

Synthese von Block- und Kammpolymeren durch Nutzung funktionalisierter Methacrylate

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Karsten Böhme

aus Dessau

genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

23. April 2003

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Frau Prof. Schmidt am Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Clausthal in der Zeit von Oktober 1999 bis Dezember 2002 angefertigt.

Vorsitzender der Prüfungskommission :	Prof. Dr. J. Fertig
Hauptberichterstatter:	Prof. Dr. G. Schmidt
Berichterstatter:	Prof. Dr. A. Garming
	Prof. Dr. A. van Herk

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Frau Prof. Dr. G. Schmidt für die Überlassung des interessanten Themas, für die wissenschaftliche Betreuung während der Durchführung meiner Arbeit sowie für ihre Diskussionsbereitschaft bedanken.

Prof. Dr. A. Garming danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit sowie für die Übernahme des Koreferates.

Herr. Prof. Dr. A. van Herk danke ich für die Übernahme des Koreferates und für die Möglichkeit im Rahmen des EGS einige interessante und angenehme Wochen in seinem Arbeitskreis zu verbringen.

Mein besonderer Dank gilt allen ehemaligen und jetzigen Kollegen des Institutes für das stets sehr gute Arbeitsklima und die freundliche Unterstützung. Speziell möchte ich mich bei Frau M. Heinz für die Durchführung der GPC-Messungen, bei Herrn W. Bischof für die Anfertigung der Elementaranalysen und bei Frau U. Köcher für die DSC-Messungen bedanken. Herrn Dr. M. Drache danke ich für die durchgeführten Berechnungen, Herrn W. Mootz für die Unterstützung bei technischen Problemen und Frau cand. Chem. W. Dempwolf für die Messung der MALDI-ToF-Spektren. Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Dipl. Chem. M. Bothe und Herrn Dipl. Chem. A. Bartsch für die vielen hilfreichen Diskussionen und Anregungen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Finanzierung des mehrmonatigen Forschungsaufenthaltes an der Universität Eindhoven sowie der vielen Seminare und Exkursionen im Programm des EGS.

Ganz besonders danke ich Frau Dipl. Chem. Magdaly Pacheco für ihre stete Unterstützung und ihr Verständnis.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	
1.1	Einleitung.....	1
1.2	Aufgabenstellung.....	2
2	Theoretische Grundlagen	
2.1	Kontrollierte radikalische Polymerisation.....	3
2.1.1	Grundlagen.....	3
2.1.2	N-Oxyl kontrollierte radikalische Polymerisation.....	4
2.1.3	Synthese von Alkoxyaminen.....	13
2.1.4	Methode zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante.....	16
	von Disproportionierungsreaktionen	
2.2	Synthese von Blockcopolymeren aus Styrol und Butylacrylat.....	18
2.2.1	Grundlagen.....	18
2.2.2	Herstellung von Blockcopolymeren aus Styrol und Butylacrylat durch.....	19
	kontrollierte radikalische Polymerisation	
2.3	Herstellung von Kammpolymeren aus Styrol und Butylacrylat.....	30
2.3.1	Grundlagen.....	30
2.3.2	Synthese von Kammpolymeren aus Styrol und Butylacrylat durch.....	32
	kontrollierte radikalische Polymerisation	

3	Experimenteller Teil	
3.1	Durchführung der Polymerisationen.....	38
3.2	Synthese von Alkoxyaminen.....	39
3.3	Experimente zur Bestimmung von k_{dis}	42
3.4	Funktionalisierungen der N-Oxyl terminierten Polymerketten.....	42
3.5	Kupplung von Polymerblöcken.....	42
3.6	Kupplung zu Kammpolymeren.....	44
3.7	Verwendete Substanzen.....	44
3.8	Analytik.....	47
4	Darstellung und Diskussion der Ergebnisse	
4.1	Syntheseziel und Strategie.....	51
4.2	Synthese der Polymerhauptketten für Kammpolymere	53
4.2.1	Synthese von funktionalisierten Copolymeren mit Glycidylmethacrylat... und 2-Hydroxyethylmethacrylat	53
4.1.2	N-Oxyl kontrollierte Copolymerisation von Styrol mit Glycidyl-..... methacrylat	55
4.3	Synthese von endfunktionalisierten Polymeren	
4.3.1	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante von Disproportionierungs-.. reaktionen zwischen Methacrylaten und N-Oxylen	60
4.3.1.1	Synthese von unimolekularen Initiatoren für kinetische..... Untersuchungen	60
4.3.1.2	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k_{dis} mit Hilfe..... unimolekularer Initiatoren	63

4.3.2	Synthese endfunktionalisierter Polymere	75
4.3.2.1	Untersuchungen der Disproportionierungsreaktionen	75
	zwischen funktionalisierten Methacrylaten und N-Oxylen	
4.3.2.2	Synthese von funktionalisierten Polystyrolen für	81
	Kupplungsreaktionen	
4.3.2.3	Synthese von funktionalisierten Polystyrol- <i>block</i> -.....	83
	poly(styrol- <i>co</i> -butylacrylat) Diblockcopolymeren	
4.3.2.4	Synthese von funktionalisierten Polystyrolen zur	89
	Verwendung als Seitenketten für Kammpolymere	
4.4	Kupplung der funktionalisierten Polymerketten	
4.4.1	Synthese von Triblockcopolymeren durch Kupplung von.....	92
	Diblockcopolymeren	
4.4.1.1	Auswahl geeigneter Kupplungsreaktionen - Kupplung.....	92
	funktionalisierter Polystyrole	
4.4.1.2	Kupplung von Polystyrol- <i>block</i> -poly(styrol- <i>co</i> -	104
	butylacrylat) Blockcopolymeren	
4.4.2	Synthese von Kammpolymeren durch Kupplungsreaktionen	119
	zwischen funktionalisierten Seitenketten und Hauptketten	
4.4.2.1	Synthese von Kammpolymeren mit Poly(styrol- <i>co</i> -	119
	glycidylmethacrylat) Hauptketten	
4.4.2.2	Synthese von Kammpolymeren mit Poly(styrol- <i>co</i> -2-	125
	hydroxyethylmethacrylat) Hauptketten	
4.4.2.3	Synthese von Kammpolymeren mit Poly(butylacrylat- <i>co</i> - ..	128
	2-hydroxyethylmethacrylat) Hauptketten	
5.	Zusammenfassung.....	131
6.	Literaturverzeichnis	134
7.	Anhang und Abkürzungsverzeichnis	139

1 Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Einleitung

Ob im Automobilbau, der Elektrotechnik, im Maschinenbau, in der Bauindustrie oder auch im ganz alltäglichen Leben Kunststoffe setzen sich aufgrund ihrer sehr guten Eigenschaften in zunehmendem Maße gegen konventionelle Werkstoffe, wie Holz, Metall und Glas durch. Eine gezielte Beeinflussung sowohl der chemischen Zusammensetzung als auch der Molekülstruktur von Polymeren erlaubt die Synthese von Kunststoffen, die genau auf einen geforderten Anwendungsbereich und der dort benötigten Eigenschaften zugeschnitten werden.

Gerade mit der Entwicklung neuer Analysemethoden nahm das Wissen über Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Polymeren deutlich zu. Die Möglichkeit, allein durch die Gestaltung der Polymerarchitektur einen wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften von Polymeren nehmen können, rückt zunehmend in den Mittelpunkt des Interesses.

Neben den etablierten aber technisch anspruchsvollen ionischen Polymerisationen bieten die in den letzten Jahren entwickelten kontrollierten radikalischen Polymerisationstechniken einen alternativen Syntheseweg zu Di- bzw. Triblockcopolymeren, die industriell in vielen Gebieten zur Anwendung kommen. Auch komplexere Polymerstrukturen wie Kamm- bzw. Sternpolymere lassen sich so erhalten. Diese verzweigten Polymere weisen bei hoher Molmasse niedrige Viskositäten auf und haben im Vergleich zu linearen Polymeren eine deutlich geringere Verarbeitungstemperatur. So werden z.B. sternförmige Blockcopolymere aus Butadien und Styrol als klare, schlagzähe Werkstoffe in großem Maßstab hergestellt.

Im Rahmen der Arbeit wird die N-Oxyl kontrollierte radikalische Polymerisation genutzt, um Diblockcopolymere aus einem harten Polystyrolblock und einem weichen Poly(styrol-co-butylacrylat)block herzustellen, welche im Anschluss mit mehreren kupplungsfähigen Gruppen pro Polymerkettenende funktionalisiert werden. Durch Kupplungsreaktionen zwischen diesen reaktiven Gruppen können sternförmige

Polymerstrukturen aufgebaut werden. Durch die Endfunktionalisierung von TEMPO-terminierten Polystyrolen sind auf dem gleichen Weg Seitenketten zugänglich, die über das „grafting onto“ Verfahren zu Kammpolymeren mit Polystyrol- bzw. Polybutylacrylathauptketten umgesetzt werden.

1.2 Aufgabenstellung

Im Rahmen der Arbeit soll die Möglichkeit der Synthese von sternförmigen Polymeren sowie Kammpolymeren aus Styrol und Butylacrylat untersucht werden.

Zur Synthese von Kammpolymeren nach dem „grafting onto“ Verfahren sind Polymerhauptketten durch Copolymerisation von Styrol bzw. Butylacrylat mit funktionalisierten Methacrylaten herzustellen und zu charakterisieren.

Um endfunktionalisierte Seitenketten zu erhalten, soll die Eigenschaft von Methacrylaten ausgenutzt werden, in TEMPO-kontrollierten radikalischen Polymerisationen nur sehr kurze Ketten zu bilden. Es ist zu untersuchen, ob funktionalisierte Methacrylate ein ähnliches Polymerisationsverhalten zeigen und es somit möglich ist, über diese Reaktion sowohl endfunktionalisierte Polymere herzustellen als auch die Anzahl funktioneller Gruppen pro Polymerkettenende zu steuern. Die entstandenen Produkte sind hinsichtlich des Funktionalisierungsgrades und der Eignung zum Einsatz in Kupplungsreaktionen zu charakterisieren.

Zur Synthese von sternförmigen Polymeren sind zunächst Polystyrol-*b*-poly(styrol-*co*-butylacrylat) Copolymere in TEMPO-kontrollierten Suspensionpolymerisationen herzustellen und im Anschluss zu funktionalisieren.

Anhand von endfunktionalisierten Polystyrolen sollen geeignete Reaktionen zur Kupplung zwischen diesen Polymerketten gefunden und die Reaktionsbedingungen für die Umsetzungen optimiert werden.

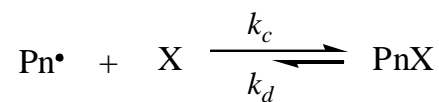
Durch die Übertragung der Reaktionsparameter auf die Kupplung von funktionalisierten Polystyrol-*b*-Poly(styrol-*co*-butylacrylat) Copolymeren sind sternförmige Polymere sowie durch Kupplung von endfunktionalisierten Polystyrolseitenketten mit Polymerhauptketten Kammpolymere aufzubauen.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Kontrollierte radikalische Polymerisation

2.1.1 Grundlagen

Das Grundprinzip aller kontrollierten radikalischen Polymerisationen beruht auf einer reversiblen Deaktivierung der wachsenden Polymerkettenradikale P_n^\bullet durch geeignete Reagenzien X (Schema 2-1).



Schema 2-1: reversibles Dissoziations- und Kombinationsgleichgewicht kontrollierter radikalischer Polymerisationen

Diese Deaktivierung kann unter anderem durch stabile Radikale (z.B. N-Oxyle), durch intermolekularen Halogenatomtransfer (ATRP) oder durch die Nutzung von Dithioestern (RAFT) in bimolekularen degenerativen Transferreaktionen erfolgen [2]. Dabei ist die schnelle Einstellung eines dynamischen Gleichgewichtes zwischen der aktiven und der inaktiven Spezies sowie eine vollständig reversible Terminierung der Polymerketten von entscheidender Bedeutung. Um die Wahrscheinlichkeit von bimolekularen Abbruchreaktionen zu verringern, ist eine wesentlich höhere Gleichgewichtskonzentration an temporär deaktivierten Polymerketten gegenüber wachsenden Polymerradikalen ($k_c \gg k_d$) erforderlich. Sind zudem noch ein schneller und gleichzeitiger Start aller Polymerketten sowie eine für das zu polymerisierende System geeignete Gleichgewichtskonstante gegeben, so lassen sich durch kontrollierte radikalische Polymerisationen im Idealfall recht engverteilte Produkte (nahe der Poisson-Verteilung) erhalten. Somit können kontrollierte radikalische Polymerisationen analog zu ionischen Polymerisationen charakterisiert werden [1]:

- Lineares Ansteigen der Molmassen mit zunehmenden Umsatz
- Niedrige Polydispersitäten
- Konstante und vom Umsatz unabhängige Anzahl von wachsenden Polymerketten
- Verwendung deaktivierter Polymerketten als Makroinitiatoren

Dadurch bietet sich eine präoperativ einfache Möglichkeit, Blockcopolymerer durch radikalische Polymerisationen zu erhalten. Das Auftreten von irreversiblen Abbruchreaktionen, die im Realfall nicht verhindert werden können, führt zu einer Verbreiterung der Molmassenverteilungen.

