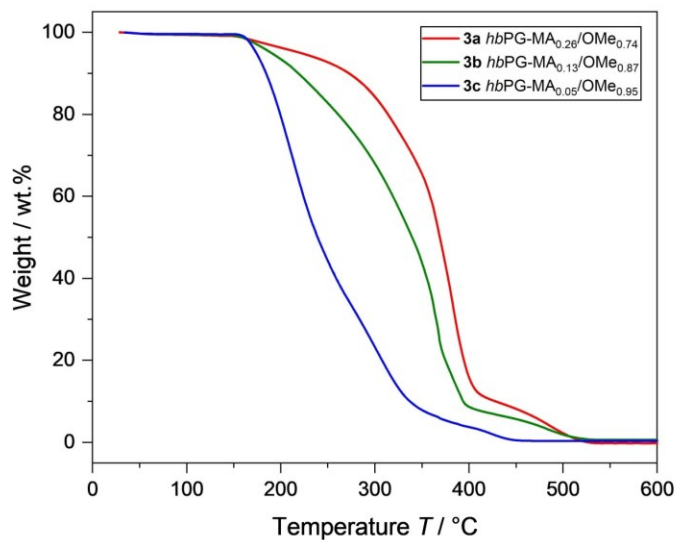
SI-Figure S10. FTIR spectra of UV cured *poly-hbPG-MA_x/OMe_y* polymers **poly-3a**, **-3b** and **-3c**.



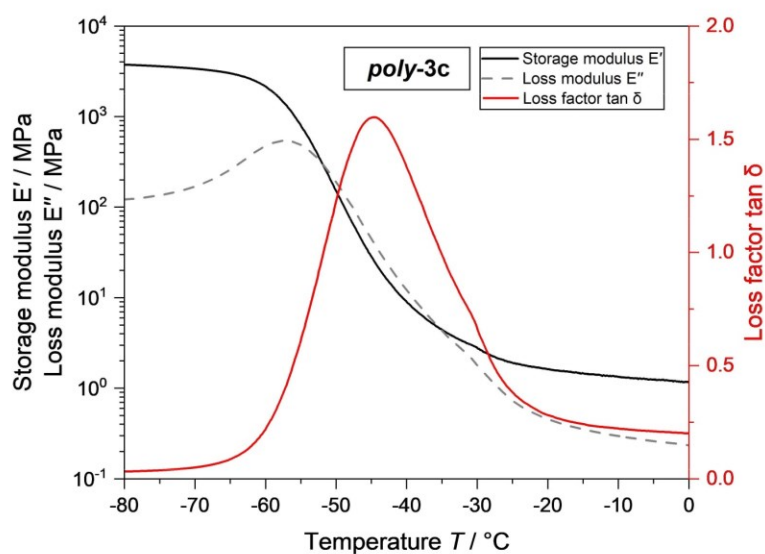
SI-Figure S11. a) Raman spectra of *hbPG-MA_x/OMe_y* prepolymers **3a**, **3b** and **3c** and b) Raman spectra of *poly-hbPG-MA_x/OMe_y* polymers **poly-3a**, **-3b** and **-3c** after UV curing.



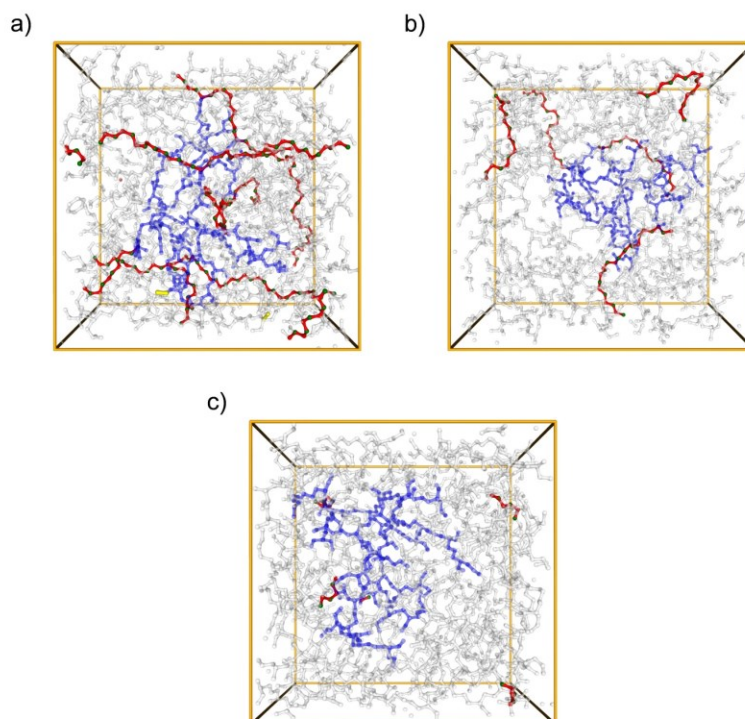
SI-Figure S12. Glass transition temperature (T_g) of synthesized products in dependence of the degree of methylation or methacrylation. Shown are the T_g values of *poly-hbPG-MA_x/OMe_y* species after UV curing (broad T_g of sample *poly-3c* was determined by linear correlation).



SI-Figure S13. TGA measurements of *hbPG-MA_x/OMe_y* prepolymers **3a**, **3b** and **3c** with various degree of methylation and methacrylation.



SI-Figure S14. Section of a DMA measurement of *poly-3c* with displayed loss factor ($\tan \delta$).



SI-Figure S15. Graphical representation of the crosslinked systems a) *poly-3a*, b) *poly-3b* and c) *poly-3c* obtained from molecular dynamics simulations. Hydrogen atoms are not shown. One of ten macromolecules is illustrated in blue while all others are marked in light grey. Polymerized methacrylate backbones are shown in red, CH_2 linkage groups are shown in green and remaining alkene groups are indicated in yellow.

SI-Table S1. Simulated vs. experimental T_g .

No.	simulated T_g / K	experimental T_g / K
3a	277	216
3b	274	209
3c	268	205
<i>poly-3a</i>	291	219
<i>poly-3b</i>	285	214
<i>poly-3c</i>	281	211

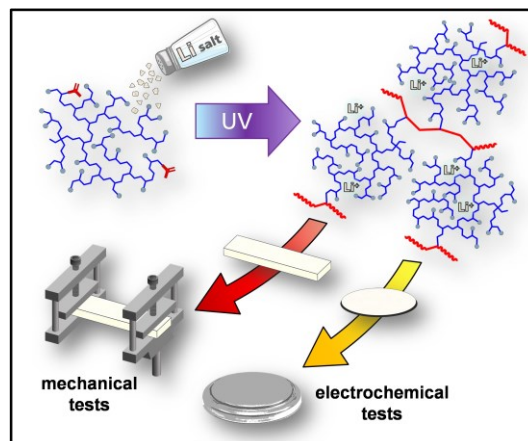
A quantitative comparison was made in SI-Table S2 to evaluate the model systems. From the experimentally determined T_g it was found that the T_g increases almost linearly with the number of methacrylate groups. Compared to the simulated ΔT_g values of the prepolymers, this linear conversion is not evident. In particular, the Δ **3a-3b** T_g spacing was determined too small by ~ 3.4 K and is probably a result of the loose description of the van der Waals interactions in the system. This assumption is supported by the fact that for the crosslinked polymers all ΔT_g values almost match with the experimental T_g spacings, indicating that covalent interactions start to dominate over van der Waals interactions.

SI-Table S2. Relative T_g positions of the different polymer species **3** and *poly-3*.

difference	simulated ΔT_g / K	experimental ΔT_g / K
Δ 3a-3b	3.6	7
Δ 3b-3c	5.1	4
Δ 3a-3c	8.7	11
Δ <i>poly-3a-poly-3b</i>	5.8	5
Δ <i>poly-3b-poly-3c</i>	4.0	3
Δ <i>poly-3a-poly-3c</i>	9.8	8

Publikation 3

„Crosslinked Hyperbranched Polyglycerol-Based Polymer Electrolytes for Lithium Metal Batteries“



Graphical Abstract von Publikation 3 [26]

Autoren: Niklas Neumann, Gideon Abels, Katharina Koschek, Laura Boskamp
 Journal: Batteries
 Veröffentlichungsdatum: 23.08.2023
 DOI: <https://doi.org/10.3390/batteries9090431>

Zusammenfassung

Maßgeschneiderte partiell methylierte und methacrylierte hyperverzweigte Polyglycerole ($hbPG-MA_x/OMe_y$) in Kombination mit Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)amid (LiTFSI) als Leitsalz wurden nach der Vernetzung im Hinblick auf ihre Anwendung als fester Polymerelektrolyt (SPE) in Lithium-Metall-Batterien untersucht. Zur Probenvorbereitung und Beschichtung wurde eine einfache lösungsmittelfreie Photopolymerisationsmethode angewandt. Mit dem Ziel, das richtige Gleichgewicht zwischen mechanischen und elektrochemischen Eigenschaften zu finden, wurden Elektrolyte mit unterschiedlichen Vernetzungsdichten untersucht. Eine hohe Vernetzungsdichte erhöht die mechanische Integrität, verringert aber gleichzeitig die lokale Kettenbewegung und damit die Ionenleitfähigkeit. Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC), chronoamperometrische und Impedanzmessungen zeigen, dass die hyperverzweigte Polyetherstruktur stark mit Lithiumkationen interagiert. Schließlich wurde die SPE mit der geringsten Vernetzungsdichte ausgewählt und in Zyklustests untersucht, da sie die höchsten absoluten Leitfähigkeitswerte ($2.1 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$; $2.0 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$), die niedrigste T_g (aus DSC: $-39 \text{ }^\circ\text{C}$), ein ausreichendes elektrochemisches Stabilitätsfenster ($4.3 \text{ V vs. Li/Li}^+$) sowie mechanische Festigkeit ($1.6 \pm 0.4 \text{ MPa}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$) aufweist. Bei niedriger C-Rate und hohen Temperaturen ($60 \text{ }^\circ\text{C}$) wurden die Zellen mit hohem Coulomb-Wirkungsgrad zyklisiert. Bei hohen C-Raten wurde ein deutlicher Rückgang der spezifischen Kapazität aufgrund einer unzureichenden Ionenleitfähigkeit beobachtet.



Article

Crosslinked Hyperbranched Polyglycerol-Based Polymer Electrolytes for Lithium Metal Batteries

Niklas Neumann ^{1,2} , Gideon Abels ¹ , Katharina Koschek ¹ and Laura Boskamp ^{1,*}

¹ Fraunhofer Institute for Manufacturing Technology and Advanced Materials, Wiener Straße 12, 28359 Bremen, Germany; niklas.neumann@ifam.fraunhofer.de (N.N.); gideon.abels@ifam.fraunhofer.de (G.A.); katharina.koschek@ifam.fraunhofer.de (K.K.)

² Department 2 Biology/Chemistry, University of Bremen, Leobener Straße 3, 28359 Bremen, Germany

* Correspondence: laura.boskamp@ifam.fraunhofer.de

Abstract: Tailored partially methylated and methacrylated hyperbranched polyglycerols (*hbPG-MA_x/OMe_y*) combined with lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) as conducting salt were investigated after crosslinking with respect to their application as solid polymer electrolytes (SPE) in lithium metal batteries. For sample preparation and coating, a straightforward solvent-free photopolymerization method was applied. With the aim of finding the right balance between mechanical and electrochemical properties, electrolytes with different crosslinking densities were studied. High crosslink density increases mechanical integrity but reduces local chain motion and thus ionic conductivity at the same time. Differential scanning calorimetry (DSC), chronoamperometric and impedance measurements show that the hyperbranched polyether structure interacts strongly with lithium cations. Finally, the SPE with the lowest crosslinking density was selected and investigated in cycling tests due to the parameters of highest absolute values in conductivity ($2.1 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ at 30 °C; $2.0 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ at 60 °C), lowest T_g (from DSC: -39 °C), electrochemical stability window (4.3 V vs. Li/Li⁺) and mechanical strength ($1.6 \pm 0.4 \text{ MPa}$ at 25 °C). At low C-rates and elevated temperatures (60 °C), cells were cycled with high Coulombic efficiency. At high C-rates, a distinct decrease in specific capacity was observed due to insufficient ionic conductivity.

Keywords: solid polymer electrolyte; hyperbranched polymer; lithium metal battery; ultraviolet curing; mechanical analysis



Citation: Neumann, N.; Abels, G.; Koschek, K.; Boskamp, L. Crosslinked Hyperbranched Polyglycerol-Based Polymer Electrolytes for Lithium Metal Batteries. *Batteries* **2023**, *9*, 431. <https://doi.org/10.3390/batteries9090431>

Academic Editors: Jin Han and Mariani Alessandro

Received: 14 July 2023

Revised: 9 August 2023

Accepted: 18 August 2023

Published: 23 August 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Electric mobility represents the key technology to replace fossil fuels and reduce CO₂ emissions. The ambition to push the electric mobility market requires increasing research efforts in energy storage technologies in order to realize innovative battery concepts [1–3]. Therefore, innovative material concepts for lithium metal battery (LMB) technologies are currently in the interest of research in terms of energy density, lifetime efficiency, operating temperature range, charge/discharge cycling, safety properties, ruggedness and production simplification as well as cost reduction [1,3–8]. Lithium ion batteries (LIBs), or lithium secondary batteries, are already used in a wide range of applications, e.g. for communication as well as consumer electronics, electric vehicles and electrochemical energy storage [1–4,6–8].

The utilization of lithium metal in LMBs as anode material combined with high-energy cathode materials are required due to an aspired energy density maximization [4,6,8,9]. In particular, the application of metallic lithium as anode material is beneficial due to its high theoretical specific capacitance (lithium metal 3860 mAh g⁻¹ vs. graphite 372 mAh g⁻¹) and low negative electrochemical potential (-3.04 V vs. SHE) [9]. Today's commercial LIBs with graphite anodes usually use aprotic organic liquid electrolytes containing toxic, volatile and flammable compounds [4,7,10–13]. Accordingly, safety issues such as fire, explosions and leakage can be associated with liquid electrolytes [7,10,11,13]. In contrast to

commercial liquid electrolytes, solvent-free solid polymer electrolytes (SPEs) represent a promising class of materials [7,8,14,15], along with sulfides and oxides [5,16,17], since they can be employed in a high-energy lithium metal-based all-solid-state battery (ASSB) [5,7,14]. In addition to lithium metal compatibility, SPEs offer enhanced resistance to variations in the volume of the electrodes during charge/discharge processes, improved safety features and excellent flexibility and processability [7,8,14].

Justified by the ability to solvate and transport Li^+ ions, a variety of studies in the scientific literature reporting on SPEs focused on polyethylene oxide (PEO)-based materials [7,14,18]. Similar to crownethers coordinating metal cations, the oxygen atoms along the PEO backbone can interact with Li^+ ions [7,12,14,19–21]. Below the melting temperature ($T_m \approx 65\text{ }^\circ\text{C}$) [13,15], the ionic conductivity of a thermoplastic PEO-based SPE is limited ($\sim 10^{-7}\text{ S cm}^{-1}$ at RT) [8,12] due to its semicrystalline nature [12–15]. Many efforts have been made to reduce the crystallinity and optimize mechanical properties by adding additives [22–26] or by derivatization [12,13,27–29]. In addition, a remarkable diversity of alternative polymer host materials have been studied, such as polycarbonates, polyesters, polynitriles, polyalcohols, polyamines and poly(meth)acrylates [7,14,18]. However, material specific drawbacks like insufficient ionic conductivity, especially at ambient temperature, or poor mechanical stability, hamper large scale commercialization of SPEs [7,14,18]. Polymer electrolytes are prepared frequently by casting followed by evaporation of organic solvents, which is unsuitable for large-scale industrial manufacturing [10]. An ideal strategy for mass production is therefore a solvent-free approach. Demonstrated by Wang et al., a monofunctional poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate (PEG-MEM) was mixed with lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) to form a homogeneous precursor solution in a solvent-free approach [10]. After an extended period of UV polymerization, a SPE was formed with a comb-like polymer structure, named *poly*-PEGMEM. In dependence of the chain length of the linear PEO side chain moiety, the investigated electrolyte presents a comparatively high conductivity of $1.44 \times 10^{-4}\text{ S cm}^{-1}$ at $30\text{ }^\circ\text{C}$ and excellent compatibility with metallic lithium as well as a wide electrochemical window (5.1 V vs. Li/Li^+ at $60\text{ }^\circ\text{C}$). However, our own attempts to reproduce the *poly*-PEGMEM-based polymer electrolyte system showed a lack of mechanical strength. Moreover, the concept of solvent-free polymerizable polymer electrolytes was addressed in two preceding studies. Nishimoto et al. copolymerized ethylene oxide (EO) and 2-(2-methoxyethoxy)ethyl glycidyl ether (MEEGE) and esterified terminal hydroxyl groups with acrylic acid to obtain polymerizable macromonomers with branched side chains [30]. Mixtures of synthesized macromonomers, dissolved lithium salt and photoinitiator were used to form solvent-free polymer electrolytes after photopolymerization. Continued by Watanabe et al., polymer network electrolytes with dissolved lithium salt were prepared by reaction of crosslinkable macromonomers with branched ether side chains [31]. The macromonomers were synthesized by copolymerization of EO and MEEGE in the presence of diglycerol to yield branched polyether tetraols. The tetra-functional polyol was modified by partial methoxyethylation followed by acrylation of the remaining hydroxyl groups. The ionic conductivity of crosslinked polymer electrolytes was dependent on the Li^+ salt content, molecular weight and the extent of methoxyethylation or crosslink density.

Highly branched, dendritic, star- or comb-like polymer structures were attributed to pronounced local segmental motion due to the amorphous state [7,10,12,13,18,27,32–34]. The concept of hyperbranched polymer electrolytes and their lack of crystallinity was introduced by Hawker et al. in the year 1996 [35], which studied a series of branched electrolytes based on linear oligomeric PEO and phenyl units. Subsequently, attempts were carried out to utilize hyperbranched polyglycerol (*hbPG*) and their derivatives as a matrix for Li^+ ions [32,36–40]. The polymer architecture of highly functional *hbPG* coupled with the ability to complex Li^+ ions by coordinating groups on the polymer chain as well as to solve high levels of salt turned out to be a promising electrolyte material [32,36–40].

However, the many terminal hydroxyl groups from the *hbPG* structure have proven to be a disadvantage. The hydrogen bonds between the OH groups increase the T_g consid-

erably and the OH groups themselves are not electrochemically stable during the redox cycle in a LMB [32]. Taking this into account, Kim et al. presents a fully methylated *hbPG* electrolyte [32]. The synthesized methylated polymer exhibited low T_g (-72 °C) compared to unmodified *hbPG* (T_g : -17 °C). Using lithium trifluoromethanesulfonate ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$) as conducting salt, an ion conductivity of $1.03 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ at 30 °C was obtained with a Li/O ratio of 1:20. Generally, the absence of crystalline or rigid segments in branched polyether-based polymers results in low mechanical strength, which is reflected in viscous to fluid behaviour [34,41].

The combination of *hbPG* structures, multifunctional end-group capping and crosslinking could be an approach for a novel SPE. Three-dimensionally crosslinked polymer structures exhibit high mechanical stability compared to their noncrosslinked counterparts [42–44]. They can act as a separator to insulate the positive electrode from the negative electrode and could be a solution to minimize or suppress problematic lithium dendrite growth [7,16,43].

With this background, a novel SPE based on photopolymerizable partially methylated and methacrylated hyperbranched polyglycerol (*hbPG-MA_x/OMe_y*) was investigated in this work. In our previous studies, the polymer architecture was designed by the molecular mass, branching degree as well as end group functionality [41,45]. The mechanical stability was varied by crosslinking via tailored methacrylate substitution. So far, the utilization of such macromolecular structures in LIBs as well as the correlation between the degree of crosslinking and electrochemical properties are unknown. The focus of this work is to understand the structure–property relationship of modified *hbPG*-based polymer electrolytes and in this context addresses the following issues: Effect of polymer functionality towards (i) conductivity, (ii) chemical stability against metallic lithium, (iii) mechanical stability while maintaining high chain mobility, and (iv) charge/discharge cycling performance using lithium metal as an anode material.

2. Experimental Part

2.1. Materials

The following reagents and materials were used as received: 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPA, $\geq 98.0\%$, TCI Deutschland GmbH, Eschborn, Germany), lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI, 99.9% , Solvionic, Toulouse, France) was dried in vacuum at 120 °C for 16 h before use, Whatman™ glass microfiber filter (Grade GF/A, GE Healthcare Life Sciences, Little Chalfont, United Kingdom) was dried in vacuum at 80 °C for 16 h before use, and Li-foil ($150 \mu\text{m}$) from Albemarle U.S. Inc. (Kings Mountain, NC, USA). Lithium iron phosphate (LFP) cathodes with an active material content of $77 \text{ wt.}\%$ were prepared as follows: LFP (Clariant, Muttenz, Switzerland), polyvinylidene difluoride (PVDF, $11.5 \text{ wt.}\%$, Solef® 5130, Solvay, Hannover, Germany) and carbon black powder ($11.5 \text{ wt.}\%$, Super C65, Timcal, Bodio, Switzerland) mixed in *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP, $>99\%$, Sigma-Aldrich, Taufkirchen, Germany). Hereafter, the slurry was doctor-bladed onto Al foil. After drying and calendaring, the thickness of the cathode without the Al foil was about $20 \mu\text{m}$.

2.2. Methods

FTIR Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra were recorded on a Bruker ALPHA II series spectrometer equipped with an ALPHA's Platinum ATR single reflection diamond ATR module in a wavelength range between 4000 and 400 cm^{-1} . All spectra were measured with a resolution of 2 cm^{-1} and 32 scans. Bruker OPUS software (version 8.1) was used to process the data.

DSC Differential scanning calorimetry (DSC) analysis were performed using a TA Instruments Discovery DSC under N_2 atmosphere. The temperature range was set from -90 °C to 100 °C with a heating rate of 20 K min^{-1} in the first and second run, respectively. The glass transition temperature (T_g) was determined from the maximum of the first

derivative of heat flow during the first heating. TA Instruments TRIOS software (version 4.5.0) was used for evaluation.

XRD X-ray diffraction (XRD) were performed on a Rigaku MiniFlex 600 diffractometer with Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Diffraction data were collected with a step width of 0.05° in the 2θ range from 5° to 80° and a measurement time of 2 s per step. Both a glass sample holder and an Al target in an inert sample chamber were used.

DMA Dynamic mechanical analysis (DMA) were carried out with a DMA Q800 from TA Instruments via single cantilever mode. The measurements were performed in a temperature range from -90°C to 100°C , with a frequency of 1 Hz, an amplitude of $20 \mu\text{m}$ and a heating rate of 2 K min^{-1} . The size of specimens used was $25 \times 5 \times 2 \text{ mm}^3$. The data were processed with the TA Instruments software TRIOS (version 4.5.0).

EIS For the determination of the temperature-dependent ionic conductivity, glass microfiber filters (WhatmanTM, $\varnothing = 18 \text{ mm}$) infiltrated with liquid polymer electrolyte (LPE, see Section 2.3.4) or stainless steel (SS) electrodes ($\varnothing = 18 \text{ mm}$) coated with solid polymer electrolytes (SPE, see Section 2.3.5) were placed between SS blocking electrodes ((SS|LPE|SS) or (SS|SPE|SS)) in an El-Cell[®] ECC-Std test cell. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was performed with a Gamry Instruments Interface 1010E Potentiostat between -20°C and 80°C with an amplitude of 10 mV in a frequency range of 1 MHz to 1 Hz. After the measurement, the specific thickness of the SPE layer was determined. The data were evaluated using ZView[®] software (version 3.3a). The ionic conductivity σ was calculated using Equation (1):

$$\sigma = L / (S \times R) \quad (1)$$

where L is the thickness of electrolyte layer, R is the bulk resistance of polymer electrolyte and S is the contact area of electrode and electrolyte. The average value of σ was calculated from three measurements.

LSV Linear sweep voltammetry (LSV) was recorded between -0.5 and 7 V vs. Li/Li^+ with a scan rate of 1 mV s^{-1} to determine the electrochemical stability window of the SPE. The $\text{Li}|\text{SPE}|\text{SS}$ cell was tested at 60°C .

t_{Li^+} The Li^+ transference number (t_{Li^+}) was obtained by using chronoamperometric and impedance spectroscopic measurement using symmetric cells with a $\text{Li}|\text{SPE}|\text{Li}$ setup. For the potentiostatic polarization, a voltage of 10 mV was applied during the polarization step. The steady-state current was reached after 16 h of polarization at 60°C . The voltage and frequency parameters for the initial and steady-state EIS measurements were taken from conductivity measurements. The electrolyte resistances were determined with a frequency range between 1 MHz and 0.1 Hz before and after polarization. According to a report by Evans, Vincent and Bruce for polymer electrolytes [46] with mobile cations and anions, t_{Li^+} was calculated using Equation (2):

$$t_{\text{Li}^+} = [I_{\text{SS}}(\Delta V - I_0 R_0)] / [I_0(\Delta V - I_{\text{SS}} R_{\text{SS}})] \quad (2)$$

where I_0 is the initial current, I_{SS} the steady-state current, ΔV the applied potential, R_0 and R_{SS} the electrode resistances before and after polarization, respectively.