Bei der Verwendung von stabilen Radikalen zur reversiblen Terminierung haben in den letzten Jahren N-Oxyle stark an Bedeutung gewonnen. Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich N-Oxyl kontrollierte radikalische Polymerisationen untersucht wurden, soll darauf in den nächsten Kapiteln genauer eingegangen werden.

2.1.2 N-Oxyl kontrollierte radikalische Polymerisation

Erstmals wurden N-Oxyle, häufig verwendet als Radikalfänger zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen, 1993 von Georges et al. [3] erfolgreich zur kontrollierten radikalischen Polymerisation von Styrol eingesetzt. Bei vielen dieser Untersuchungen kam das kommerziell erhältliche 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxyl (TEMPO) zur Anwendung. Mit diesem Terminator konnten sowohl Polystyrol als auch eine ganze Reihe von Copolymeren mit Styrol [8] (z.B. PS-*b*-P(S-*co*-AN) [51], PS-*b*-P(S-*co*-BuMA) [52, 53], PS-*b*-P(S-*co*-NVC) [54], PS-*b*-P(S-*co*-NVP) [124], PS-*b*-P(S-*co*-BuA) [73], PS-*b*-P(S-*co*-4-Vpy) [122]) in verschiedenen Medien (z.B. Emulsion [5], Suspension [6] und Miniemulsion [7]) kontrolliert polymerisiert werden.

Der Mechanismus und die Kinetik der N-Oxyl kontrollierten radikalischen Polymerisation sei im Folgenden für eine Substanzpolymerisation unter der Annahme, dass die Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation k_p sowie die Geschwindigkeitskonstante für die Terminierung k_t sich nicht von den konventionell radikalischen Polymerisationen unterscheiden, vorgestellt [9-11].

Initiierung

Eine Initiierung kann durch klassische Initiatoren (z.B. BPO), durch thermische Selbstinitiierung (Styrol) und durch Alkoxyamine erfolgen. Somit ist die Initiierungsgeschwindigkeit R_I nach Gleichung 2-1 gegeben.

$$R_I = k_i[M]^3 + k_i'[I] \quad (2-1)$$

mit: [M] = Monomerkonzentration

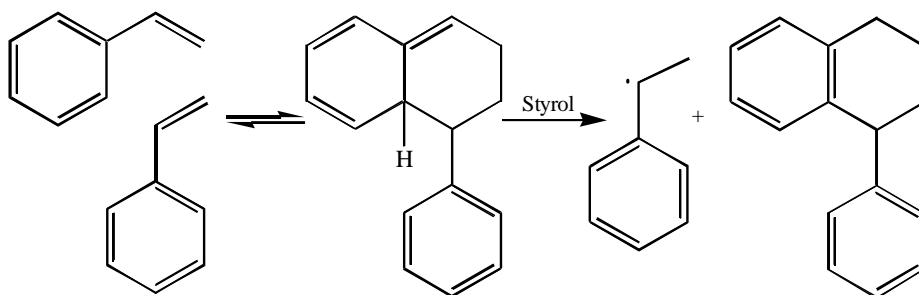
[I] = Initiorkonzentration (bei Initiatorzerfall von I_2 ; [I] = $2f[I_2]$)

k_i = Geschwindigkeitskonstante für die thermische Selbstinitiierung von Styrol

k_i' = Geschwindigkeitskonstante für den Initiatorzerfall

Nach einem empirischen kinetischen Modell von Hamielec [4] hängt die Initiierungsgeschwindigkeit bei der thermischen Selbstinitiierung von Styrol in 3. Ordnung von der Monomerkonzentration ab.

Der Mechanismus der thermischen Selbstinitiierung von Styrol nach Mayo [12] ist in Schema 2-2 gezeigt. Zwei Styrolmoleküle reagieren in einer Diels-Alder Reaktion zu einem Produkt, welches sich durch eine Wasserstofftransferreaktion auf ein drittes Styrolmolekül stabilisiert.

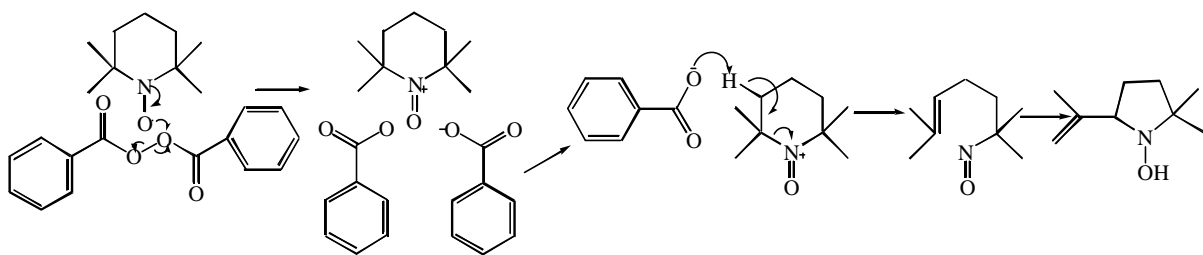


Schema 2-2: Thermische Selbstinitiierung von Styrol nach Mayo [12]

Durch die Anwesenheit von Elektronenakzeptoren wie z.B. Acrylnitril oder Maleimiden kann die thermische Selbstinitiierung noch beschleunigt werden. Hierbei wirkt das Akzeptormolekül in dem Diels-Alder Mechanismus als Dienophil [13]. Von Schmidt-Naake [14,28] wurde bei Anwesenheit von TEMPO eine Erhöhung der Radikalausbeute beobachtet. Zur Berücksichtigung des Einflusses der TEMPO-

Konzentration auf die thermische Selbstinitiierung kann die Gleichung von Hamielec (Term 1 in Gleichung 2-1) um $(2+f_i[X\bullet])$ erweitert werden.

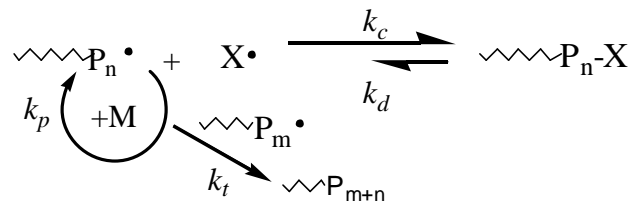
Zur Nutzung des bimolekularen Initiierungssystems BPO/TEMPO zur Styrolpolymerisation wurde von Veregin et al. [15] der erstmals von Rizzardo et al. [16] beschriebene TEMPO induzierte BPO Zerfall untersucht und eine deutliche geringere Aktivierungsenergie (40 ± 5 KJ/ mol) für die Reaktion zwischen BPO und TEMPO im Vergleich zum rein thermischen Zerfall (120 KJ/ mol) gefunden (Schema 2-3). Der vorgeschlagene Mechanismus beruht auf einer Oxidations-Reduktions-Reaktion, in deren Folge ein intermediäres Benzoatanion und ein nichtradikalisches TEMPO-Kation entstehen. Dieses wird in einem weiteren Reaktionsschritt zu Benzoesäure und einem Hydroxylamin-Derivat umgesetzt.



Schema 2-3: vorgeschlagener Mechanismus für den TEMPO induzierten BPO-Zerfall [15, 16]

Gleichgewicht, Wachstum und Terminierung

Die Radikalkonzentrationen $[P\bullet]$ und $[X\bullet]$ werden im wesentlichen von den Initiierungs-, Dissoziations-, Kombinations- und den Terminierungsreaktionen beeinflusst (Schema 2-4).



mit: k_c = Geschwindigkeitskonstante für die reversible Kombination
 k_d = Geschwindigkeitskonstante für die Dissoziation
 k_t = Geschwindigkeitskonstante für die irreversible Terminierung

Schema 2-4: schematische Darstellung einer N-Oxyl kontrollierten radikalischen Polymerisation

Nach dem kinetischen Modell von Fukuda [10] ergibt sich zunächst folgende Bilanzierung.

$$\frac{d[\text{X}\cdot]}{dt} = k_d[\text{P-X}] - k_c[\text{P}\cdot][\text{X}\cdot] \quad (2-2)$$

$$\frac{d[\text{P}\cdot]}{dt} = k_d[\text{P-X}] - k_c[\text{P}\cdot][\text{X}\cdot] + R_i - k_t[\text{P}\cdot]^2 \quad (2-3)$$

Ist die Initiierungsgeschwindigkeit R_i während der Polymerisation nicht Null, so werden die durch irreversible Terminierungsreaktionen verlorenen Polymerradikale nachgeliefert. Als irreversible Terminierungsreaktionen werden nach Schema 2-4 für Styrol nur die Kombinationsabbrüche in die kinetischen Betrachtungen einbezogen. Nach einer gewissen Zeit stellt sich ein stationärer Zustand ein. Die Radikalkonzentrationen $[\text{P}\cdot]$, $[\text{X}\cdot]$ sowie die Polymerisationsgeschwindigkeit R_p können dann durch die Gleichungen 2-4, 2-5 und 2-6 beschrieben werden.

$$[\text{P}\cdot] = (R_i / k_t)^{\frac{1}{2}} \quad (2-4)$$

$$[X\bullet] = K[P-X]/[P\bullet]; \quad K = k_d/k_c \quad (2-5)$$

$$R_p = k_p[P\bullet][M] = (k_p/k_t^{1/2})R_i^{1/2}[M] \quad (2-6)$$

Nach Gleichung 2-6 ist die Polymerisationsgeschwindigkeit unabhängig von der Makroinitiatorkonzentration. Jedoch ist es möglich, die Polymerisationsgeschwindigkeit entweder durch eine Erhöhung der stationären Radikalkettenkonzentration durch Zugabe von langsam zerfallenden konventionellen Initiatoren (z.B. DCP) oder durch eine Verringerung der stationären N-Oxylkonzentration zu beschleunigen. Dies kann unter anderem durch die Verwendung von Acylierungsmitteln (Ac_2O), die in der Lage sind den Stickstoff in Alkoxyaminen zu acylieren und damit die C-ON Bindungsenergie herabzusetzen, sowie durch organische Säuren (z.B. Camphersulfonsäure), die vermutlich das N-Oxyl abbauen, erfolgen [17,18,45,46].

In einem durch Alkoxyamine initiierten Polymerisationssystem ohne thermische Selbstinitiiierung und ohne den Zusatz von konventionellen Initiatoren wird die Polymerisation durch den „persistent radical effect“ bestimmt. In einem sehr frühen Stadium der Polymerisation dissoziieren die Alkoxyamine P-X und es entstehen die Radikale P• und X• im Verhältnis 1 : 1. Im Verlauf der Polymerisation können die durch Terminierungsreaktionen verlorenen Radikale P• nicht mehr nachgebildet werden und es kommt zu einer Anreicherung an X•-Radikalen. Diese Anreicherung hat einen sehr starken Einfluss auf das Dissoziations-Kombinations-Gleichgewicht, welches sich permanent in Richtung der deaktivierten Polymerketten verschiebt. Damit durchläuft die Konzentration an Polymerradikalen [P•] ein intermediäres Maximum. Durch die Verringerung der freien Polymerradikalkonzentration werden die bimolekularen Abbruchreaktionen immer weiter unterbunden, und es kommt zur Selbstinhibierung der Abbruchreaktionen. Während der Polymerisation bildet sich ein Quasi-Gleichgewicht zwischen den aktiven Polymerradikalen P• und deaktivierten Polymerketten P-X ($[P\bullet] \ll [P-X]$). Nach Fischer ergeben sich für die Radikalkonzentrationen [P•], [X•] und den Monomerverbrauch folgende Abhängigkeiten [11].

$$[P\bullet] = (K[P-X]_0 / 3k_t)^{1/3} t^{-1/3} \quad (2-7)$$

$$[X\bullet] = (3k_t K^2 [P-X]_0^2)^{1/3} t^{1/3} \quad (2-8)$$

$$\ln([M]_0 / [M]) = (3k_p / 2) (K[P-X]_0 / 3k_t)^{1/3} t^{2/3} \quad (2-9)$$

Kinetische Betrachtungen von kettenlängenunabhängigen Geschwindigkeitskonstanten zeigen, dass mit steigender Gleichgewichtskonstante ($K = k_d/k_c$) die Polymerisationsgeschwindigkeit ebenfalls steigt. Für eine gute Polymerisationskontrolle wäre $k_d > 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ wünschenswert [19].

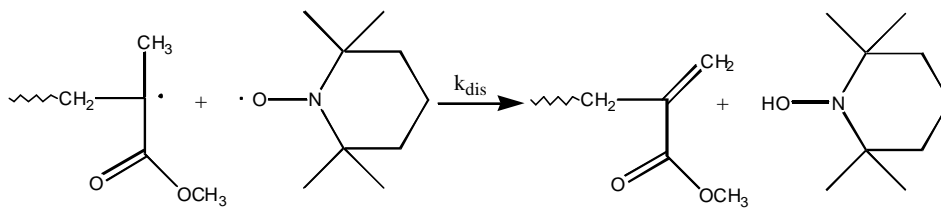
Zur Untersuchung der Geschwindigkeitskonstanten TEMPO kontrollierter Styrolpolymerisationen wurden verschiedene Methoden (z.B. ESR, Nitroxidaustausch/HPLC, Nitroxidaustausch/ ESR) entwickelt und Geschwindigkeitskonstanten sowohl an niedermolekularen Alkoxyaminen als auch an TEMPO terminierten Polystyrolen bestimmt [10, 20-23]. Für die Geschwindigkeitskonstante der Dissoziationsreaktion k_d wurden bei einer Temperatur von 125 °C Werte von 10^{-3} - 10^{-4} s^{-1} und für die Rückreaktion k_c 10^7 - $10^8 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ermittelt. Die Kettenlängenabhängigkeit von k_d wird kontrovers diskutiert [10]. So fand Veregin et al. [20] für die PS-TEMPO Spaltung eines niedermolekularen Alkoxyamines eine deutlich höhere Aktivierungsenergie ($130 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) als für ein PS-TEMPO Addukt ($82 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Im Gegensatz dazu ergaben Untersuchungen von Bon et al. [22] ähnliche Aktivierungsenergien für Alkoxyamine ($133,8 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und PS-TEMPO Addukte ($140,9 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_n = 7500 \text{ g/mol}$).

Nebenreaktionen

Des Weiteren soll noch auf einige TEMPO spezifische Nebenreaktionen eingegangen werden. Fukuda et al. [25] untersuchte den Zerfall von oligomeren PS-TEMPO Addukten in π -ungesättigte Polymerketten und Hydroxylamin-Derivate bei verschiedenen Temperaturen gemäß einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. So sind bei einer Temperatur von 120 °C ungefähr 10 % aller Polymerketten nach

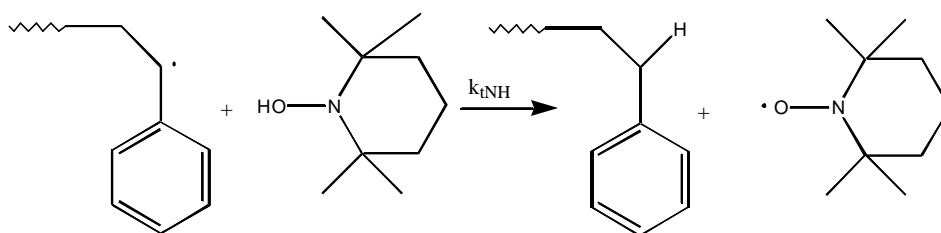
einer Reaktionszeit von 10 h nicht mehr TEMPO terminiert.

Die bimolekulare Wasserstofftransferreaktion zwischen wachsenden Polybutylmethacrylatketten und TEMPO, die ebenfalls zur Bildung von Hydroxylamin-Derivaten und β -ungesättigten Polymeren führt, wurde von Burguiere et al. [26] erforscht. Bei der TEMPO-kontrollierten Polymerisation von Methacrylaten beeinflusst diese Reaktion den Ablauf so stark, dass es nicht mehr möglich ist, Methacrylate mit TEMPO zu homopolymerisieren (Schema 2-5).



Schema 2-5: Mechanismus der Disproportionierungsreaktion zwischen TEMPO und Methacrylaten

Sowohl das bei den Disproportionierungsreaktionen entstandene als auch das beim thermischen Zerfall von TEMPO [27,14] auftretende Hydroxylamin kann im Verlauf der Polymerisation als Retarder wirken (Schema 2-6) [26]. Das Hydroxylamin könnte das Wasserstoffatom zurück auf ein freies Polymerradikal übertragen.



Schema 2-6: möglicher Kettenabbruch durch Rückübertragung des Wasserstoffatoms auf eine wachsende Polymerkette

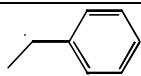
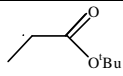
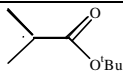
Alternative N-Oxyle

Aufgrund der recht limitierten Einsatzmöglichkeiten von TEMPO und seinen Derivaten in der N-Oxyl kontrollierten radikalischen Polymerisation sowie der

notwendigen hohen Reaktionstemperaturen und langen Reaktionszeiten wurden in den letzten Jahren eine ganze Reihe von neuen N-Oxylen synthetisiert und in Polymerisationen eingesetzt [29-33].

Ziel dieser Entwicklungen war es, durch Senkung der C-O-Bindungsstabilität Einfluss auf das Gleichgewicht nehmen zu können. Die Aktivierungsenergien für die Dissoziation der deaktivierten Polymerketten hängen einerseits von der Stabilität der N-Oxyle und andererseits von der Stabilität der Kohlenstoffradikale ab. Untersuchungen von Fischer et al. [34] an niedermolekularen Alkoxyaminen ergaben folgende Geschwindigkeitskonstanten für die Dissoziationsreaktionen, einerseits bei gegebenem Kohlenstoffradikal und unterschiedlichen N-Oxylen und andererseits bei unterschiedlichen Kohlenstoffradikalen und gleichem N-Oxyl (Tabelle 2-1).

Tabelle 2-1: Experimentell ermittelte Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien der Dissoziationsreaktionen der C-O Bindung bei einer Temperatur von 120°C [34]

Alkoxyamin		k_d [s ⁻¹]	$A \cdot 10^{14}$ [s ⁻¹]	E_A [KJ*mol ⁻¹]
TEMPO		$5,0 \cdot 10^{-4}$	2,5	133
TIPNO		$3,3 \cdot 10^{-3}$	5,6	129,6
SG1		$5,5 \cdot 10^{-3}$	1,9	124,5
TEMPO		$3,4 \cdot 10^{-5}$	1,0	139
SG1		$3,0 \cdot 10^{-3}$	3,5	128,4
TEMPO		$2,2 \cdot 10^{-2}$	1,8	119,8

Fischer et al. [34] entwickelte eine Inkrementmethode mit der die Aktivierungsenergie der C-O Bindungspaltung von Alkoxyaminen abgeschätzt werden kann. Als Basis dient ein Alkoxyamin, welches in ein Cumylradikal und TEMPO zerfällt ($E_A = 115,7$ KJ*mol⁻¹).

Tabelle 2-2: Inkrementmethode zur Abschätzung der Aktivierungsenergien [KJ*mol⁻¹] der C-O Bindungsspaltung von Alkoxyaminen nach Fischer [34]; Basis Cumyl-TEMPO, $A_{\text{Durchschnitt}} = 2,6 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$

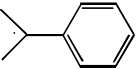

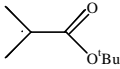
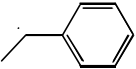
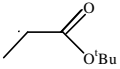
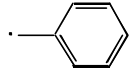
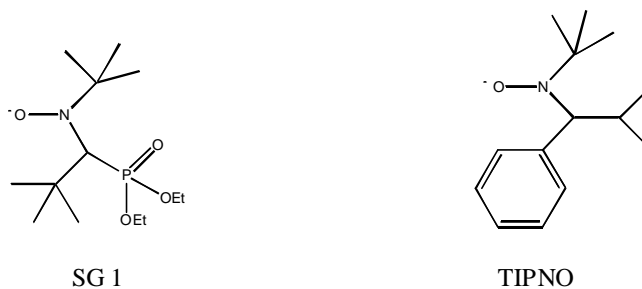
N-Oxyl	TEMPO	TIPNO	SG 1	DBNO		
E_A [KJ*mol ⁻¹]	115,7	-3,4	-9,6	-10,5		
Kohlenstoff-Radikal						
E_A [KJ*mol ⁻¹]	115,7	+2,1	+4,1	+17	+22,7	+28,9

Tabelle 2-2 zeigt die durchschnittliche Änderung der Aktivierungsenergie, wenn einerseits das Cumylradikal durch andere Kohlenstoffradikale und andererseits TEMPO durch andere N-Oxyle ersetzt wird [34].

Sowohl mit den von Gnanou und Tordo [30] vorgestellten N-Oxylen (SG 1) als auch mit den von Hawker [33] eingeführten N-Oxylen (z.B. TIPNO) konnten erfolgreich kontrollierte Homopolymerisation von Acrylamiden, Acrylaten, 1,3-Dienen und Acrylnitril durchgeführt werden (Schema 2-7) [33, 35].



Schema 2-7: N-Oxyle zur kontrollierten radikalische Polymerisation von Acrylamiden, Acrylaten, 1,3-Dienen und Acrylnitril [33, 35]

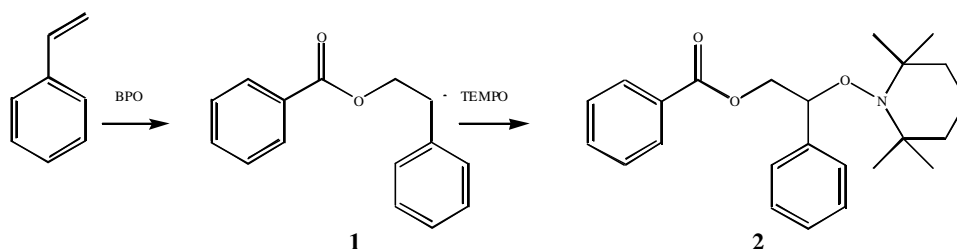
Um bei dem Einsatz von Alkoxyaminen zur Initiierung von Butylacrylathomopolymerisationen trotz der hohen Polymerisationsgeschwindigkeit eine gute Kontrolle zu gewährleisten, erwies es sich sowohl bei der Verwendung von TIPNO, als auch bei der Anwendung von SG 1 als günstig, 0,05 äq freies N-Oxyl zur Senkung der Polymerisationsgeschwindigkeit zuzusetzen [33, 61].

2.1.3 Synthese von Alkoxyaminen

Zur Initiierung von N-Oxyl kontrollierten radikalischen Polymerisationen gewinnen Alkoxyamine immer mehr an Bedeutung. Im Vergleich zu bimolekularen Startreaktionen zeichnen sich bei Verwendung von Alkoxyaminen folgende Vorteile ab [36]:

- Definierte Anzahl von gestarteten Polymerketten durch unimolekularen Initiatorzerfall
- Bessere Übereinstimmung zwischen theoretisch berechneter und experimentell ermittelter Molmasse
- Geringere Polydispersität
- Polymerisationskontrolle bis zu höheren Molmassen
- Leichte Funktionalisierung am β -Kohlenstoffatom

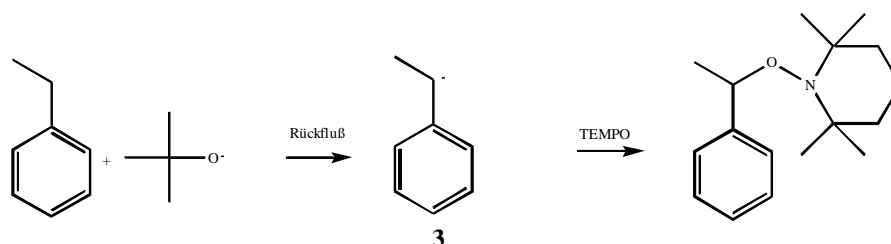
Durch den verstärkten Einsatz von Alkoxyaminen in der kontrollierten radikalischen Polymerisation wurden in den letzten Jahren eine ganze Reihe von Synthesen vorgeschlagen, von denen die wichtigsten im Folgenden vorgestellt werden [36-41]. In einer der ersten und einfachsten Synthesemethoden wird durch einen konventionellen Initiator (z.B. BPO) ein Kohlenstoffradikal **1** generiert, welches durch das gewünschte N-Oxyl abgefangen wird [36]. Diese Methode gleicht im wesentlichen dem Startmechanismus einer bimolekular gestarteten kontrollierten radikalischen Polymerisation (Schema 2-8). Ein Nachteil dieser präparativ sehr einfachen Methode besteht in den relativ niedrigen Umsätzen (30–40%).



Schema 2-8: Synthese von Alkoxyaminen aus Styrol mit BPO

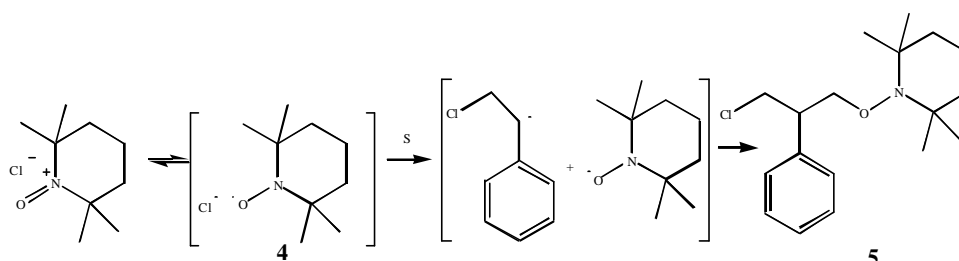
Hawker et al. [36] nutzten *tert*-Butoxyradikale, um aus Ethylbenzen durch eine Wasserstofftransferreaktion Kohlenstoffradikale zu bilden, die durch das

entsprechende N-Oxyl terminiert werden können (Schema 2-9). Die hierbei auftretende radikalische Zwischenstufe **3** konnte photochemisch unter sehr milden Bedingungen synthetisiert werden [37].



Schema 2-9: Synthese von Alkoxyaminen aus Ethylbenzol mit Di-tert-butylperoxid

Mit einer von Priddy [38] vorgestellten Synthese können mit Hilfe von Oxoaminiumsalzen funktionalisierte Alkoxyamine aus Styrol hergestellt werden (Schema 2-10). Das aus dem Oxoaminiumsalz entstehende Chlorradikal in **4** reagiert mit Styrol unter Bildung eines Kohlenstoffradikals, welches im Anschluss durch das N-Oxyl abgefangen wird. Das Alkoxyamin **5** konnte nach kurzer Reaktionszeit (60 min) mit einer Ausbeute von 44 % erhalten werden.