Galvanostatic Cycling The constant current cycling tests were performed using a coin cell (CR2032) with a $\text{Li}|\text{SPE}|\text{LFP}$ setup. To avoid short circuits, cells were assembled with a SPE-coated cathode (see Section 2.3.5) with a diameter of 16 mm and a smaller Li metal anode ($\varnothing = 15 \text{ mm}$). Two SS spacers (thickness: $2 \times 0.5 \text{ mm}$) were used to ensure contact with the coin cells case. Cells were charged and discharged at 30°C and at 60°C using the BaSyTec battery test system in the potential range between 2.5 and 3.9 V vs. Li/Li^+ . The actual usable capacity of the LFP cathode in each cell was adjusted and set after up to three cycles at $C/10$. The cyclization with different C-rates was performed with five cycles each at $C/10$, $C/5$, $C/2$, $1C$ and $C/10$ again. The equilibrium period between the change of the different C-rates was 15 h. Specific capacity were calculated based on the weight of the active material ($\varnothing = 16 \text{ mm}$). Long-term cyclization was performed with $C/10$ at 60°C . The data were processed using BaSyTec software (version 6.2.29.0).

2.3. Polymer Electrolyte Preparation

2.3.1. Partially Methylated and Methacrylated Polyglycerols

Three viscous, partially methylated and methacrylated *hbPG* prepolymers (*hbPG*-MA_{0.26}/OMe_{0.74}) **3a**, (*hbPG*-MA_{0.13}/OMe_{0.87}) **3b** and (*hbPG*-MA_{0.05}/OMe_{0.95}) **3c** were obtained in a three-step synthesis procedure from our previous study [45]. The *hbPG* based on 1,1,1-tris(hydroxymethyl)propane (TMP) with an initiator/monomer ratio of 1:40 was mixed with different aliquots of dimethyl sulfate (DMS) (1.0 eq., 1.2 eq., and 1.4 eq. per OH group, respectively), in three separate methylation reaction mixtures. The following methacrylation of residual hydroxyl groups was carried out with methacrylic anhydride (MAAH), triethylamine (TEA) and 4-dimethylaminopyridine (DMAP).

2.3.2. Fully Methylated Polyglycerol

Liquid methylated *hbPG* (*hbPG*-OH_{0.02}/OMe_{0.98}) **3d** (polymer No. 9) originated from a previous study [41]. The full methylation of *hbPG* **1** was carried out in a two-step synthesis approach. Accordingly, the *hbPG* based on TMP as initiator and glycidol as monomer was used with an initiator/monomer ratio of 1:40. DMS was used as alkylating agent (1.6 eq. per OH group) in the reaction mixture during methylation.

2.3.3. Preparation of Polymer Electrolyte Mixtures

Firstly, the polymers **3a–3d** were predried under compressed air flow using synthetic air and mechanical mixing. The following preparation steps were performed in an argon-filled glove box (H₂O, O₂ < 0.1 ppm, MBraun). Each polymer (2.000 g) was mixed with finely ground lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) (0.627 g for **3a+LiTFSI**, 0.635 g for **3b+LiTFSI**, 0.641 g for **3c+LiTFSI**, 0.644 g for **3d+LiTFSI**) by mechanical stirring to form a homogeneous solution (Li:O = 1:20, approx. 24 wt.% LiTFSI depending on oxygen atom content of the prepolymers, EO backbone oxygen as well as ester oxygen were considered in the calculation). After stirring for 16 h at 50 °C, the electrolyte solution **3d+LiTFSI** was completed. In contrast, the prepolymer-salt mixtures were stirred at 50 °C for 16 h under exclusion of light. Then, 1.0 wt.% 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPA) (0.020 g) (related to the prepolymer mass) as photoinitiator was added to each of prepolymer-salt solutions and the mixture was stirred for additional 2 h to obtain the final precursor electrolyte solutions **3a+LiTFSI**, **3b+LiTFSI** and **3c+LiTFSI**.

2.3.4. Liquid Electrolyte

For impedance measurements, glass microfiber filter (WhatmanTM, ϕ = 18 mm) were infiltrated with the prepared liquid electrolyte solution **3d+LiTFSI**. The soaked separator was placed between two stainless steel (SS) electrodes (ϕ = 18 mm) for measurements.

2.3.5. Electrode Coating via Photopolymerization

The viscous precursor electrolyte solutions **3a+LiTFSI**, **3b+LiTFSI** and **3c+LiTFSI** were each applied dropwise on different electrode types (SS, ϕ = 18 mm; Li, ϕ = 17 mm; LFP, ϕ = 16 mm) (approx. 0.08 g electrolyte per electrode). A nonadhesive silicone pad served as a work surface. To create a smooth and uniform surface, a 50 μ m Peel^{PLAS®} sheet [47] based on a PA66 film with a plasmopolymeric release layer was placed on top of the electrode. The viscous precursor electrolyte was evenly distributed on the electrode surface and polymerized for 3 min under a conventional nail UV lamp (0.7 W cm⁻² (measured with BTS256-UV from Gigahertz-Optik), 99N-UVL1 distributed by 99nails—Cura GmbH) with a wavelength of 365 nm. The Peel^{PLAS®} sheet was peeled off and the overflowed electrolyte was removed to obtain the final coated SPE electrodes. The SPE layer thicknesses ranged from 200 μ m to 400 μ m on SS, Li and LFP.

Crosslinked, partially methylated and methacrylated polyglycerol electrolytes containing LiTFSI as conducting salt (*poly-hbPG*-MA_x/OMe_y+LiTFSI) are designated as *poly-3a+LiTFSI*, *poly-3b+LiTFSI* and *poly-3c+LiTFSI*, respectively.

2.3.6. Preparation of DMA Specimens

The viscous precursor electrolyte solutions **3a+LiTFSI**, **3b+LiTFSI** and **3c+LiTFSI** were poured into silicone molds with dimensions of $25 \times 5 \times 2 \text{ mm}^3$. The Peel^{PLAS}® sheet was placed on top of the mold. Then, the specimens were polymerized for 8 min under the UV lamp, demolded, turned 180°, and exposed to the UV beam for an additional 2 min.

3. Results and Discussion

3.1. Preparation of SPEs

The electrochemical investigations are based on our preliminary work of two studies, in which the synthetic route (see Sections 2.3.1 and 2.3.2) of the present polymers and their chemical structure and properties have already been discussed in detail [41,45]. With the intention of forming a solid polymer electrolyte (SPE) in a solvent-free approach (see Figure 1a), the polymeric structure was adjusted to be applied in a Li-metal cell. As known from previous studies, hyperbranched polyglycerols (*hbPGs*) have a highly flexible aliphatic polyether backbone, multiple functional groups as well as an amorphous structure with no crystalline component [48–51]. These properties could provide a versatile and beneficial scaffold for a SPE. As known from the literature, reducing the glass transition temperature (T_g) to enhance the segmental chain mobility is one of the simplest and most effective ways to improve ionic conductivity [8,14,18]. With the intention of lowering the T_g to improve segmental motion of polymer chains, an approach for partial methylation of the *hbPG* end groups was described in our previous study [41].

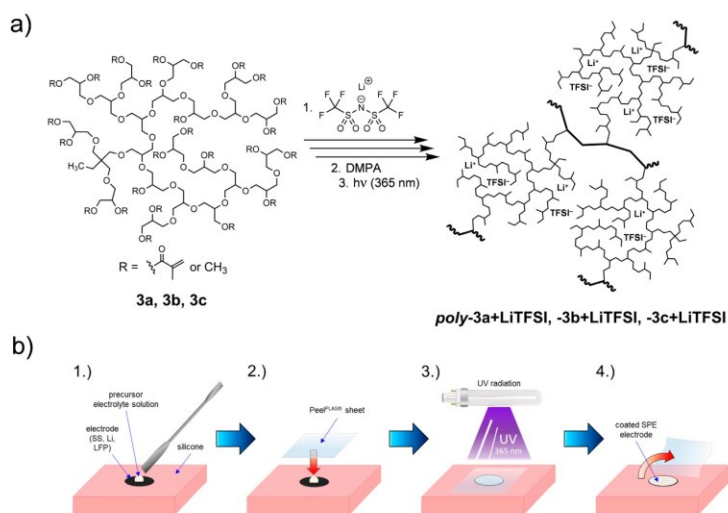


Figure 1. (a) The chemical synthetic route of crosslinked polymer species as well as solvation of Li^+ conducting salt (LiTFSI) in the resulting SPE. (b) Schematic step-by-step illustration of electrode coating process.

In addition, this type of modification achieves improved compatibility with lithium metal [32]. Based on this, polymerizable methacrylate groups were incorporated into the macromolecular structure in our second follow-up study [45] to ensure mechanical stability. The degree of crosslinking was tailored via the proportion of crosslinker groups within the macromolecule.

Adapted without further changes, the fully methylated *hbPG* polymer (*hbPG*-OH_{0.02}/OMe_{0.98}) **3d** from our first study [41] and the three various crosslinkable, partially methylated and methacrylated *hbPG* prepolymers (*hbPG*-MA_{0.26}/OMe_{0.74}) **3a**, (*hbPG*-MA_{0.13}/OMe_{0.87}) **3b** and (*hbPG*-MA_{0.05}/OMe_{0.95}) **3c** from our second study [45] with varied degrees of methacrylate substitution (DS) were used and tested in this work as polymer electrolytes.

To achieve efficient interfacial contact between SPE and cathode material, the different types of electrodes were coated with polymer electrolytes via solvent-free in situ polymerization. As shown in Figure 1b, the viscous precursor electrolyte solutions **3a+LiTFSI**, **3b+LiTFSI** and **3c+LiTFSI** were applied on the electrode surface and polymerized under UV radiation using a common photoinitiator (DMPA) and a Peel^{PLAS}® release sheet. The release sheet was needed to create a smooth and uniform SPE surface. Due to the formation of a three-dimensional network, the SPE films were mechanically stable, so no additional separator was required for cell assembly. However, the liquid electrolyte solution **3d+LiTFSI** without implemented methacrylate groups and subsequent lack of mechanical stability could only be used in combination with a glass microfiber separator served as a reference for the conductivity measurements.

3.2. Structural and Thermal Analysis of SPEs

After UV polymerization of the precursor solutions, a slight decrease in the C=C band at $\nu = 1637 \text{ cm}^{-1}$ and a minor shift of the C=O band from $\nu = 1718 \text{ cm}^{-1}$ to $\nu = 1725 \text{ cm}^{-1}$ is observed for the *poly-3a+LiTFSI*, *-3b+LiTFSI* and *-3c+LiTFSI* samples in the FT-IR spectra (see Supplementary Materials—Figure S1), indicating that methacrylate groups reacted. Details regarding the molecular structure, crosslinking and the resulting formation of a three-dimensional network of *poly-hbPG-MA_x/OMe_y* have already been discussed previously [41,45]. For the polymer electrolytes, a possible Li⁺ coordination to the carbonyl oxygen and an associated shift of this band to lower wavenumbers due to a lower electron density could not be observed [52,53]. In contrast, the C-O-C ether band is strongly affected by cation complexation. However, the corresponding signals are in a superimposed region of absorption by the TFSI anion. The peak intensities between $\nu = 1352 \text{ cm}^{-1}$ and $\nu = 1055 \text{ cm}^{-1}$ are consistent with dissociated TFSI anions [12,54,55]. All in all, these observations suggest virtually no interaction between Li⁺ and the C=O carbonyl group, but LiTFSI interacts strongly with the ether side chains of the *hbPG* backbone. Furthermore, it should be noted that both the precursor solutions as well as the SPEs were found to be sensitive to trace amounts of water. Similar to PEG, pure *hbPG-MA_x/OMe_y* has a tendency to absorb water. In presence of hygroscopic LiTFSI, samples outside the glovebox rapidly absorbed moisture from the air as indicated by an increase in the OH band over time.

DSC thermograms of the pure prepolymers **3a–3c** and fully methylated polymer **3d** without additives have already been examined [41,45]. All thermograms described below indicate an amorphous character and show a monotonic decrease of the T_g with increasing DM (see Figure 2a; Supplementary Information—Figure S2).