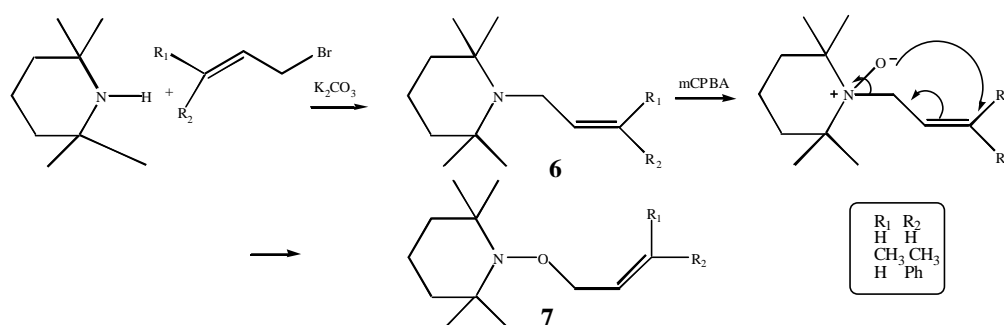


Schema 2-10: Synthese von funktionalisierten Alkoxyaminen aus Styrol und Oxoaminiumsalzen

Neben Synthesen, die auf der Bildung von Kohlenstoffradikalen basieren, welche im Anschluss durch N-Oxyle abgefangen werden, wurden eine Vielzahl von interessanten und effektiveren Reaktionswegen entwickelt, die nicht über radikalische Zwischenstufen verlaufen.

Nach Catala et al. [41] kann aus Hydroxylamin durch Abstraktion eines Protons durch Natriumhydrid ein Anion erzeugt werden, welches in der Lage ist, in einer nukleophilen Substitution mit Alkylhalogeniden zum gewünschten Alkoxyamin zu reagieren. Durch Verwendung von Di- oder Trialkylhalogeniden sind somit mehrfach funktionalisierte Alkoxyamine zugänglich. Alternativ lassen sich Alkoxyamine auch

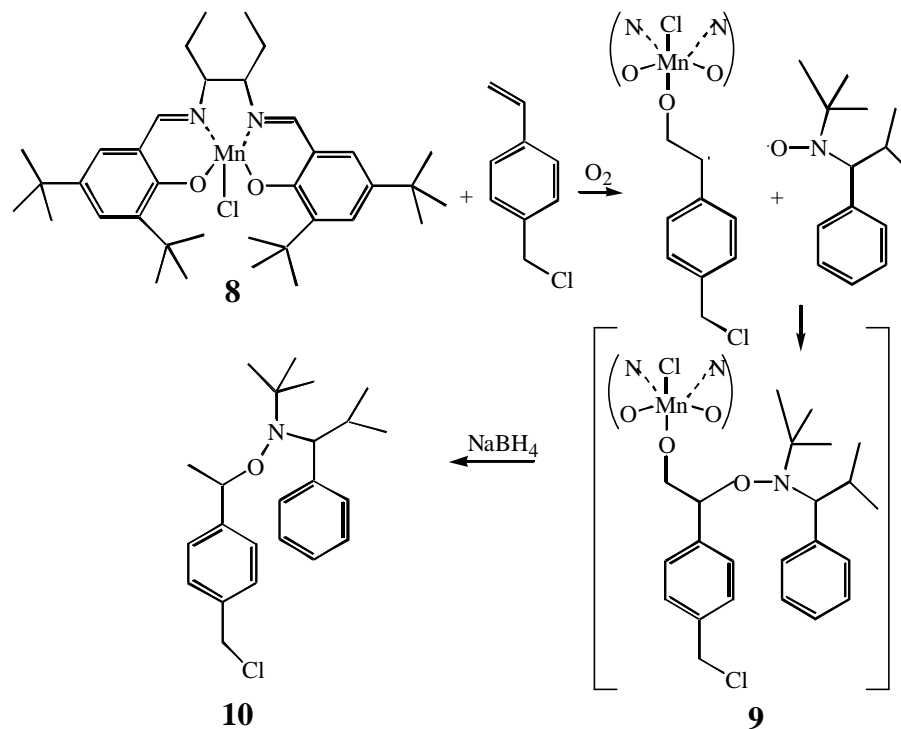
über eine Meisenheimer-Umlagerung erhalten (Schema 2-11) [43].



Schema 2-11: Synthese von Alkoxyaminen über eine Meisenheimer-Umlagerung

Hierzu wird in einem ersten Reaktionsschritt ein N-Allyl substituiertes 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin **6** hergestellt und nachfolgend mit mCPBA oxidiert. Eine anschließende Meisenheimer-Umlagerung führt zum gewünschten Alkoxyamin **7** mit Ausbeuten zwischen 40-70 %. Die synthetisierten allylischen Alkoxyamine lassen sich ebenso effizient als Initiator in Styrolpolymerisationen einsetzen wie konventionelle Alkoxyamine mit α -Methylbenzylgruppen.

Eine wichtige Synthese zur Herstellung von Alkoxyaminen erschließt sich durch den Einsatz des normalerweise zur enantioselektiven Epoxidierung verwendeten Jacobsen-Katalysators **8** [44]. Dieser Katalysator ermöglicht die Addition von N-Oxylen an olefinische Doppelbindungen und eröffnet somit einen leichten Weg zur Synthese von funktionalisierten Alkoxyaminen. Im Vergleich zu anderen Methoden werden einerseits nur äquimolare Mengen an Alkenen und Nitroxiden benötigt und andererseits nur wenige Nebenprodukte gebildet (Schema 2-12). Der genaue Mechanismus dieser Reaktion wird kontrovers diskutiert, jedoch wird davon ausgegangen, dass sich in einer direkten Reaktion des Olefins mit dem Mangan-Zentrum ein intermediäres Zwischenprodukt **9** bildet, welches mit Natriumborhydrid zum entsprechenden Alkoxyamin **10** reduziert werden kann. Dao et al. [44] gelang durch die Verwendung von funktionalisierten Styrolen die Synthese einer Vielzahl von funktionalisierten Alkoxyaminen unter milden Bedingungen in Ausbeuten von 50-70 %.



Schema 2-12: Herstellung von Alkoxyaminen mit dem Jacobsen-Katalysator[44]

2.1.4 Methode zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante von Disproportionierungsreaktionen zwischen N-Oxylen und Methacrylaten

Untersuchungen von C. Burguiere et al. [26] zur TEMPO-kontrollierten radikalischen Polymerisation von Butylmethacrylat ergaben, dass die Polymerisationen nach einer kurzen Zeit zum Erliegen kommen. Der Grund besteht in einer Disproportionierungsreaktion zwischen freiem TEMPO und den wachsenden Radikalkettenenden, bei denen sich ω -ungesättigte Polymerketten und Hydroxylamin-Derivate bilden (vgl. Schema 2-5). Es wurde gefunden, dass sich die Anzahl der angelagerten Methacrylateinheiten umgekehrt proportional zur verwendeten Menge an zusätzlich zur Polymerisation eingesetztem N-Oxyl verhält. Diese Abhängigkeit kann genutzt werden, um die Geschwindigkeitskonstante dieser Disproportionierungsreaktion zu ermitteln. Der Polymerisationsgrad N_{BuMA} der entstandenen Produkte ergibt sich aus der Menge an verbrauchtem Monomer, geteilt durch die Anzahl von gestarteten Polymerketten $[PSt-T]_0$.

$$N_{BMA} = \frac{[M]_0 - [M]_f}{[PSt - T]_0} \quad (2-10)$$

mit: $[M]_0$ = Anfangskonzentration an Monomer

$[M]_f$ = Endkonzentration an Monomer

$[PSt-T]_0$ = Anfangskonzentration an Alkoxyamin

Um eine genau definierte Anzahl an gestarteten Polymerketten zu erreichen, bietet sich die Verwendung von Alkoxyaminen an. Die Menge an verbrauchtem Monomer errechnet sich nach Gleichung 2-11.

$$[M] = k_p [M]_0 \int [P^\bullet] dt \quad (2-11)$$

mit: k_p = Geschwindigkeitskonstante für die Polymerisation

$[P^\bullet]$ = Polymerradikalkettenkonzentration

Wenn davon ausgegangen wird, dass nach einer ausreichenden Polymerisationszeit alle jemals gestarteten Polymerketten diese Disproportionierungsreaktion eingegangen sind, so kann die Menge an „toten“ Polymerketten P^\ominus nach Gleichung 2-12 berechnet werden.

$$\frac{d[P^\ominus]}{dt} = k_{dis} [P^\bullet] [T^\bullet]_0 \quad (2-12)$$

mit: $[T^\bullet]_0$ = Anfangskonzentration an N-Oxyl

Da die genaue Anzahl an gestarteten Polymerketten bekannt ist und alle Polymerketten in der Disproportionierungsreaktion umgewandelt werden, ergibt sich durch Einsetzen von Gleichung 2-13 und Gleichung 2-11 in Gleichung 2-10 letztlich Gleichung 2-14.

$$[P^\ominus]_f = k_{dis} [T^\bullet]_0 \int [P^\bullet] dt = [PSt - T]_0 \quad (2-13)$$

$$N_{BMA} = \frac{k_p [M]_0}{k_{dis} [T^\bullet]_0} \quad (2-14)$$

Wird der Polymerisationsgrad gegen die reziproke Anfangskonzentration an TEMPO aufgetragen, so zeigt sich ein linearer Zusammenhang. Zur Vereinfachung wird hier die Konzentration an TEMPO, die durch die Dissoziation des Alkoxyamines in die Reaktionsmischung eingebracht wird, vernachlässigt. Bei hohen zusätzlichen TEMPO-Konzentrationen ist das Dissoziationsgleichgewicht sehr weit auf der geschlossenen Seite und somit der Anteil an TEMPO aus dem Alkoxyamin sehr klein. Bei niedrigen TEMPO-Konzentrationen kann das N-Oxyl Einfluss auf den Polymerisationsverlauf haben. Bei bekanntem k_p kann aus der Steigung die Geschwindigkeitskonstante der Disproportionierungsreaktion ermittelt werden. Burguiere et al. [26] fand für das System Butylmethacrylat/ TEMPO $k_{dis} = 1,4 \cdot 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

2.2. Synthese von Blockcopolymeren aus Styrol und Butylacrylat

2.2.1 Grundlagen

Aufgrund ihres strukturellen Aufbaus ergeben sich für Blockcopolymere eine Vielzahl von Anwendungen [47].

Durch die Kupplung von thermodynamisch unmischbaren Polymerblöcken kann sowohl in der Schmelze als auch im festen Zustand eine Entmischung erreicht werden. Diese Entmischung ist jedoch unvollständig, weil die einzelnen Blöcke chemisch miteinander verbunden sind. Die Morphologie im thermischen Gleichgewicht wird durch den Raumbedarf der einzelnen Blöcke und durch die Forderung nach dichtester Packung bestimmt. Je nach Zusammensetzung treten hierbei lamellare, zylindrische oder kugelförmige Strukturen auf. Diese Art von Blockcopolymeren kann als Verträglichkeitsvermittler für Polymerblends aus nicht mischbaren Polymeren eingesetzt werden.

Blockcopolymere, die bei Verwendung von Lösungsmitteln unterschiedliche Lösungseigenschaften aufweisen, können als polymere Detergentien genutzt werden. Durch die unterschiedliche Aufweitung der Polymerknäule durch selektive Lösungsmittel hängt die Morphologie nicht mehr ausschließlich vom Blockverhältnis ab und die Reihenfolge, in der die einzelnen Morphologien auftreten, ändert sich.

Ein weiterer großer Anwendungsbereich umfasst die thermoplastischen Elastomere. Diese bestehen aus Dreiblock- oder Multiblockpolymeren, die aus harten (hohe T_g) und weichen (niedrige T_g) Blöcken aufgebaut sind (z.B. PS-*b*-PBuA-*b*-PS).

Grundlegend können Blockcopolymere in Blockcopolymerisationen, Blockpolymerisationen oder mit Hilfe von Blockkupplungen hergestellt werden.

Bei Blockcopolymerisationen werden beide Monomere gleichzeitig zugegeben, aber nacheinander polymerisiert (z.B. anionische Copolymerisation von Styrol mit Isopren).

In Blockpolymerisationen wird ausgehend von einem Initiator jeder Polymerblock einzeln aufgebaut. Dabei wird bei jedem Teilschritt bis zum vollständigen Monomerumsatz polymerisiert. Auf diese Art werden oft anionische Blockpolymerisationen durchgeführt. Hierbei ist aufgrund der unterschiedlichen Polarität der Kettenenden sehr wichtig, in welcher Reihenfolge die Blockcopolymere synthetisiert werden. Kationische Blockpolymerisationen sind nur durch Initiatorwechsel möglich. Auch die kontrollierte radikalische Blockcopolymerisation erfolgt im wesentlichen nach dieser Methode.

Bei Blockkupplungen werden die Blöcke separat hergestellt und in einem nachfolgenden Reaktionsschritt gekuppelt. Auf diese Weise können Produkte einer anionischen Polymerisation mit denen von kationischen Polymerisationen verknüpft werden. Auch die Reaktion von funktionellen Endgruppen bei Polykondensationen sind möglich. Durch Verwendung von Polymeren, die 2 endständige aktive Zentren aufweisen, können Multiblockcopolymere erhalten werden, die auch durch Copolykondensation zugänglich sind.

2.2.2 Herstellung von Blockcopolymeren aus Styrol und Butylacrylat durch kontrollierte radikalische Polymerisation

Grundlagen zum Polymerisationsverhalten von Styrol und Butylacrylat

Die Copolymerzusammensetzung des Systems S/ BuA lässt sich gut mit dem Terminalmodell nach Mayo-Lewis beschreiben. Tabelle 2-3 stellt eine Auswahl der in der Literatur beschriebenen Copolymerisationsparameter dar.

Tabelle 2-3: Übersicht der Copolymerisationsparameter für S und BuA

r_S	r_{BuA}	Reaktionsbedingungen	Quelle
0,865	0,189	50 °C, AIBN, Substanz	111
0,698±0,033	0,164±0,017	50 °C, AIBN, Benzol	114
1,05	0,47	125 °C, BPO, Suspension*	112

* bei hohen Umsätzen bestimmt

Aus den Copolymerisationsparametern kann entnommen werden, dass die Copolymere statistisch aufgebaut werden. Das Copolymerisationsdiagramm (Abbildung 2-1) macht deutlich, dass in einem Zusammensetzungsbereich bis 60 mol% Styrol dieses vermehrt in das Copolymer eingebaut wird. Erst ab hohen Styrolgehalten lassen sich Copolymere mit azeotroper Zusammensetzung erhalten.

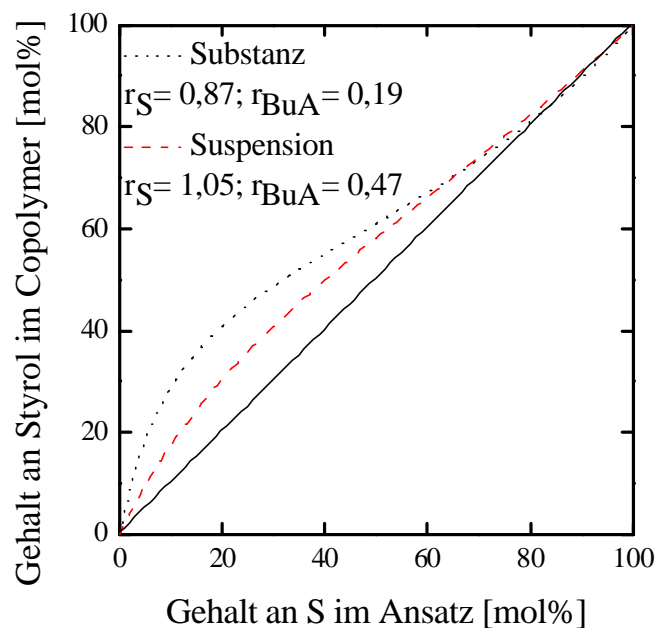


Abb.: 2-1 Copolymerisationsdiagramm für S und BuA nach Quelle [111], [112]

Für die Copolymerisation von Styrol mit Butylacrylat konnte für Butylacrylat ein Q-Wert von 0,38 und ein e-Wert von 0,85 ermittelt werden [116]. Dies weist für Butylacrylat auf eine im Vergleich zu Styrol ($Q = 1$; $e = -0,800$) geringere Resonanzstabilisierung sowie auf einen elektrophileren Charakter hin.

Zur Beschreibung der Polymerisationsgeschwindigkeitskonstante in Abhängigkeit von der Zusammensetzung nach dem Penultimate-Modell nutzten Madruga et al. [111] unter der Annahme, dass die Geschwindigkeitskonstanten der gekreuzten Terminierung durch den Faktor $F = 1$ ausgedrückt werden können, folgende Gleichung:

$$w = \frac{\bar{k}_p}{\bar{k}_t^{1/2}} = \frac{r_i f_i^2 + 2 f_i f_j + r_j f_j^2}{\left(\frac{r_i f_i}{\bar{w}_i}\right) + \left(\frac{r_j f_j}{\bar{w}_j}\right)} \quad (2-15)$$

$$\text{mit } \bar{w}_i = \frac{w_i(r_i f_i + f_j)}{r_i f_i + s_i^{-1} f_j} \quad (i \neq j) \quad (2-16)$$

$$w_i = k_{iii} / k_{ii}^{1/2} \quad (i = 1, 2) \quad r_i = k_{ii} / k_{ij} = k_{jii} / k_{jij} \quad (i \neq j) \quad s_i = k_{jii} / k_{iii}$$

- k_p, k_t : Geschwindigkeitskonstanten für Wachstum und Terminierung
 $i; j$: Monomereinheiten i, j
 f_i : Molanteil der Komponente i im Ansatz
 r_i : Copolymerisationsparameter, Komponente i

Für den Fall, dass die Penultimate-Einheit nur die Polymerisationsgeschwindigkeit nicht aber die Zusammensetzung beeinflusst (r_i und w_i sind bekannt), können mit Hilfe eines IPUE Modells (implizit penultimate unit effect) drei Betrachtungsweisen aufgestellt, berechnet und mit den experimentell ermittelten Werten für w verglichen werden.

Fall 1: $s_1 = s_2 = (r_1 = r_2)^{1/2}$ Stabilisierungsenergie-Modell [115]

Fall 2: $s_1 = (r_1 = r_2) / s_2$ Stabilisierungsenergie-Modell

Fall 3: alle Konstanten sind unterschiedlich ohne Zusammenhang Entropie-Modell [42]

Fall 1 und 2 lag das von Fukuda et al. [115] vorgeschlagene Stabilisierungsenergie-Modell zu Grunde, welches besagt, dass die vorletzte Einheit nur die Stabilität des zu reagierenden Radikals beeinflusst, jedoch keine Wechselwirkungen mit dem Monomer eingeht ($r_1 r_2 = s_1 s_2$).

Die beste Übereinstimmung wurde jedoch für Fall 3 mit $s_1 = 1,153$ und $s_2 = 0,009$ gefunden. Als Erklärung für diese Werte dient das von Heuts et al. [42] eingeführte Entropie-Modell, in welchem die Substituenten der vorletzten Einheit sehr starken

Einfluss auf die Beweglichkeit des Polymerradikals im Übergangszustand besitzen und somit direkt den Frequenzfaktor der Arrhenius-Gleichung für den Wachstumsschritt beeinflussen. Unterscheiden sich die Monomere nicht so stark in der Größe, so hat die Penultimate-Einheit auch nach diesem Modell nur Einfluss auf die Polymerisationsgeschwindigkeit.

N-Oxyl-kontrollierte radikalische Blockpolymerisationen mit Styrol und Butylacrylat

Mit zunehmender Entwicklung der N-Oxyl kontrollierten radikalischen Polymerisationen wurden in den letzten Jahren zahlreiche Synthesen von Blockcopolymeren aus Styrol und Butylacrylat durchgeführt. Eine Auswahl von Molmassen und Polydispersitäten der in diesem Abschnitt diskutierten Experimente sind am Ende des Abschnittes in Tabelle 2-4 aufgeführt.

1996 gelang Listigovers et al. [24] erstmals durch die Verwendung von 4-Oxo-TEMPO die Herstellung eines PS-*b*-PBuA Diblockcopolymeren, welches durch nochmaligen Einsatz als Makroinitiator zu einem PS-*b*-PBuA-*b*-PBuA Triblockcopolymer verlängert werden konnte. Jedoch waren die Molmassen der Blockcopolymeren relativ klein und die Polydispersitäten hoch. Der Grund dafür ist einerseits in irreversiblen Abbruchreaktionen zu sehen, die eine Anreicherung von freien TEMPO-Radikalen zur Folge haben, da die irreversibel abgefangenen Ketten aufgrund der reduzierten thermischen Selbstinitiierung des Butylacrylates nicht ausreichend nachgeliefert werden können. Andererseits treten vermehrt Wasserstofftransferreaktionen auf, die zu endständigen ungesättigten Polymerketten und Hydroxylamin führen. Diese Probleme können teilweise durch die Verwendung von langsam zerfallenden Initiatoren wie DCP sowie durch den Zusatz von Styrol zur Synthese eines PS-*b*-P(S-*co*-BuA) Copolymeren umgangen werden. Durch diese Methode konnte von Taube [6] ausgehend von einem TEMPO terminierten PS-Makroinitiator PS-*b*-P(S-*co*-BuA) Blockcopolymeren bis zu hohen Umsätzen (> 80 %) sowie einem Anteil von bis zu 20 mol % BuA in Suspension kontrolliert polymerisiert werden. Eine Erhöhung des Butylacrylatanteils führt zu einem kontinuierlichen Verlust der Polymerisationskontrolle.

Durch die Nutzung von Miniemulsionen synthetisierten Keoskherian et al. [48] PS-*b*-PBuA Blockcopolymeren mit niedrigen Polydispersitäten sowie Umsätzen bis 99,5 % in

Anwesenheit von TEMPO. Der Vorteil dieser Miniemulsionen besteht in einer vergleichsweise geringen N-Oxyl Konzentration in den jeweiligen Partikeln und einer damit verbundenen geringeren Anreicherung an freiem N-Oxyl. Zur Reaktionsführung erwies es sich als günstig, die Polymerisation mit Oligomeren PS-TEMPO-Addukten zu starten. Cunningham et al. [49] untersuchten den Einfluss der Wasserlöslichkeit von N-Oxylen auf die Molmassen und die Polydispersitäten der Polymere. Es wurde gefunden, dass bei Verwendung von OH-TEMPO (62 % wasserlöslich) anstelle von TEMPO (4 % wasserlöslich) deutlich höhere Molmassen sowie Umsätze erreicht werden können, was jedoch mit einem deutlichen Verlust der Reaktionskontrolle verbunden ist. Bedingt durch die hohe Wasserlöslichkeit des OH-TEMPO und der damit verbundenen zu geringen Konzentration an N-Oxyl in den einzelnen Partikeln, konnte PBuA Homopolymer detektiert werden.

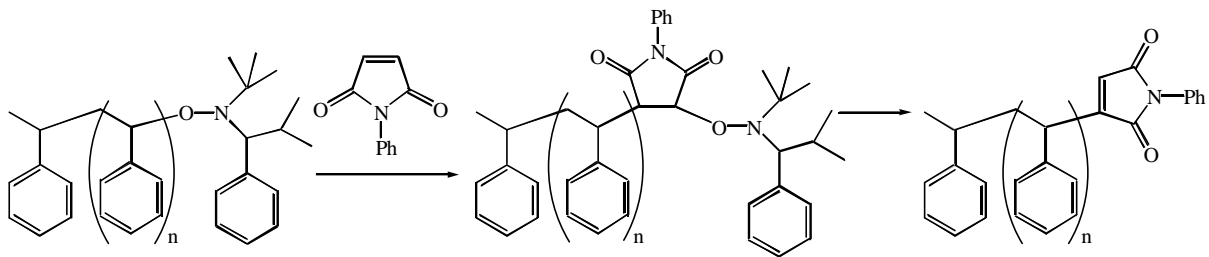
Mit der Entwicklung neuer N-Oxyle gelangen Moad et al. [60] die Synthese von PS-*b*-PBuA Blockcopolymeren mit Imidazolidinon N-Oxylen.

Hawker et al. [58, 59] polymerisierten in Anwesenheit von TIPNO Blockcopolymeren aus Styrol, Butylacrylat und Isopren. Ausgehend von PBuA-Makroinitiatoren, die in Styrolsubstanzpolymerisationen in Anwesenheit von Acetanhydrid zur Polymerisationsbeschleunigung eingesetzt wurden, ließen sich definierte Diblockcopolymeren bis zu hohen Umsätzen (> 90 %) und geringen Polydispersitäten erhalten. Im Gegensatz dazu führte die Kettenverlängerung von PS-Makroinitiatoren mit Butylacrylat zu einem hohen Anteil an Styrolhomopolymer [59].