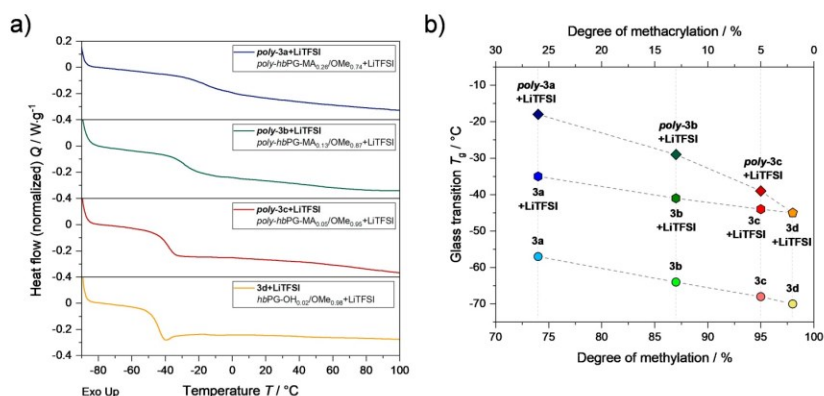


Figure 2. (a) DSC thermograms of *hbPG*-based polymer electrolytes with different degrees of methylation and methacrylation. (b) Glass transition temperature (T_g) of polymers species in dependence of the degree of methylation or methacrylation, before and after UV curing as well as lithium salt addition [41,45].

It should be noted that the XRD experiment (see Supplementary Information—Figure S3) also confirms the amorphous nature of the crosslinked SPE *poly-3c+LiTFSI*, as no sharp Bragg reflections can be identified in the diffractograms starting from the polymer electrolyte. The addition of lithium conducting salt (Li:O = 1:20) significantly increases the T_g of the respective precursors *3a+LiTFSI*, *3b+LiTFSI*, *3c+LiTFSI* or polymer electrolyte solution *3d+LiTFSI* (see Table 1; Figure 2b). Compared to the polymers without salt addition, a T_g increase between 22 °C to 25 °C was observed for the electrolytes. This concentration-dependent phenomenon can be explained by the fact that coordinated lithium ions act as a noncovalent crosslinker by complexing with two or more polyether chains [7,12,14,19–21]. Accordingly, the mobility of the polymer chains is reduced. After photopolymerization of the precursors, the T_g of the respective SPE species *poly-3a+LiTFSI*, *-3b+LiTFSI* and *-3c+LiTFSI* shifts to higher temperatures. The crosslinking and the change of macromolecular structure leads to the formation of bulky, inflexible polymer chains associated with a decrease in chain mobility and free volume, resulting in a further increase in T_g [31,44,45,56]. Among the three studied SPEs, *poly-3c+LiTFSI* has the lowest crosslinking density and thus shows the lowest T_g (−39 °C).

Table 1. Modified *hbPG*-based polymer electrolytes with individual degree of methylation (DM), degree of methacrylation substitution (DS), glass transition temperature (T_g), storage module (E'), ionic conductivity and transference number (t_{Li^+}).

No.	Name ^a	DM ^a /%	DS ^a /%	$T_{g,DSC}$ ^b /°C	$T_{g,DMA}$ ^c /°C	E' ^d /MPa	Ionic Conductivity ^e /S·cm ^{−1} (30 °C) /S·cm ^{−1} (60 °C)		t_{Li^+} ^e
<i>poly-3a+LiTFSI</i>	<i>poly-hbPG-MA</i> _{0.26} /OMe _{0.74} +LiTFSI	74	26	−18	−7	152 ± 28	3.2 × 10 ^{−9}	9.1 × 10 ^{−8}	0.19
<i>poly-3b+LiTFSI</i>	<i>poly-hbPG-MA</i> _{0.13} /OMe _{0.87} +LiTFSI	87	13	−28	−19	22 ± 4	2.7 × 10 ^{−7}	3.5 × 10 ^{−6}	0.08
<i>poly-3c+LiTFSI</i>	<i>poly-hbPG-MA</i> _{0.05} /OMe _{0.95} +LiTFSI	95	5	−39	−25	1.6 ± 0.4	2.1 × 10 ^{−6}	2.0 × 10 ^{−5}	0.07
<i>3d+LiTFSI</i>	<i>hbPG-OH</i> _{0.02} /OMe _{0.98} +LiTFSI	98	0	−45	-	-	1.5 × 10 ^{−5}	1.3 × 10 ^{−4}	-

^a Composition determined via ¹H NMR by integration of OH groups or CH₃ from methacrylate groups compared with the CH₃ group of the TMP core unit [41,45]; ^b T_g characterized by DSC; ^c T_g characterized by DMA, determined as the maximum of the loss modulus-temperature curves; ^d E' was determined at 25 °C. The standard deviation was calculated from three measurements; ^e the average value was calculated from three measurements.

3.3. Mechanical Properties

Towards the goal of creating a mechanically stable separator layer that resists volume changes and prevents the growth of lithium dendrites during long cycle processes, the mechanical properties of the crosslinked SPEs were examined with DMA. The DMA results (see Figure 3) demonstrate that the SPE properties after curing were correlated to the average number of methacrylate groups per macromolecule. As described in our previous study, the higher the degree of crosslinking groups within the precursor macromolecules, the higher the crosslink density after polymerization, which is also reflected in stiffness of the resulting specimens [45]. Interestingly, the measured magnitudes of the storage moduli of the SPEs did not change essentially compared to the storage moduli of the crosslinked polymers without LiTFSI [45]. The compensating effect of an expected reduction in crosslink density due to the addition of an additive salt with simultaneous complexation of polymer segments by Li⁺ in the context of stiffening and T_g increase could be an explanation. DMA plots of selected *poly-3a+LiTFSI*, *-3b+LiTFSI* and *-3c+LiTFSI* samples with the storage modulus (E') as well as loss modulus (E'') against temperature are shown in Figure 3a–c. The maximum of the loss modulus-temperature curves was used for the determination of the T_g (see Table 1, Figure 3d). The DMA curve shape reflects the variation of the three-dimensional network densities as well as the mechanical strength depending on the DS of the respective macromolecular precursor.

As shown in Figure 3d and Table 1, SPEs with a higher degree of DS have a higher crosslink density after curing and consequently a higher E' . At the same time, a higher crosslinking density ensures an increase in T_g . E'' provides information about the viscous response of a material associated with the amount of energy dissipated in the sample. For the *poly-3c+LiTFSI* samples with the lowest DS, the DMA results revealed that E'' exceeds E' between −24 °C to −13 °C during the measurements (see Supplementary Information—Figure S4). This

observation indicates a domination of ideal-viscous to viscoelastic property ($E'' > E'$; $\tan \delta > 1$), suggesting a liquid-like behaviour of the solid polymeric system [45].

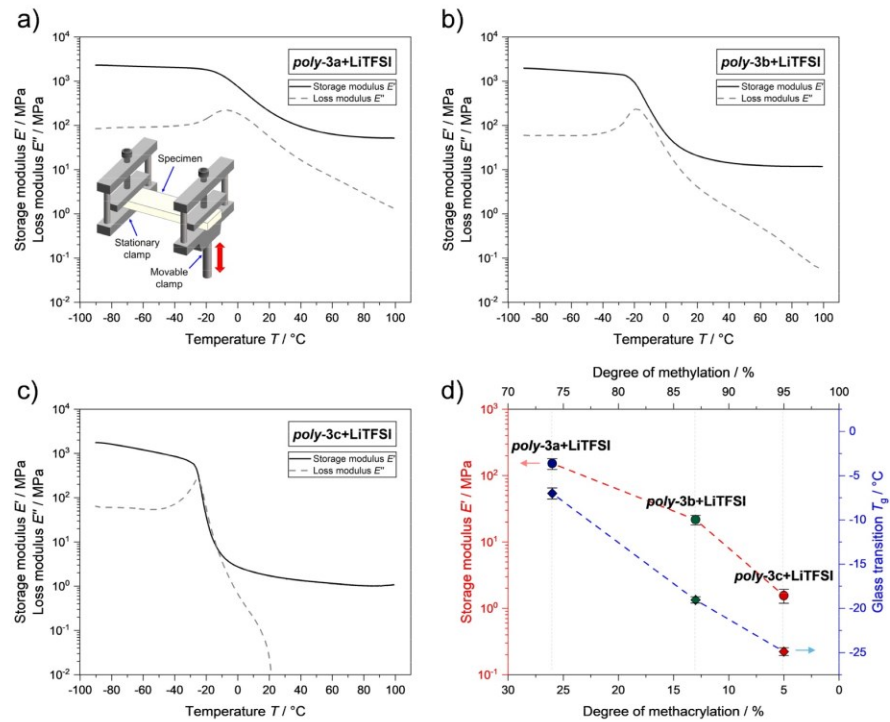


Figure 3. (a–c) Exemplary DMA measurements of selected *poly-3a+LiTFSI*, *-3b+LiTFSI* and *-3c+LiTFSI* samples and schematic experimental measuring setup (inset image). (d) Determined storage modulus E' at 25 °C (red line) as well as determined T_g (blue line), both in dependence on the degree of methacrylation for the products *poly-3a+LiTFSI*, *-3b+LiTFSI* and *-3c+LiTFSI*. The T_g values were identified as the maximum of the loss modulus-temperature curves. The standard deviation was calculated from three measurements. Arrows indicates the correct axis for reading.

Nevertheless, *poly-3c+LiTFSI* is not a liquid, since the slightly three-dimensional intermolecular methacrylate linkage provides wide-mesh long-range order. At elevated temperatures above 20 °C, a nearly constant E' and a very low E'' were observed in *poly-3c+LiTFSI* samples, indicating an almost purely elastic behaviour ($E'' \ll E'$). As the material is deformed and bond angles change along the chains, entropy decreases as fewer conformations are available. In contrast to the observed stiffness in *poly-3c+LiTFSI* samples, this principle follows the theory of rubber elasticity. According to this, polymeric chains in low crosslinked networks can be considered as an entropic spring [57]. The *poly-3c+LiTFSI* electrolyte combines characteristics of solids and liquids.

According to an approach from the literature, electrolytes with high elastic modulus can effectively suppress the growth of lithium dendrites [16,43,58]. Monroe and Newman demonstrated in their kinetic model that the shear modulus (G) should be above 7 GPa to physically inhibit lithium dendrite formation, which modulus is about twice that of metallic lithium [59]. Contrary to theoretical predictions, crosslinked polyethylene/poly(ethylene oxide)-based SPEs with low modulus ($G \approx 0.1$ MPa) show remarkable resistance to dendrites growth [43].

These and other studies suggest that high modulus alone is not a requirement for dendrite growth control [16,43,58]. With our data, an estimation of G is possible according to Equation (3) [60] using the Young's modulus (E) from the linear elastic range via an oscillating

bending measurement (E_t) (or a tensile test (E_t)), if a Poisson's ratio (μ) is assumed in the corresponding temperature interval (see Supplementary Information—Table S1).

$$G = E/2(1 + \mu) \quad (3)$$

Typically, polymers have a μ , which refers to the deformability under stress, in the range of 0.3 for hard and 0.5 for soft materials, such as rubbery materials [61]. Following Equation (3), the G values of the studied SPEs are about three times smaller than the experimentally determined E' values. Contrary to the postulated requirements [59] and the maintenance of high elasticity, G in the order of GPa appears to be inaccessible to polymer-based electrolytes.

3.4. Electrochemical Properties

The Nyquist plots of *poly-3c+LiTFSI* at various temperatures exhibit one semicircle up to the maximum measured frequency (see Supplementary Information—Figure S5). The same behaviour was observed for all prepared polymer electrolytes. The semicircle is attributed to the sample bulk resistance that can be fitted using a combination of resistive (R) and capacitive (CPE) elements, while the straight line in the low frequency region is the result of charge diffusion at the two blocking stainless steel electrodes [21,62,63].

The Arrhenius plots in Figure 4 show the conductivities calculated from the fitted bulk resistances for all four studied *hbPG*-based electrolytes with different degrees of methylation and methacrylation at different temperatures. The conductivity of polymer electrolytes increases with decreasing crosslink density and mechanical strength, respectively (see Supplementary Information—Figure S6).

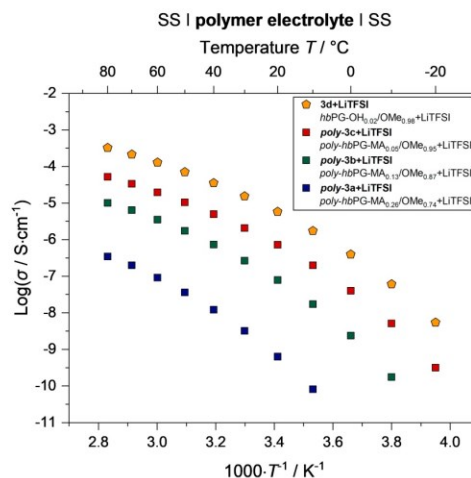


Figure 4. Arrhenius plots of *hbPG*-based polymer electrolytes with different degrees of methylation and methacrylation with Li:O = 1:20.

Ionic conduction occurs mainly in the amorphous phases and is related to the T_g of the polymer, since Li^+ transport is associated with local structural relaxations [7,8,14,18,21]. Therefore, the liquid noncrosslinked polymer electrolyte **3d+LiTFSI** has the highest conductivity compared to the other SPEs. However, this is accompanied by a lack of mechanical stability. The conductivity value of $1.5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ at $30 \text{ }^\circ\text{C}$ for **3d+LiTFSI** measured in this work is in the same order of magnitude compared with the methylated *hbPG*-based electrolyte system of Kim et al. ($1.03 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ at $30 \text{ }^\circ\text{C}$) [32]. In contrast, the polymer electrolyte *poly-3a+LiTFSI* exhibits the lowest conductivity due to its highest crosslink density, while *poly-3c+LiTFSI* achieved the highest conductivity of $2.1 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ at $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ($2.0 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ at $60 \text{ }^\circ\text{C}$) (see Table 1) due to its most flexible side chains. The curved non-

linear temperature dependence of conductivity in the range from $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ suggests that the conduction mechanism follows the Vogel–Tammann–Fulcher (VTF) [7,14]. Thus, the ionic conductivity of these polymer electrolytes are strongly affected by ion transport coupled with segmental motion and free volume of the polymer matrix. A linear Arrhenius behaviour indicating a rigid polymer system in which ion transport occurs primarily via a hopping mechanism is not observed.

The respective pseudo-activation energy (E_p) was calculated from the slopes of linear fits (see Supplementary Information—Figure S7) according to the empirical VTF Equation (4) [5,14,21,64]:

$$\sigma = AT^{-1/2} \exp[-E_p/R(T - T_0)] \quad (4)$$

where σ represents the total ionic conductivity, A the pre-exponential factor related to the number of charge ions, R the gas constant, T the experimental temperature and T_0 (also known as the ‘Vogel temperature’) the reference temperature corresponding zero configurational entropy, which is taken typically 50 K below the T_g .

Overall, the extracted E_p values ($\sim 5\text{ kJ mol}^{-1}$) are very similar for all investigated systems (see Supplementary Information—Table S2). E_p implying the energy barrier for ion migration in the polymer matrix. The linear relationship as well as the regression values (R^2) of the fits are close to unity. This confirms the VTF behaviour and indicates that the relaxation processes are thermally activated. Due to the lowest T_g and the highest conductivity among the three investigated SPEs, the electrolyte *poly-3c+LiTFSI* was focused on in further analysis.

In addition to the Li^+ conductivity, the cationic transference number (t_{Li^+}), was measured via chronoamperometry to describe the migration ability of cations in the electrolytes [14,46,65]. According to Evans, Vincent and Bruce, t_{Li^+} was calculated with Equation (2) [46]. The results are shown in Table 1. Chronoamperometry current-time curve and impedance spectra of a $\text{Li} | \text{poly-3c+LiTFSI} | \text{Li}$ cell are depicted in Figure 5a. The t_{Li^+} of *poly-3a+LiTFSI* was calculated to be 0.19, while for *poly-3b+LiTFSI* and *poly-3c+LiTFSI* similar t_{Li^+} values of 0.08 and 0.07 were reached, respectively (see Table 1). The latter two values are very low compared to PEO electrolytes ($t_{\text{Li}^+} \approx 0.2$) [65]. This indicates a strong interaction of Li^+ with the branched polymeric scaffold. Nevertheless, a certain trend can be identified in the crosslinked polymer electrolytes. With increasing network density, which is accompanied by an increased carbonyl content, the polymer electrolytes show a higher t_{Li^+} . Typically, polyester and polycarbonate-based electrolytes exhibit a favourable Li^+ transport compared to polyether-based electrolytes due to the lower solvation strength [14]. Depending on the amount of incorporated carbonyl groups, the same effect could explain the trend of t_{Li^+} in our investigated electrolyte system. With increased carbonyl or methacrylate content, Li^+ is less strongly bound to the polymer.

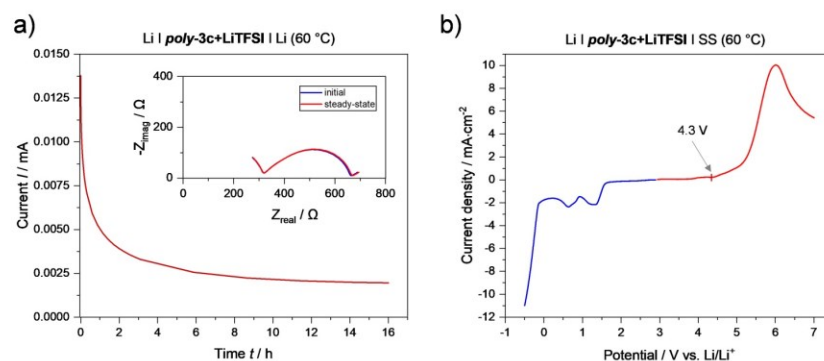


Figure 5. (a) Chronoamperometry of $\text{Li} | \text{poly-3c+LiTFSI} | \text{Li}$ cell with applied potential difference of 10 mV ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$). The inset shows the AC impedance spectra before and after polarization at $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. (b) Linear sweep voltammogram of *poly-3c+LiTFSI* at $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ measured with a scan rate of 1 mV s^{-1} . The negative scan is displayed in blue and the positive scan in red.

The electrochemical window specifies the operating voltage of the electrolyte material. As shown in Figure 5b, the electrochemical stability window of *poly-3c+LiTFSI* was investigated by the LSV method at 60 °C. The negative scan reveals that the SPE decomposes at around 1.5 V (vs. Li/Li⁺). The characteristic signals could be attributed to the LiTFSI decomposition assumed in the literature [66,67]. During the positive scan, the *poly-3c+LiTFSI* shows a decomposition voltage of 4.3 V (vs. Li/Li⁺). These results demonstrate that *poly-3c+LiTFSI* exhibits a sufficient electrochemical window for use in common cells with cathode materials such as LFP or lithium nickel manganese cobalt oxide (NMC) [4].

3.5. Cell Performance

Due to the highest absolute values in conductivity, lowest T_g , sufficient electrochemical stability window and mechanical strength electrolyte *poly-3c+LiTFSI* was favoured for cycling tests to evaluate the applicability of *hbPG*-based polymer electrolytes in ASSB cells. In general, the performance of an ASSB depends on the ion transport capacity of its SPE and on the interfacial contact between the electrolytes and the electrodes. The influence of cell temperature on the impedance and the enhancement of the Li⁺ diffusion at elevated temperature is well known [5,7,14,21].

Coin cells were assembled with coated SPE cathodes based on *poly-3c+LiTFSI* and a smaller lithium metal anode (see Figure 6a) to avoid short circuits. However, this proven setup results in lower capacity due to the reduced interfacial contact area (reduction of interfacial contact 12%) between the coated cathode and lithium. As a result, the full potential of the cells is not exploited. For the calculations of the maximum theoretical specific capacity of a cell, the reduced contact area was not taken into account.

The charge/discharge voltage curves at different C-rates of a Li | *poly-3c+LiTFSI* | LFP cell at 60 °C, shown in Figure 6b,c, reveal the absence of flat charge/discharge plateaus. Normally, a flat charge/discharge plateau at ~3.4 V vs. Li/Li⁺ is typical for LFP [4]. This unusual curve shape indicates high polarization at the active material interfaces probably due to the slow diffusion coefficient of Li⁺ within the LFP cathode material and lack of interfacial contact [4]. Accordingly, the pronounced voltage hysteresis is due to the high overvoltages of the cell reaction.

Cycling capacities at different C-rates of a Li | *poly-3c+LiTFSI* | LFP cell at 60 °C are shown in Figure 6d. At C/10, the specific capacity of the cell was 118 mAh g⁻¹ (corresponding to ~74% of the theoretical capacity of LFP (~160 mAh g⁻¹) [4]. The capacity values are lower than the theoretical specific capacity of LFP, because the cathode composition, manufacturing as well as electrode setup are not optimized. It is likely that the electrolyte has not penetrated deeply enough into the LFP cathode, even with liquid application. Thus, the interphase between the electrode and electrolyte is not sufficient to ensure proper ion transport.

As the C-rate increases, the specific capacity decreases strongly, which is probably due to a high charge concentration gradient in the electrolyte. After electrochemical stress, the cathode material recovered to a constant capacity level after a few cycles. At 1C, low capacities of around 7 mAh g⁻¹ were achieved. The low specific capacities at high C-rates suggests that the electrolyte is not suitable for fast-charging. However, the Coulombic efficiencies are close to 100%, except for the first cycle after the transition to a higher C-rate.

The observation that the Coulombic efficiencies are greater than 100% is attributed to the reconditioning time between the charge/discharge cycles and the open-circuit voltage (OCV) relaxation to a steady state value when current stops flowing [68]. This effect is associated with a change in starting conditions and the higher initial voltage illustrated by the state of charge between the respective cycles (see Figure 6c).

Remarkably, when the charge/discharge current returned from 1C to C/10, the specific capacity was reversibly restored after a few cycles to 117 mAh g⁻¹, indicating that the *poly-3c+LiTFSI*-based SPE has both a good structural and a good electrochemical stability. As assumed above, a high C-rate leads to a high charge concentration gradient in the electrolyte. Despite an equilibrium period, this gradient effect may still be present in the

first cycle after the current change, so that the cell reaches the charge cut-off potential relatively quickly. After a few cycles with a low C-rate of C/10, the concentration gradient relaxed again.

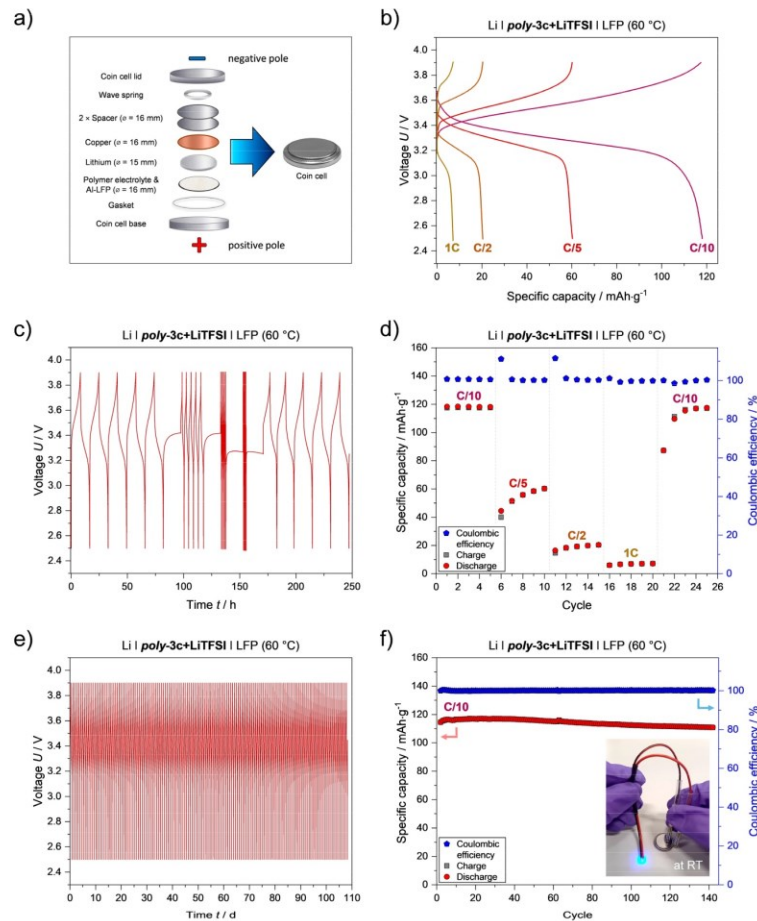


Figure 6. (a) LFP-coated 2032-coin cell configuration. (b) In each case, the 5th charge/discharge voltage curve of a Li | *poly-3c*+LiTFSI | LFP cell at different C-rates at 60 °C. (c) Voltage profiles of a Li | *poly-3c*+LiTFSI | LFP cell at different C-rates at 60 °C. The C-rate is the same for discharge and charge process and change from C/10 to C/5, C/2, 1C each for five cycles and back to C/10. The potential window was set from 2.5 V to 3.9 V vs. Li/Li⁺. (d) Specific charge/discharge capacities and Coulombic efficiencies of a Li | *poly-3c*+LiTFSI | LFP cell at different C-rates at 60 °C. (e) Voltage profiles of a Li | *poly-3c*+LiTFSI | LFP cell at constant C/10 rate at 60 °C. (f) Specific charge/discharge capacities and Coulombic efficiencies of a Li | *poly-3c*+LiTFSI | LFP cell at constant C/10 rate at 60 °C. Functional verification of a charged Li | *poly-3c*+LiTFSI | LFP coin cell at room temperature using an LED (inset image).