Um ein N-Oxyl terminiertes Polymer als Makroinitiator einzusetzen, sollte der Anteil noch N-Oxyl terminierter Ketten sehr hoch sein. Mit Hilfe des Chromophores Pyren, welches einerseits mit einem Initiatorfragment und andererseits mit TIPNO verbunden war, konnten Hawker et al. [50] die Effizienz von TIPNO-Alkoxyaminen in Styrol- und *tert*-Butylacrylatpolymerisationen bei einer Temperatur von 120 °C untersuchen. Es wurde gefunden, dass sowohl für Polystyrol als auch für Polybutylacrylat bei hohen Umsätzen (ca. 90 %) ungefähr 95 % aller Polymerketten ein Initiatorfragment tragen. TIPNO terminiert sind im Fall der Polystyrolpolymerisation noch 90 % aller Polymerketten sowie bei Verwendung von Polybutylacrylat über 92 % der Kettenenden. Dieser hohe Anteil noch reversibel terminierter Polymerketten ist deutlich größer als die von Priddy et al. [74] ermittelten Werte für TEMPO

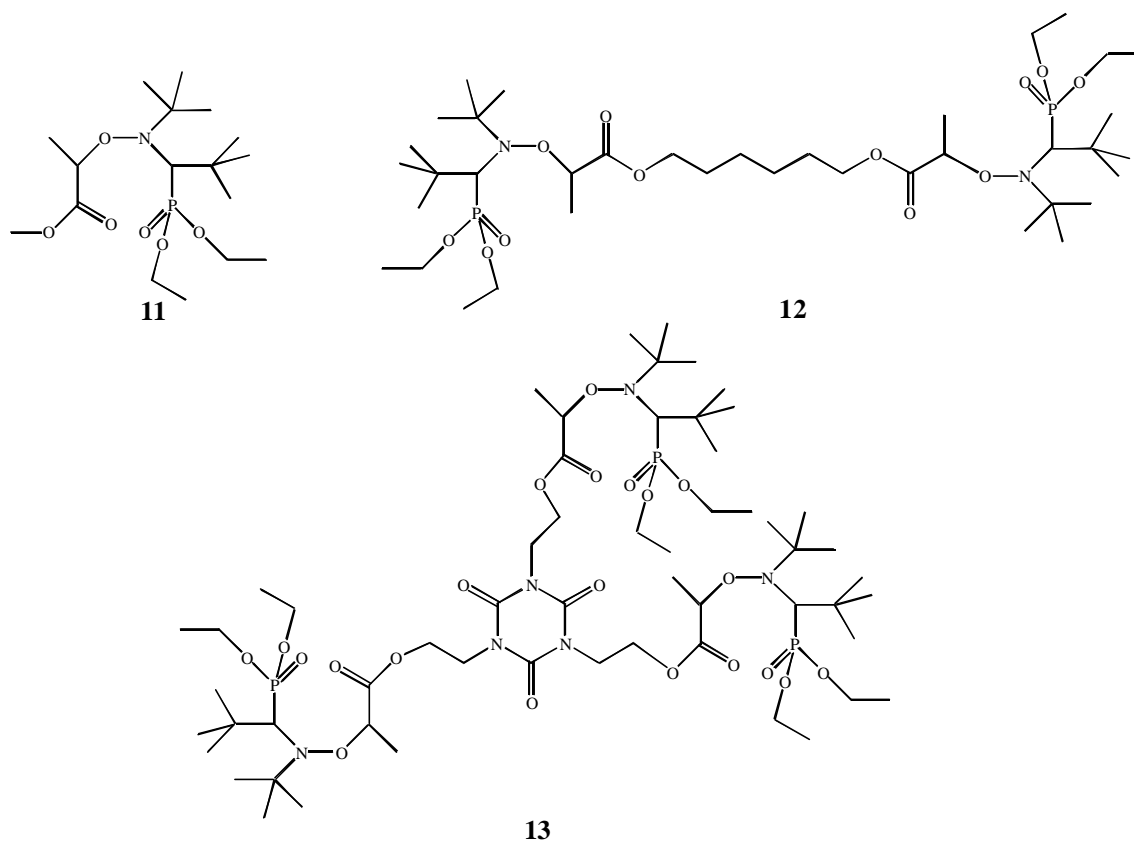
kontrollierte Styrolpolymerisationen. Es wurde festgestellt, dass bei sehr hohen Polymerisationstemperaturen von 140 °C bereits bei relativ niedrigen Molmassen ($M_n < 10000$ g/mol) nur noch 80% der Ketten TEMPO terminiert sind.

Den hohem Anteil TIPNO terminierter Polymerketten nutzen Hawker et al. [103] zur Synthese von endfunktionalisierten Polymeren. Dabei wurden TIPNO terminierte Polystyrolketten mit N-Phenyl-Maleimid umgesetzt. Durch die Ausnutzung der Eigenschaft von Maleimiden, keine Homopolymerisationen einzugehen, gelang es, nur eine einzige Monomereinheit anzulagern (Schema 2-13). Nach einer Reaktionszeit von 8 h bei einer Temperatur von 125°C wurden mit Maleimid funktionalisierte Polystyrolketten in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten.



Schema 2-13: Funktionalisierung TIPNO terminierter Polystyrolketten mit N-Phenylmaleimid

Alternativ konnte auch SG 1 erfolgreich zur Synthese von Di-, Tri- und Sternblockcopolymeren aus Styrol und Butylacrylat eingesetzt werden. Zunächst wurden einfach- **11**, zweifach- **12** sowie dreifach- funktionalisierte Alkoxyamine **13** synthetisiert und anschließend in Polymerisationen mit Styrol und Butylacrylat eingesetzt [55, 56, 57] (Schema 2-14). Für die Synthese von Triblockcopolymeren ist es wichtig, die Monomere in einer präzisen Reihenfolge zu polymerisieren. Beim sequentiellen Aufbau eines PS-*b*-PBuA-*b*-PS Blockcopolymeren sind aufgrund der hohen Polymerisationsgeschwindigkeit von Butylacrylat nicht alle N-Oxyl terminierten Polystyrolketten schnell genug in der Lage, die Polymerisation von Butylacrylat zu initiieren. Abhilfe kann hier die Zugabe von bis zu 5 mol % Styrol schaffen, welches die Polymerisationsgeschwindigkeit senkt und damit den Polystyrolmakroinitiatoren mehr Zeit verschafft, die Butylacrylatpolymerisation zu initiieren.



Schema 2-14: einfach-, zweifach- und dreifach-funktionalisierte Alkoxyamine nach Gnanou et al. [55,56,57]

Definierte Sternblockcopolymere, bestehend aus einem weichen Butylacrylatkern und einer harten Polystyrolschale, konnten durch den Einsatz des dreifachen Initiators **13** bis zu einem Umsatz von 20 mol% Styrol erhalten werden. Mit zunehmender Länge der Polystyrolketten kommt es vermutlich durch die Unverträglichkeit der beiden Polymerblöcke zu einer Entmischung, die zu einer Mikrodomänenbildung führt und somit Stern-Stern Kupplungen begünstigt.

Tabelle 2-4: N-Oxyl kontrolliert polymerisierte Blockcopolymere aus Styrol und Butylacrylat

Blockcopolymer	N-Oxyl	Block 1		Block 2		Quelle
		M _n [g/mol]	PD	M _n [g/mol]	PD	
PS- <i>b</i> -PBuA	O-TEMPO	1500	1,14	9700	1,67	24
(PS- <i>b</i> -PBuA)- <i>b</i> -PBuA	O-TEMPO	9700	1,67	17400	1,48	24
PS- <i>b</i> -P(S- <i>co</i> -BuA)	TEMPO	19000	1,12	62900	1,48	73
PS- <i>b</i> -PBuA	TEMPO	18700	1,15	34600	1,18	48
PS- <i>b</i> -PBuA	TEMPO	16400	1,16	19700	1,13	49
PS- <i>b</i> -PBuA	OH-TEMPO	29900	1,27	61900	1,59	49
PS- <i>b</i> -PBuA	Imidazolidinon	8800	1,09	21500	1,29	60
PBuA- <i>b</i> -PS	TIPNO	21000- 76000	1,06- 1,1	12500- 205000	1,06- 1,32	59
PS- <i>b</i> -PBuA- <i>b</i> -PS*	SG 1	51000- 72000	1,23- 1,43	59700- 147000	1,36- 1,47	55, 57
PBuA- <i>b</i> -PS**	SG 1	15600- 41000	1,1	27600- 113000	1,18- 1,47	55, 56

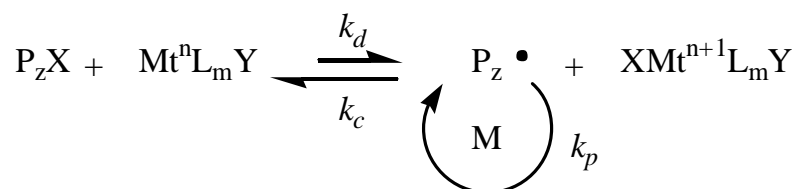
* initiiert mit einem Dialkoxyamin

** dreifach-Sternpolymer, initiiert mit einem Trialkoxyamin

Synthese von Blockcopolymeren aus Styrol und Butylacrylat mit ATRP

Durch Atom Transfer Radikal Polymerisation (ATRP) sind definierte Blockcopolymere vom Typ AB, ABA sowie ABCBA aus Methacrylaten, Acrylaten, Styrol und 4-Vinylpyridin zugänglich [62-69, 76].

Ausgehend von einem Alkylhalogenid P_zX erfolgt die Initiierung durch Abstraktion des Halogenatoms mittels eines komplexierten Metalles MtⁿL_mY, welches dabei von einer niedrigen in eine höhere Oxidationsstufe überführt wird (Schema 2-15) [70].



Schema 2-15: Mechanismus des Gleichgewichtes bei der ATRP nach Matyjaszewski [70]

Anfänglich verwendeten Matyjaszewski et al. [77] das System CuBr/dNbpy (4,4'-Di(5-nonyl)-2,2'-bipyridin) in Benzen zur Homopolymerisation von Butylacrylat. Durch den Einsatz von Ethylencarbonat anstelle von Benzen ließ sich die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit erheblich verbessern.

Jedoch setzte sich aufgrund des Vorteils, dass N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin (PMEDTA) kommerziell erhältlich ist und mit diesem Liganden hohe Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten bei niedrigen Temperaturen erreicht werden können, das Katalysatorsystem CuBr/ PMEDTA durch [75].

Um trotz der hohen Polymerisationsgeschwindigkeit von Butylacrylat eine gute Polymerisationskontrolle zu gewährleisten, sollten 5 mol% CuBr₂ als Deaktivator zugegeben werden.

Eine effektive Blockausbeute sowie niedrige Polydispersitäten lassen sich durch eine sorgfältige Wahl der Reaktionsbedingungen erhalten. So sollte ein Makroinitiator eingesetzt werden, der reaktiv genug ist, die Polymerisation des zweiten Polymerblockes mit einer hohen Effizienz zu starten ($K_{Makroinitiator} > K_{2.Block}$). Dieses Problem kann auch durch die von Matyjaszewski et al. [72] vorgestellte Halogen-Austausch-Technik überwunden werden. Hierbei wird ein gemischtes Halogen System verwendet (z.B. ein bromhaltiger Initiator und ein Cu(I)Cl Katalysator).

Durch die unterschiedlichen Löslichkeiten des Katalysatorsystems in den verschiedenen Monomeren ist es bei der Blockcopolymersynthese ebenfalls wichtig, in einem homogenen Polymerisationssystem zu arbeiten. Zur Homogenisierung können entweder andere Liganden verwendet oder ein Lösungsmittel zugesetzt werden [76].

Ausgehend von einfach-, zweifach-, oder dreifach-funktionalisierten Initiatoren konnten von Matyjaszewski et al. [87, 75] zahlreiche Blockcopolymere aus *tert*-Butylacrylat und Styrol synthetisiert werden (Tabelle 2-5).

Die selektive saure Verseifung der Estergruppen von *P-tert*-BuA führt zu amphiphilen Blockcopolymeren [79], die im wässrigen Medium durch Selbstorganisation zylindrische Nanostrukturen aufbauen. Diese können durch den Einsatz von Diamin-Vernetzern stabilisiert werden.

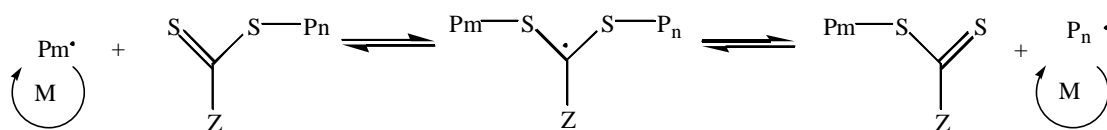
Tabelle 2-5: Blockcopolymerer aus *tert*-Butylacrylat und Styrol mit CuBr/PMEDTA als Katalysatorsystem [87]

Typ	Block 1		Block 2	
	Mn [g/mol]	PD	Mn [g/mol]	PD
PS- <i>b</i> -P ^t BuA				
einfacher Initiator	1000-2000	1,1-1,2	2700-17000	1,1-1,3
zweifacher Initiator	1500-2200	1,2	9500-19000	1,1-1,3
dreifacher Initiator	1900-2700	1,1	4200-18500	1,1-1,3
P ^t BuA- <i>b</i> -PS				
Zweifacher Initiator	6300-14700	1,1-1,2	2400-5700	1,1-1,2

Charleux et al. [80] nutzen die Kombination von ATRP und N-Oxyl kontrollierter Polymerisation mit SG 1 zur Synthese von PS-*b*-P^tBuA Blockcopolymeren mit kurzen Polystyrolblöcken ($M_n = 1000-3000$ g/mol) und längeren *tert*-Butylacrylatblöcken ($M_n = 1600-34000$ g/mol). Durch eine anschließende Verseifung wurden ebenfalls amphiphile Blockcopolymerer erhalten, die in Emulsionspolymerisationen von Styrol erfolgreich als Phasenvermittler eingesetzt wurden.

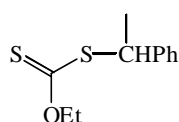
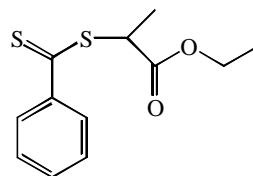
Synthese von Blockcopolymeren aus Styrol und Butylacrylat mit RAFT

Auch durch Nutzung des „reversible addition – fragmentation chain transfer“ (RAFT) Mechanismus können Blockcopolymerer hergestellt werden. Hierbei addieren sich die durch konventionelle Initiatoren oder durch thermische Selbstinitiiierung gestarteten Radikale $P_n \cdot$ an eine C=S Doppelbindung und setzen neue Radikale frei. Diese reagieren nach Monomeranlagerung wieder mit dem Transferreagenz (Schema 2-16) [78]. Als Transferreagenzien können Dithioester, Trithiocarbonate oder Dithiocarbamate eingesetzt werden [90].