As shown in Supplementary Information—Figure S8, the Li | *poly-3c*+LiTFSI | LFP cell provided lower capacity when the temperature was lowered to 30 °C, mainly due to the lower ionic conductivity of the SPE. Nevertheless, charge/discharge cycling at 30 °C is possible, but with restrictions in terms of the utilizable capacity. At high C-rates, the cut-off potential was quickly reached resulting in no capacity at 1C.

The specific capacities as a function of cycle number at constant C/10 rate of a Li | *poly-3c*+LiTFSI | LFP cell at 60 °C are depicted in Figure 6f. At elevated temperatures of 60 °C

the cell shows a stable cycling behaviour (see Figure 6e) with high Coulombic efficiencies. The good match between charge and discharge capacities implies that no side reactions such as decomposition of electrolyte take place, underlining the stable cycle behaviour. The cell delivered an initial specific discharge capacity of 115 mAh g⁻¹. After 140 cycles, the specific discharge capacity was 111 mAh g⁻¹. The specific capacity retention exceeded 97% of its initial capacity. The inset image in Figure 6f shows the functional demonstration of a charged Li | *poly-3c*+LiTFSI | LFP coin cell at room temperature with a light-emitting diode (LED) as consumer.

4. Conclusions

For the first time, partially methylated and methacrylated hyperbranched polyglycerols (*hbPG-MA_x/OMe_y*) with dissolved lithium conducting salt (LiTFSI) and different degree of crosslinking were investigated as solid polymer electrolytes (SPE) with regard to their suitability for the application in lithium metal batteries (LMBs). The ability to apply a solvent-free photopolymerization method using a release sheet greatly facilitated sample preparation and electrode coating on a laboratory scale. In dynamic mechanical analyses and impedance measurements, it was demonstrated that both mechanical strength and ionic conductivity could be varied by crosslinking via a tailored methacrylate substitution of the functional precursor macromolecule. In addition, it has been systematically shown that when the crosslink density of polymer electrolytes is reduced, the mechanical strength also decreases accordingly, while at the same time the conductivity increases due to the higher local structural chain motion. Therefore, both mechanical properties and conductivity are strongly interrelated and remain in counteraction to each other. The crosslinked and amorphous character of the hyperbranched scaffold influenced by lithium ion complexation and methacrylate crosslinking was also investigated. Differential scanning calorimetry, chronoamperometric and impedance measurements indicate that the hyperbranched polyether structure, in particular the polyglycerol-based backbone, interacts strongly with the lithium cations, as reflected by a strong increase in the glass transition temperature (T_g) after addition of LiTFSI to the polymer matrix and a low transfer number (t_{Li^+}). An impact of the degree of crosslinking on the pseudo-activation energy (E_p) could not be observed. For cycling performance tests in LMBs, the SPE *poly-hbPG-MA_{0.05}/OMe_{0.95}+LiTFSI* with the lowest methacrylate content was selected. This SPE showed the highest absolute conductivity (2.1×10^{-6} S cm⁻¹ at 30 °C; 2.0×10^{-5} S cm⁻¹ at 60 °C), the lowest T_g (from DSC: -39 °C), a sufficient electrochemical stability window (4.3 V vs. Li/Li⁺) and mechanical strength (1.6 ± 0.4 MPa at 25 °C). At low C-rates and elevated temperatures (60 °C), the Li | SPE | LFP cells were cycled with high Coulombic efficiency. However, when the C-rate was increased, the insufficient ionic conductivity led to a significant decrease in capacity.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/batteries9090431/s1>. Figure S1. (a) FTIR spectra of *hbPG-MA_x/OMe_y+LiTFSI* precursors. (b) FTIR spectra of UV cured *poly-hbPG-MA_x/OMe_y* SPEs. Figure S2. DSC thermograms of *hbPG-MA_x/OMe_y+LiTFSI* precursors with various degree of methylation and methacrylation as well as the DSC thermogram of the *hbPG-OH_{0.02}/OMe_{0.98}+LiTFSI* electrolyte. Figure S3. XRD diffractograms of *poly-hbPG-MA_{0.05}/OMe_{0.95}+LiTFSI* measured (a) on a glass sample holder and (b) on an Al target in an inert sample chamber. Figure S4. Section of a DMA measurement of *poly-3c+LiTFSI* with displayed loss factor ($\tan \delta$). Figure S5. Nyquist plots of *poly-3c+LiTFSI* at different temperatures. Figure S6. Temperature dependence of ionic conductivity as well as mechanical strength of *hbPG* based polymer electrolytes (Li:O = 1:20) with different degrees of methylation and methacrylation. Figure S7. Temperature dependence of ionic conductivity of *hbPG* based polymer electrolytes (Li:O = 1:20) with different degrees of methylation and methacrylation using Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) fitting curves. Figure S8. (a) Voltage profiles of a Li | *poly-3c+LiTFSI* | LFP cell at different C-rates at 30 °C. (b) Specific charge/discharge capacities of a Li | *poly-3c+LiTFSI* | LFP cell at different C-rates at 30 °C. Table S1. Estimation of the shear modulus (G) based on the experimentally determined storage modulus (E') at 25 °C assuming a Poisson's ratio (μ) of 0.5 for each sample.

Table S2. Parameters determined through experimental data fitting using Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) model.

Author Contributions: N.N.: Conceptualization, Investigation, Visualization, Writing—original draft. G.A.: Supervision, Writing—review and editing. K.K.: Supervision, Funding acquisition, Resources. L.B.: Supervision, Writing—review and editing, Project administration. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This work is part of the project “MaLiFest” (11-76251-99-2/17 (ZN3402)), which is funded by the Lower Saxony Ministry of Science and Culture.

Data Availability Statement: The data presented in this study are available on request from the corresponding author.

Acknowledgments: The authors thank Matthias Ott for providing the Peel^{PLAS}® release sheet. Further thanks to Iris Gottschalk for carrying out DSC and DMA measurements, Michael Gockeln for recording XRD diffractograms and Alexander Gräfenstein for the organization and production of LFP cathodes.

Conflicts of Interest: The authors declare that they have no known competing financial interest or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

- Schmich, R.; Wagner, R.; Hörpel, G.; Placke, T.; Winter, M. Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries. *Nat. Energy* **2018**, *3*, 267–278. [[CrossRef](#)]
- Armand, M.; Tarascon, J.-M. Building better batteries. *Nature* **2008**, *451*, 652–657. [[CrossRef](#)]
- Goodenough, J.B.; Kim, Y. Challenges for Rechargeable Li Batteries. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 587–603. [[CrossRef](#)]
- Korthauer, R. *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, 1st ed.; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2013; ISBN 978-3-642-30653-2.
- Sun, C.; Liu, J.; Gong, Y.; Wilkinson, D.P.; Zhang, J. Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries. *Nano Energy* **2017**, *33*, 363–386. [[CrossRef](#)]
- Wagner, R.; Preschitschek, N.; Passerini, S.; Leker, J.; Winter, M. Current research trends and prospects among the various materials and designs used in lithium-based batteries. *J. Appl. Electrochem.* **2013**, *43*, 481–496. [[CrossRef](#)]
- Long, L.; Wang, S.; Xiao, M.; Meng, Y. Polymer electrolytes for lithium polymer batteries. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 10038–10069. [[CrossRef](#)]
- Yue, L.; Ma, J.; Zhang, J.; Zhao, J.; Dong, S.; Liu, Z.; Cui, G.; Chen, L. All solid-state polymer electrolytes for high-performance lithium ion batteries. *Energy Storage Mater.* **2016**, *5*, 139–164. [[CrossRef](#)]
- Jiao, S.; Zheng, J.; Li, Q.; Li, X.; Engelhard, M.H.; Cao, R.; Zhang, J.-G.; Xu, W. Behavior of Lithium Metal Anodes under Various Capacity Utilization and High Current Density in Lithium Metal Batteries. *Joule* **2018**, *2*, 110–124. [[CrossRef](#)]
- Wang, Z.; Chen, S.; Huang, Z.; Wei, Z.; Shen, L.; Gu, H.; Xu, X.; Yao, X. High conductivity polymer electrolyte with comb-like structure via a solvent-free UV-cured method for large-area ambient all-solid-state lithium batteries. *J. Mater.* **2019**, *5*, 195–203. [[CrossRef](#)]
- Zhang, H.; Armand, M. History of Solid Polymer Electrolyte-Based Solid-State Lithium Metal Batteries: A Personal Account. *Isr. J. Chem.* **2021**, *61*, 94–100. [[CrossRef](#)]
- Barteau, K.P.; Wolfs, M.; Lynd, N.A.; Fredrickson, G.H.; Kramer, E.J.; Hawker, C.J. Allyl Glycidyl Ether-Based Polymer Electrolytes for Room Temperature Lithium Batteries. *Macromolecules* **2013**, *46*, 8988–8994. [[CrossRef](#)]
- Lee, S.-I.; Schömer, M.; Peng, H.; Page, K.A.; Wilms, D.; Frey, H.; Soles, C.L.; Yoon, D.Y. Correlations between Ion Conductivity and Polymer Dynamics in Hyperbranched Poly(ethylene oxide) Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2685–2688. [[CrossRef](#)]
- Mindemark, J.; Lacey, M.J.; Bowden, T.; Brandell, D. Beyond PEO—Alternative host materials for Li⁺-conducting solid polymer electrolytes. *Prog. Polym. Sci.* **2018**, *81*, 114–143. [[CrossRef](#)]
- Li, J.; Cai, Y.; Wu, H.; Yu, Z.; Yan, X.; Zhang, Q.; Gao, T.Z.; Liu, K.; Jia, X.; Bao, Z. Polymers in Lithium-Ion and Lithium Metal Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2003239. [[CrossRef](#)]
- Zhao, Q.; Stalin, S.; Zhao, C.-Z.; Archer, L.A. Designing solid-state electrolytes for safe, energy-dense batteries. *Nat. Rev. Mater.* **2020**, *5*, 229–252. [[CrossRef](#)]
- Boaretto, N.; Garbayo, I.; Valiyaveetil-SobhanRaj, S.; Quintela, A.; Li, C.; Casas-Cabanas, M.; Aguesse, F. Lithium solid-state batteries: State-of-the-art and challenges for materials, interfaces and processing. *J. Power Source* **2021**, *502*, 229919. [[CrossRef](#)]
- Xue, Z.; He, D.; Xie, X. Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 19218–19253. [[CrossRef](#)]
- Klein, R.; Wurm, F.R. Aliphatic Polyethers: Classical Polymers for the 21st Century. *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, *36*, 1147–1165. [[CrossRef](#)]

20. Borodin, O.; Smith, G.D. Mechanism of Ion Transport in Amorphous Poly(ethylene oxide)/LiTFSI from Molecular Dynamics Simulations. *Macromolecules* **2006**, *39*, 1620–1629. [[CrossRef](#)]
21. Aziz, S.B.; Woo, T.J.; Kadir, M.; Ahmed, H.M. A conceptual review on polymer electrolytes and ion transport models. *J. Sci. Adv. Mater. Devices* **2018**, *3*, 1–17. [[CrossRef](#)]
22. Fan, L.-Z.; Maier, J. Composite effects in poly(ethylene oxide)–succinonitrile based all-solid electrolytes. *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 1753–1756. [[CrossRef](#)]
23. Jayathilaka, P.; Dissanayake, M.; Albinsson, I.; Mellander, B.-E. Effect of nano-porous Al₂O₃ on thermal, dielectric and transport properties of the (PEO)₉LiTFSI polymer electrolyte system. *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 3257–3268. [[CrossRef](#)]
24. Peters, F.; Langer, F.; Hillen, N.; Koschek, K.; Bardenhagen, I.; Schwenzel, J.; Busse, M. Correlation of Mechanical and Electrical Behavior of Polyethylene Oxide-Based Solid Electrolytes for All-Solid State Lithium-Ion Batteries. *Batteries* **2019**, *5*, 26. [[CrossRef](#)]
25. Croce, F.; Persi, L.; Scrosati, B.; Serraino-Fiory, F.; Plichta, E.; Hendrickson, M. Role of the ceramic fillers in enhancing the transport properties of composite polymer electrolytes. *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 2457–2461. [[CrossRef](#)]
26. Zhang, N.; He, J.; Han, W.; Wang, Y. Composite solid electrolyte PEO/SN/LiAlO₂ for a solid-state lithium battery. *J. Mater. Sci.* **2019**, *54*, 9603–9612. [[CrossRef](#)]
27. Marzantowicz, M.; Dygas, J.R.; Krok, F.; Florjańczyk, Z.; Zygadło-Monikowska, E.; Lapienis, G. Ionic conductivity of electrolytes based on star-branched poly(ethylene oxide) with high concentration of lithium salts. *Solid State Ion.* **2011**, *192*, 137–142. [[CrossRef](#)]
28. Nishimoto, A.; Watanabe, M.; Ikeda, Y.; Kohjiya, S. High ionic conductivity of new polymer electrolytes based on high molecular weight polyether comb polymers. *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 1177–1184. [[CrossRef](#)]
29. Watanabe, M.; Endo, T.; Nishimoto, A.; Miura, K.; Yanagida, M. High ionic conductivity and electrode interface properties of polymer electrolytes based on high molecular weight branched polyether. *J. Power Source* **1999**, *81*–82, 786–789. [[CrossRef](#)]
30. Nishimoto, A.; Agehara, K.; Furuya, N.; Watanabe, T.; Watanabe, M. High Ionic Conductivity of Polyether-Based Network Polymer Electrolytes with Hyperbranched Side Chains. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1541–1548. [[CrossRef](#)]
31. Watanabe, M.; Hirakimoto, T.; Mutoh, S.; Nishimoto, A. Polymer electrolytes derived from dendritic polyether macromonomers. *Solid State Ion.* **2002**, *148*, 399–404. [[CrossRef](#)]
32. Kim, S.-C.; Oh, T.H.; Kim, D.W.; Lee, C.; Kang, Y. Ion-conducting hyperbranched PEG electrolytes derived from poly(glycidol). *Macromol. Res.* **2009**, *17*, 141–143. [[CrossRef](#)]
33. Itoh, T. Effect of branching in base polymer on ionic conductivity in hyperbranched polymer electrolytes. *Solid State Ion.* **2002**, *150*, 337–345. [[CrossRef](#)]
34. Gao, C.; Yan, D. Hyperbranched polymers: From synthesis to applications. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 183–275. [[CrossRef](#)]
35. Hawker, C.J.; Chu, F.; Pomery, P.J.; Hill, D.J.T. Hyperbranched Poly(ethylene glycol)s: A New Class of Ion-Conducting Materials. *Macromolecules* **1996**, *29*, 3831–3838. [[CrossRef](#)]
36. Xinling, W.; Jianjun, C.; Ling, H.; Xiaozhen, T. Synthesis and ionic conductivity of hyperbranched poly(glycidol). *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2001**, *39*, 2225–2230. [[CrossRef](#)]
37. Xiaoying, S.; Xiaohui, Y.; Yunhang, L.; Xinling, W. Synthesis and characterization of a multiarm star polymer. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2004**, *42*, 2356–2364. [[CrossRef](#)]
38. Yang, X.; Sun, X.; Shao, J.; Liu, Y.; Wang, X. Ionic conductivity of multiarm star polymer/LiClO₄ electrolytes. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2004**, *42*, 4195–4198. [[CrossRef](#)]
39. Sato, T. Ion-Conductive Polymer Electrolyte Composition of Polyglycidol. U.S. Patent 6,469,107 B1, 22 October 2002.
40. Sato, T. Polymeric Compound, Polymer for Polyelectrolyte, and Composition for Ionically Conductive Polyelectrolyte. U.S. Patent 6,472,106 B1, 29 October 2002.
41. Neumann, N.; Boskamp, L.; Hartwig, A.; Koschek, K. Synthesis and characterization of hyperbranched polyglycerols with various degree of methylation employing phase-transfer conditions. *Polymer* **2021**, *229*, 124002. [[CrossRef](#)]
42. Itoh, T.; Gotoh, S.; Horii, S.; Hashimoto, S.; Uno, T.; Kubo, M.; Fujinami, T.; Yamamoto, O. Polymer electrolytes based on hyperbranched polymer with cross-linkable groups at the terminals. *J. Power Source* **2005**, *146*, 371–375. [[CrossRef](#)]
43. Khurana, R.; Schaefer, J.L.; Archer, L.A.; Coates, G.W. Suppression of lithium dendrite growth using cross-linked polyethylene/poly(ethylene oxide) electrolytes: A new approach for practical lithium-metal polymer batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7395–7402. [[CrossRef](#)]
44. Fu, G.; Kyu, T. Effect of Side-Chain Branching on Enhancement of Ionic Conductivity and Capacity Retention of a Solid Copolymer Electrolyte Membrane. *Langmuir* **2017**, *33*, 13973–13981. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
45. Neumann, N.; Thinius, S.; Abels, G.; Hartwig, A.; Koschek, K.; Boskamp, L. Multifunctional hyperbranched prepolymers with tailored degree of methylation and methacrylation. *Polymer* **2023**, *276*, 125886. [[CrossRef](#)]
46. Evans, J.; Vincent, C.A.; Bruce, P.G. Electrochemical measurement of transference numbers in polymer electrolytes. *Polymer* **1987**, *28*, 2324–2328. [[CrossRef](#)]
47. Scheller, J.; Brenner, T.; Ott, M.; Fladung, T.; Baur, P.J. Release properties of plasma polymeric coated polymer films and adhesive strength of transferred polyurethane coatings to fiber-reinforced thermosets. *Adv. Manuf. Polym. Compos. Sci.* **2022**, *8*, 11–21. [[CrossRef](#)]
48. Sunder, A.; Mülhaupt, R.; Haag, R.; Frey, H. Hyperbranched Polyether Polyols: A Modular Approach to Complex Polymer Architectures. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 235–239. [[CrossRef](#)]

49. Sunder, A.; Hanselmann, R.; Frey, H.; Mühlaupt, R. Controlled Synthesis of Hyperbranched Polyglycerols by Ring-Opening Multibranching Polymerization. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4240–4246. [[CrossRef](#)]
50. Frey, H.; Haag, R. Dendritic polyglycerol: A new versatile biocompatible material. *Rev. Mol. Biotechnol.* **2002**, *90*, 257–267. [[CrossRef](#)]
51. Wilms, D.; Stiriba, S.-E.; Frey, H. Hyperbranched polyglycerols: From the controlled synthesis of biocompatible polyether polyols to multipurpose applications. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 129–141. [[CrossRef](#)]
52. Imholt, L.; Dörr, T.S.; Zhang, P.; Ibing, L.; Cekic-Laskovic, I.; Winter, M.; Brunklaus, G. Grafted polyrotaxanes as highly conductive electrolytes for lithium metal batteries. *J. Power Source* **2019**, *409*, 148–158. [[CrossRef](#)]
53. Bardenhagen, I.; Soto, M.; Langer, F.; Koschek, K.; Schwenzel, J. Solid electrolyte based on 2-adamantanone for all-solid-state lithium-ion batteries. *Ionics* **2022**, *28*, 3615–3621. [[CrossRef](#)]
54. Wen, S.J.; Richardson, T.J.; Ghantous, D.I.; Striebel, K.A.; Ross, P.N.; Cairns, E.J. FTIR characterization of PEO + LiN(CF₃SO₂)₂ electrolytes. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *408*, 113–118. [[CrossRef](#)]
55. Echeverri, M.; Kim, N.; Kyu, T. Ionic Conductivity in Relation to Ternary Phase Diagram of Poly(ethylene oxide), Succinonitrile, and Lithium Bis(trifluoromethane)sulfonimide Blends. *Macromolecules* **2012**, *45*, 6068–6077. [[CrossRef](#)]
56. Fox, T.G.; Loshaek, S. Influence of molecular weight and degree of crosslinking on the specific volume and glass temperature of polymers. *J. Polym. Sci.* **1955**, *15*, 371–390. [[CrossRef](#)]
57. Everaers, R.; Kremer, K. Test of the Foundations of Classical Rubber Elasticity. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7291–7294. [[CrossRef](#)]
58. Barai, P.; Higa, K.; Srinivasan, V. Lithium dendrite growth mechanisms in polymer electrolytes and prevention strategies. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 20493–20505. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
59. Monroe, C.; Newman, J. The Impact of Elastic Deformation on Deposition Kinetics at Lithium/Polymer Interfaces. *Electrochim. Acta* **2005**, *152*, A396. [[CrossRef](#)]
60. Deutsches Institut für Normung e. V. *Kunststoffe—Bestimmung Dynamisch-Mechanischer Eigenschaften—Teil 1: Allgemeine Grundlagen*; Beuth Verlag GmbH: Berlin, Germany, 2019.
61. Elias, H.-G. *Physikalische Strukturen und Eigenschaften*, 6th ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2009; ISBN 3-527-29960-2.
62. Bouchet, R.; Lascaud, S.; Rosso, M. An EIS Study of the Anode Li/PEO-LiTFSI of a Li Polymer Battery. *Macromolecules* **2003**, *150*, A1385. [[CrossRef](#)]
63. Vadhva, P.; Hu, J.; Johnson, M.J.; Stocker, R.; Braglia, M.; Brett, D.J.L.; Rettie, A.J.E. Electrochemical Impedance Spectroscopy for All-Solid-State Batteries: Theory, Methods and Future Outlook. *ChemElectroChem* **2021**, *8*, 1930–1947. [[CrossRef](#)]
64. Saeed, M.A.M.; Abdullah, O.G. Effect of High Ammonium Salt Concentration and Temperature on the Structure, Morphology, and Ionic Conductivity of Proton-Conductor Solid Polymer Electrolytes Based PVA. *Membranes* **2020**, *10*, 262. [[CrossRef](#)]
65. Siekierski, M.; Bukat, M.; Ciosek, M.; Piszcz, M.; Mroczkowska-Szerszeń, M. Transference Number Determination in Poor-Dissociated Low Dielectric Constant Lithium and Protonic Electrolytes. *Polymers* **2021**, *13*, 895. [[CrossRef](#)]
66. Tułodziecki, M.; Tarascon, J.-M.; Taberna, P.-L.; Guéry, C. Catalytic reduction of TFSI-containing ionic liquid in the presence of lithium cations. *Electrochem. Commun.* **2017**, *77*, 128–132. [[CrossRef](#)]
67. Shin, W.; Manthiram, A. A Facile Potential Hold Method for Fostering an Inorganic Solid-Electrolyte Interphase for Anode-Free Lithium-Metal Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2022**, *61*, e202115909. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
68. Theuerkauf, D.; Swan, L. Characteristics of Open Circuit Voltage Relaxation in Lithium-Ion Batteries for the Purpose of State of Charge and State of Health Analysis. *Batteries* **2022**, *8*, 77. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher’s Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

Supporting Information

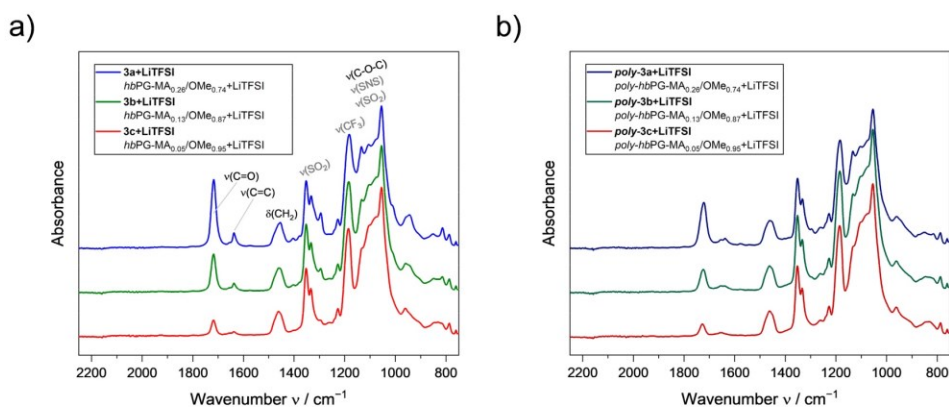
Crosslinked Hyperbranched Polyglycerol-Based Polymer Electrolytes for Lithium Metal Batteries

Niklas Neumann ^{1,2}, Gideon Abels ¹, Katharina Koschek ¹ and Laura Boskamp ^{1,*}

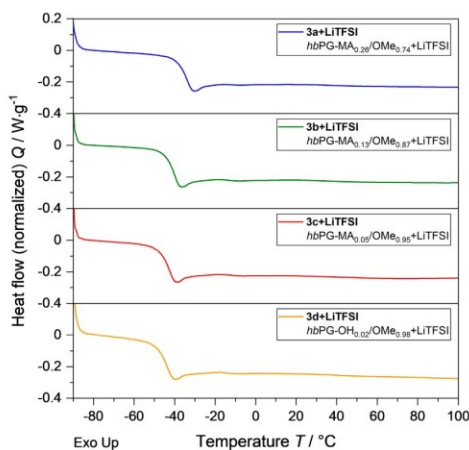
¹ Fraunhofer Institute for Manufacturing Technology and Advanced Materials, Wiener Straße 12, 28359 Bremen, Germany; niklas.neumann@ifam.fraunhofer.de (N.N.); gideon.abels@ifam.fraunhofer.de (G.A.); katharina.koschek@ifam.fraunhofer.de (K.K.)