Schema 2-16: Mechanismus des Gleichgewichtes bei der RAFT Polymerisation [78]

Monteiro et al. [88,89] konnten mit Hilfe von MADIX **14** als Transferreagenz (Schema 2-17) Kern-Schale-Strukturen in Emulsionspolymerisationen erzeugen. Ausgehend von einem mit MADIX terminierten Polystyrol ($M_n = 33000$ g/mol; $PD = 2$) als Kern wurden PS-*co*-P(BuA-*co*-Acetoacetoxyethylmethacrylat), PS-*b*-PAcetoacetoxyethylmethacrylat-*b*-PBuA und PS-*b*-PBuA-*b*-PAcetoacetoxyethylmethacrylat ($M_n = 50000$ - 51000 g/mol) Blockcopolymeren hergestellt. Weiterhin ließen sich auf diesem Weg PBuA-*b*-PS Blockcopolymeren synthetisieren. Hierbei wurde PBuA-Makroinitiatoren ($M_n = 50000 - 160000$ g/mol; $PD = 1,9$ - $1,6$) in Styrolemulsionspolymerisationen eingesetzt. Im Gegensatz zur diskontinuierlichen Betriebsweise, in denen Blockausbeuten von lediglich 70 % erreicht wurden, konnten unter kontinuierlicher Zudosierung, 90 % der eingesetzten PBuA-Ketten mit Styrol polymerisiert werden [89].

**14****15**

Schema 2-17: RAFT-Reagenzien zur Synthese von Blockcopolymeren [89,90]

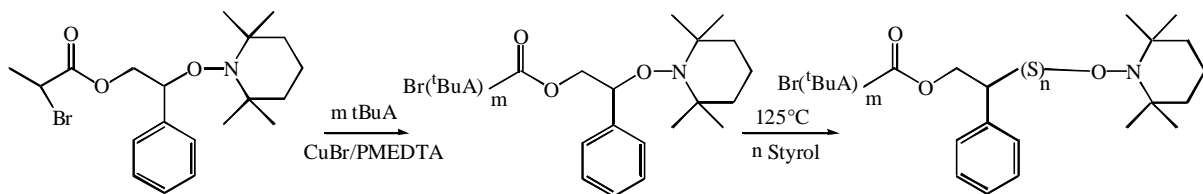
Untersuchungen von unterschiedlichen Raftreagenzien mit verschiedenen Abgangsgruppen von Patten et al. [90] zeigen, dass für eine gute Polymerisationskontrolle der Austausch zwischen dem angelagerten Radikal und der Abgangsgruppe schnell im Vergleich zum Wachstum sein muss, damit die Abgangsgruppe auch einen Kettenstart initiieren kann. Dabei wurde **15** (Schema 2-17) als RAFT Reagenz in der Polymerisation von Styrol ($M_n = 15300$ g/mol, $PD = 1,04$) und Butylacrylat ($M_n = 17600$ g/mol; $PD = 1,2$) genutzt und gefunden, dass eine gute Polymerisationskontrolle gewährleistet ist.

Ferner wurde RAFT erfolgreich in Miniemulsionspolymerisationen von Styrol und Butylacrylat zu PS-*b*-PBuA Blockcopolymeren eingesetzt [81,82].

Kombinierte und alternative Techniken zur Synthese von Blockcopolymeren aus Styrol und Butylacrylat

Durch degenerative Iodtransferreaktionen mit $C_6F_{13}I$ als Transferreagenz in Miniemulsionen gelangen Charleux et al. [91] die Herstellung von PS-*b*-PBuA ($M_n = 6500-18000$ g/ mol; PD 1,65-> 3) und PS-*b*-P(S-*co*-BuA) Blockcopolymeren, jedoch mit schlechten Polydispersitäten.

Hizal et al. [92] kombinierten ATRP und N-Oxyl kontrollierte Polymerisation zur Synthese von PS-*b*-^tBuA Blockcopolymeren durch Verwendung von bifunktionellen Initiatoren. Im ersten Schritt wurden in Anwesenheit eines CuBr/ PMEDTA Katalysatorsystems ein TEMPO terminierter ^tBuA-Makroinitiator ($M_n = 13900$ g/ mol); PD = 1,32) erzeugt, welcher dann in einer Styrolpolymerisation zu P^tBuA-*b*-PS ($M_n = 30700$ g/ mol; PD = 1,52) umgesetzt wurde.



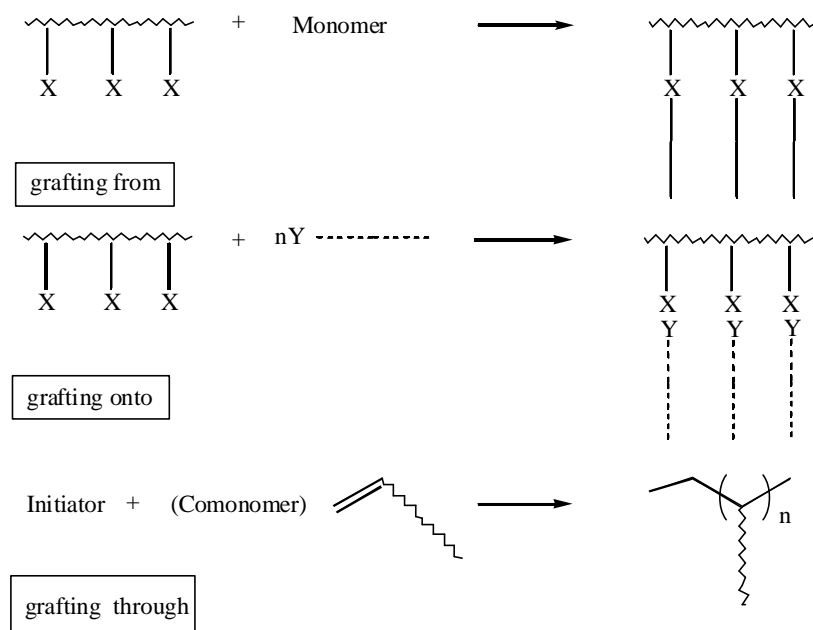
Schema 2-18: Synthese von P^tBuA-*b*-PS Copolymeren mit einem difunktionellen Initiator mit Hilfe von ATRP und N-Oxyl kontrollierter radikalischer Polymerisation [92]

2.3 Herstellung von Kammpolymeren aus Styrol und Butylacrylat

2.3.1 Grundlagen

Kammpolymere zeigen im wesentlichen ähnliche Eigenschaften wie Blockcopolymere und können somit auch als thermoplastische Elastomere, Verträglichkeitsvermittler oder als polymere Detergentien eingesetzt werden. Darüber hinaus wird die bei der Verarbeitung so wichtige Schmelzviskosität aufgrund der besonderen Strukturen herabgesetzt [83]. Nach der Theorie von Erukhimovich [84] sollten Kammpolymere eine bessere Mikrophasenseparation als Triblockcopolymere zeigen.

Kammpolymere können prinzipiell durch drei verschiedene Techniken erhalten werden (Schema 2-19) [85]. Beim Pfropfen von einer Polymerkette („grafting from“) werden ausgehend von einem Polymerrückgrat, welches polymerisationsinitiierende Gruppen trägt, Seitenketten von diesem Rückgrat polymerisiert. Beim Pfropfen auf eine Polymerkette („grafting onto“) werden Polymerseitenketten, die eine Endfunktionalität aufweisen, mit Hilfe einer Kupplungsreaktion mit aktiven Zentren im Rückgrat verbunden. Die dritte Methode umfasst zunächst die Herstellung von Polymeren, die polymerisierbare Endgruppen besitzen (Makromonomere), welche anschließend zu einem Kammpolymer sowohl homo- als auch copolymerisiert werden können („grafting through“). Ein generelles Problem bei der Synthese von Kammpolymeren stellen die sterischen Hinderungen dar, die die Effizienz der Pfropfreaktionen entscheidend beeinflussen.



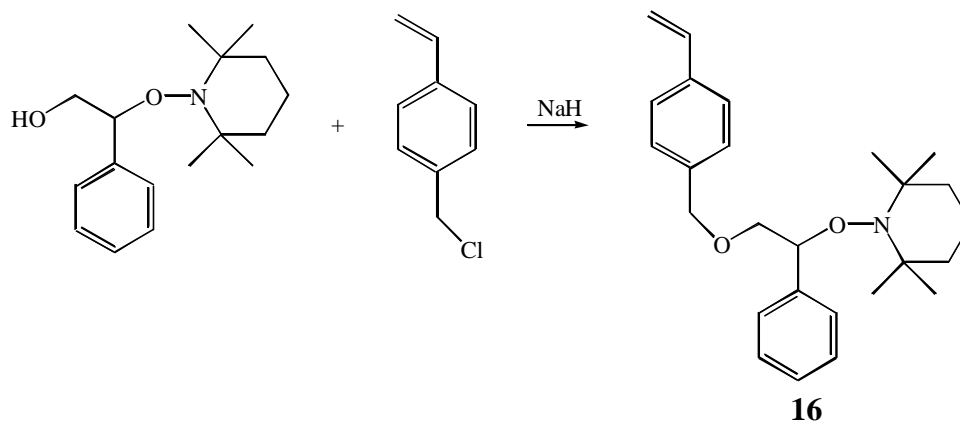
Schema 2-19: Grundverfahren zur Synthese von Kammpolymeren [85]

2.3.2 Synthese von Kammpolymeren aus Styrol und Butylacrylat durch kontrollierte radikalische Polymerisation

„Grafting from“-Technik

Um Kammpolymere durch kontrollierte radikalische Polymerisationsmethoden zu erhalten, wird sehr häufig die „grafting from“ Technik verwendet. Hierbei bietet die N-Oxyl kontrollierte radikalische Polymerisation den Vorteil, dass freie Radikale durch N-Oxyle reversibel terminiert werden können und sich somit eine Möglichkeit ergibt, diese Radikale in einem „geschützten“ Zustand in Polymerhauptketten einzuführen. Durch eine nachfolgende Temperaturerhöhung in Anwesenheit von Monomeren können somit Seitenketten kontrolliert polymerisiert werden.

So synthetisierten Hawker et al. [103] auf diesem Weg Kammpolymere, indem das Chlor in p-Chlormethylstyrol mittels einer Substitutionsreaktion durch Hydroxy-terminierte Alkoxyamine ersetzt wurde (Schema 2-20). Eine nachfolgende Copolymerisation des Produktes **16** mit Styrol führt zu Polymerhauptketten ($M_n = 12000$ g/mol; PD = 1,8; Verhältnis Styrol:**16** = 19:1), die nachfolgend als Makroinitiatoren in Styrolpolymerisationen zu Kammpolymeren ($M_n = 86000$ g/mol; PD = 2,01) umgesetzt werden können.

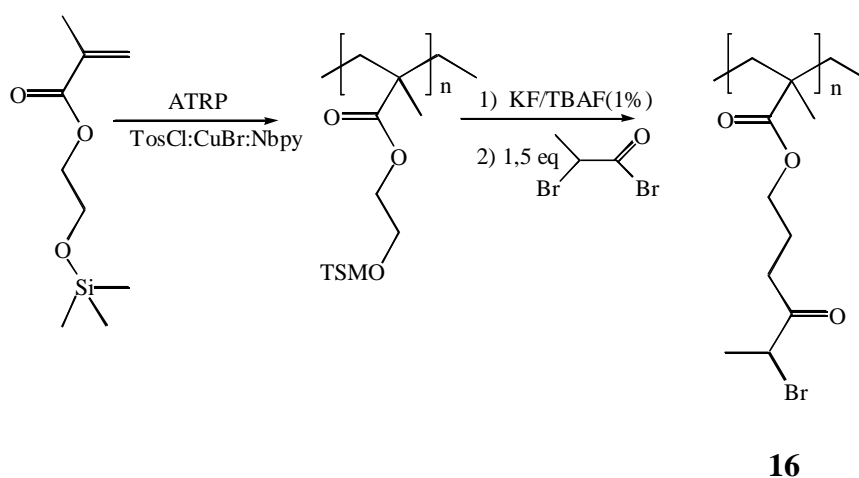


Schema 2-20: Synthese von vinylischen Alkoxyaminen als Comonomer zur Synthese von Polymerhauptketten für Kammpolymere

Durch die relativ leichte Synthese von Polymerhauptketten, welche Halogenatome tragen, erweist sich die ATRP ebenfalls als eine effiziente Methode zur Synthese von

Kammpolymeren.