² University of Bremen, Department 2 Biology/Chemistry, Leobener Straße 3, 28359 Bremen, Germany

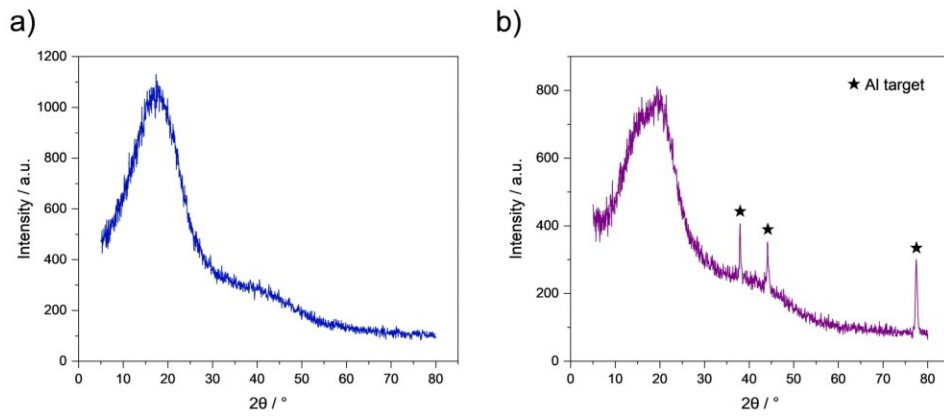
* Correspondence: laura.boskamp@ifam.fraunhofer.de



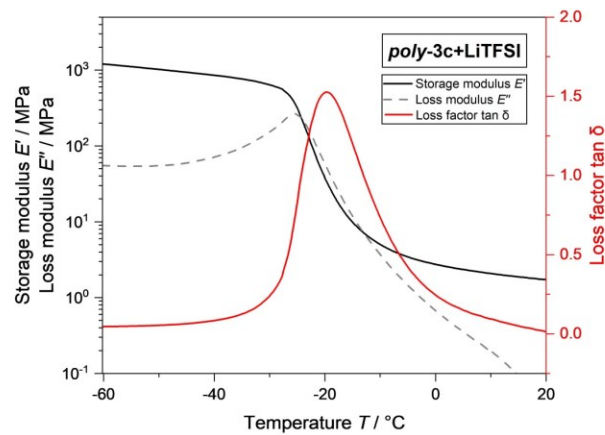
SI-Figure S1. (a) FTIR spectra of *hbPG-MA_x/OMe_γ+LiTFSI* precursors. (b) FTIR spectra of UV cured *poly-hbPG-MA_x/OMe_γ SPEs*.



SI-Figure S2. DSC thermograms of *hbPG-MA_x/OMe_γ+LiTFSI* precursors with various degree of methylation and methacrylation as well as the DSC thermogram of the *hbPG-OH_{0.02}/OMe_{0.98}+LiTFSI* electrolyte.



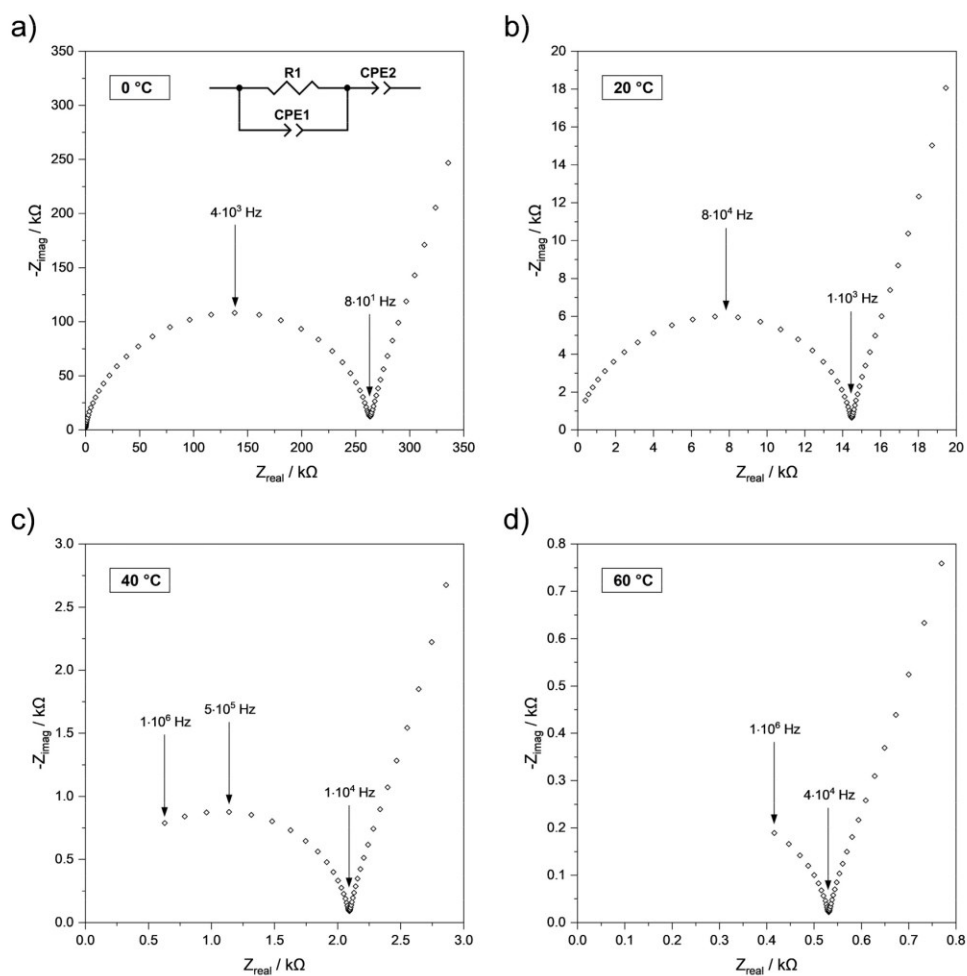
SI-Figure S3. XRD diffractograms of *poly-hbPG-MA_{0.05}/OMe_{0.95}+LiTFSI* measured (a) on a glass sample holder and (b) on an Al target in an inert sample chamber.



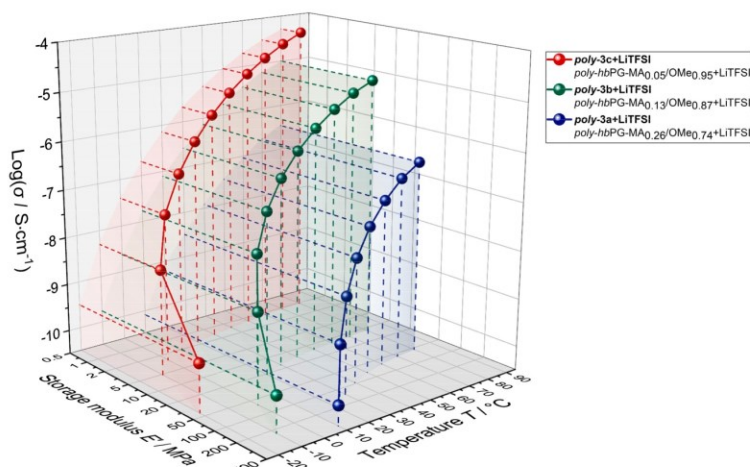
SI-Figure S4. Section of a DMA measurement of *poly-3c+LiTFSI* with displayed loss factor ($\tan \delta$).

SI-Table S1. Estimation of the shear modulus (G) based on the experimentally determined storage modulus (E') at 25 °C assuming a Poisson's ratio (μ) of 0.5 for each sample.

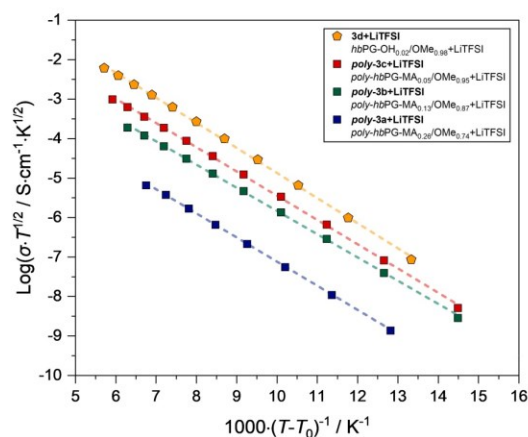
No.	E' / MPa	G / MPa
<i>poly-3a+LiTFSI</i>	152 ± 28	≈ 51
<i>poly-3b+LiTFSI</i>	22 ± 4	≈ 7
<i>poly-3c+LiTFSI</i>	1.6 ± 0.4	≈ 0.5



SI-Figure S5. Nyquist plots of *poly-3c*+LiTFSI at different temperatures.



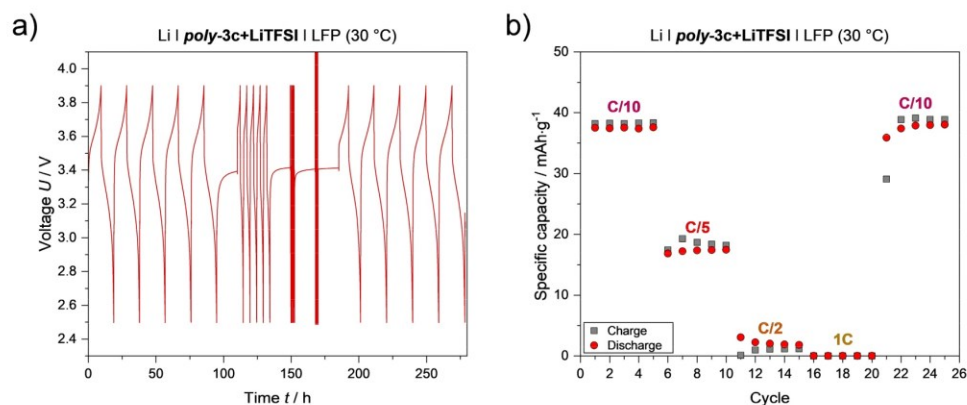
SI-Figure S6. Temperature dependence of ionic conductivity as well as mechanical strength of *hbPG* based polymer electrolytes (Li:O = 1:20) with different degrees of methylation and methacrylation.



SI-Figure S7. Temperature dependence of ionic conductivity of *hbPG* based polymer electrolytes (Li:O = 1:20) with different degrees of methylation and methacrylation using Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) fitting curves.

SI-Table S2. Parameters determined through experimental data fitting using Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) model.

No.	T_0 / K	Linear equation	$E_p / kJ mol^{-1}$	E_p / eV	R^2
<i>poly-3a</i> +LiTFSI	205.15	$-0.61x - 1.01$	5.1	0.053	0.9998
<i>poly-3b</i> +LiTFSI	194.15	$-0.59x + 0.04$	4.9	0.051	0.9995
<i>poly-3c</i> +LiTFSI	184.15	$-0.62x + 0.69$	5.1	0.053	0.9994
3d +LiTFSI	178.15	$-0.64x + 1.49$	5.3	0.055	0.9994



SI-Figure S8. (a) Voltage profiles of a Li|*poly-3c*+LiTFSI|LFP cell at different C-rates at 30 °C. (b) Specific charge/discharge capacities of a Li|*poly-3c*+LiTFSI|LFP cell at different C-rates at 30 °C.