Matyjaszewski et al. [93] erzeugten amphiphile Kern-Schale-Bürstenstrukturen durch saure Esterspaltung von Butylacrylateinheiten in PBuA-*b*-PS Seitenketten. Ausgehend von PBPEM-Hauptketten **16** (Schema 2-21), die als ATRP taugliche Makroinitiatoren in Styrol- und Butylacrylatpolymerisationen mit CuBr/dNbpy als Katalysatorsystem eingesetzt wurden (Schema 2-21), konnten PBPEM-*g*-PS, PBPEM-*g*-PS-*b*-PBuA, PBPEM-*g*-PBuA, PBPEM-*g*-PBuA-*b*-PS Polymere hergestellt werden. Da jede Monomereinheit in der Hauptkette ein Bromatom trägt, welches eine Polymerisation initiieren kann, ist der Aufbau sehr dichter Strukturen möglich. Zur besseren Charakterisierung wurden die Seitenketten abgespalten und analysiert. Es konnte gezeigt werden, dass die experimentellen Molmassen der einzelnen PBuA-*b*-PS Seitenketten ($M_n = 10500$ g/mol; PD = 1,22) gut mit der theoretischen Molmasse übereinstimmen. AFM-Untersuchungen dieser Copolymere zeigen wurmartige Strukturen, die aufgrund der hohen Dichte der Seitenketten eine nahezu gestreckte Hauptkette aufweisen.



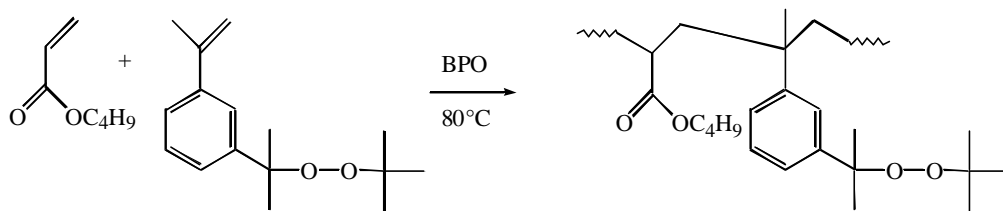
Schema 2-21: Synthese eines ATRP-tauglichen Makroinitiators zur Herstellung von Kammpolymeren [93]

Einen ähnlichen Weg wie Matyjaszewski et al. zur Synthese von amphiphilen Kern-Schale Bürstenstrukturen gingen Müller et al. [94]. Mit einem CuBr/ HMTETA Katalysatorsystem wurde HEMA polymerisiert. Eine anschließende Veresterung mit 2-Bromisobutyrylbromid führte zu ATRP-tauglichen Makroinitiatoren, die nun zu PHEMA-*g*-PS₂₃; PHEMA-*g*-P^tBuA₁₉₋₅₈; PHEMA-*g*-P^tBuA₁₉-*b*-PS₈₁ sowie PHEMA-*g*-PS₂₃-*b*-P^tBuA₄₆₋₁₈₆ Kammpolymeren umgesetzt wurden. Die nachfolgende Hydrolyse

der Estergruppen der ^tBuA Monomereinheiten führt zu wasserlöslicher Acrylsäure.

Vlec et al. [95] synthetisierten ebenfalls bromhaltige PS Makroinitiatoren auf zwei verschiedenen Wegen. Einerseits wurde Poly-*p*-Methylstyrol mit N-Bromsuccinimid direkt bromiert und andererseits Polystyrol in einer Friedel-Crafts Acylierung umgesetzt und im Anschluss mit Lithiumaluminiumhydrid zum Alkohol reduziert, welcher in einem letzten Reaktionsschritt mit 2-Bromisobutanoylbromid verestert wurde. In ATRP Polymerisationen dieser Makroinitiatoren mit CuCl/ bpy in DMF sowie mit CuCl/ PMEDTA in Aceton konnten PS-*g*-^tPBuA Kammpolymere erhalten werden.

Du et al. [96] nutzten *tert*-Butyl-3-isopropenylcumylperoxid als Comonomer für Butylacrylat zur Synthese von Polymerhauptketten mit einem Anteil von 28-70 mol % Peroxid, welche in einem zweiten Polymerisationschritt mit Styrol zu Kammpolymeren umgesetzt wurden (Schema 2-22).



Schema 2-22: Copolymerisation von Butylacrylat mit *tert*-Butyl-3-isopropenylcumylperoxid zur Synthese von Kammpolymeren [97]

Ein Nachteil dieser Methode ist ein hoher Anteil an thermisch gestartetem Polystyrolhomopolymer, welches während der Graftpolymerisation entsteht.

Tabelle 2-6: Kammpolymere synthetisiert durch kontrollierte radikalische Polymerisation

Typ	Methode	Rückgrat		Kammpolymer		Quelle
		M _n [g/mol]	PD	M _n [g/mol]	PD	
PBPEM- <i>g</i> -PS	ATRP	136000	1,16	1480000	1,23	93
PBPEM- <i>g</i> - PS- <i>b</i> -PBuA	ATRP	136000	1,16	1980000	1,26	93
PBPEM- <i>g</i> - PBuA- <i>b</i> -PS	ATRP	136000	1,16	970000	1,22	93

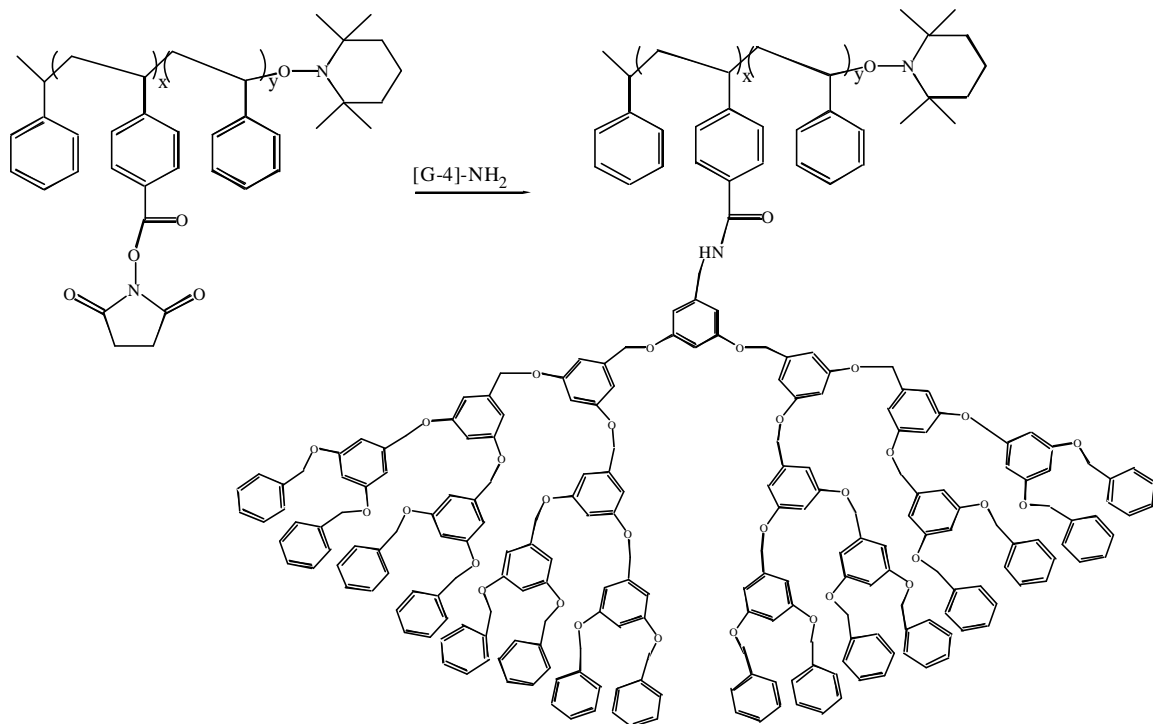
Typ	Methode	Rückgrat		Kammpolymer		Quelle
		M _n [g/mol]	PD	M _n [g/mol]	PD	
PBPEM- <i>g</i> - PBuA- <i>b</i> -PS	ATRP	136000	1,16	1500000	1,85	93
PHEMA- <i>g</i> -PS	ATRP	29500	1,24	144000	1,45	95
PHEMA- <i>g</i> -P ^t BuA	ATRP	29500	1,24	145000- 273000	1,36- 1,47	95
PHEMA- <i>g</i> -P ^t BuA ₁₉ - <i>b</i> -PS	ATRP	29500	1,24	439000	1,44	95
PHEMA- <i>g</i> -PS ₂₃ - <i>b</i> -P ^t BuA	ATRP	29500	1,24	362000- 431000	1,34- 1,39	95
PS- <i>g</i> -P ^t BuA	ATRP	7100	1,08	60200	1,12	96
PS- <i>g</i> -P ^t BuA	ATRP	4100	1,19	34800	1,14	96

„Grafting onto“-Technik

Viele auf dem „grafting onto“ Verfahren basierenden Synthesen zur Kammpolymererzeugung nutzen aufgrund der schon vorhandenen Endfunktionalitäten Kupplungsreaktionen zwischen Polymeren, die durch anionische und/oder durch kationische Polymerisation entstanden sind. Es konnten unter anderem PChlorethylvinylether-*g*-PS, PChlorethylvinylether-*g*-PButadien, P(Brommethylstyrol-*b*-IB-*b*-Brommethylstyrol)-*g*-PMMA, PPentadien-*g*-PS und PVinylalkohol-*g*-PVinylacetat [105, 106] hergestellt werden.

Da Kammpolymere im Rahmen der vorliegenden Arbeit über dieses Verfahren synthetisiert werden, soll es anhand einer sterisch sehr anspruchsvollen Kupplungsreaktion zwischen funktionalisierten PS-Hauptketten und Polyether-Dendronen vorgestellt werden. Hierzu wurden von Desai et al. [86] Copolymere (M_n = 43000-65000 g/mol) aus Styrol mit verschiedenen Mengen (10-40 mol %) an N-4-Vinylbenzoyloxysuccinimid als Polymerrückgrat in Anwesenheit von TEMPO copolymerisiert und diese in Kupplungsreaktionen mit Amin-funktionalisierten Dendronen der Generation zwei bis vier umgesetzt [86]. Es wurde gefunden, dass bis zu einem Anteil von 20 mol % N-4-Vinylbenzoyloxysuccinimid in der Hauptkette alle funktionalisierten Gruppen Kupplungsreaktionen eingegangen sind. Erst ab einem Anteil von 30 mol % an funktionalisiertem Comonomer im Polymerrückgrat konnten nach der Reaktion aufgrund von sterischen Hinderungen bei der Kupplungsreaktion noch nicht umgesetzte Estergruppen nachgewiesen werden (Schema 2-24). Mit

zunehmender Größe der Polyether-Dendronen und dem damit verbundenen höheren Raumanpruch nimmt der Umsatz der Kupplungsreaktion stark ab. (Dendron 3. Generation = 70 % Umsatz; Dendron 4. Generation = 45 % Umsatz; Dendron 5. Generation = 20 % Umsatz).



Schema 2-23: Synthese von Graftpolymeren durch Kupplungsreaktionen zwischen einem primären Amin und einem Ester

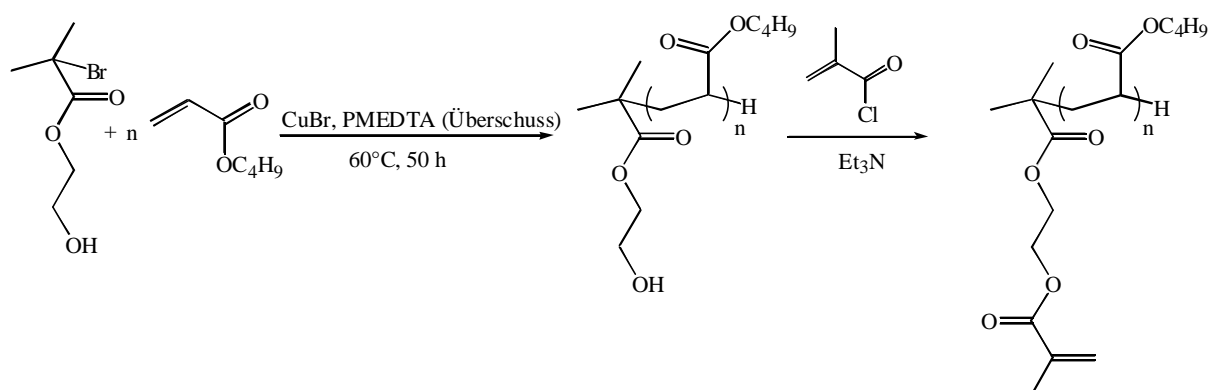
„Grafting through“- Technik

Sowohl durch kontrollierte radikalische Homo- als auch durch Copolymerisation von Makromonomeren mit verschiedenen Comonomeren sind Kammpolymere synthetisiert worden.

Um polymerisierbare Endgruppen in Polymere einzuführen bieten sich mehrere Möglichkeiten, z.B.

- Einsatz von Hydroxy-funktionalisierten Initiatoren mit nachfolgender Umsetzung der Hydroxygruppe [107]
- Transformation der Halogenendgruppe bei ATRP Polymerisationen durch nukleophile Substitution [108]
- Nutzung von Additions-Fragmentierungs-Kettentransferreagenzien wie Allylsulfide oder Cobalt-haltige Kettentransferreagenzien [109, 110]

So nutzten Müller et al. [98] 2-Hydroxyethyl-2-bromisobutyrat als Initiator zur Herstellung von PBuA ($M_n = 3000$ und 11200 g/mol; PD = 1,17) und P^tBuA Makromonomeren ($M_n = 3100$ - 13600 g/mol; PD = 1,16-1,19) mit Hilfe eines zweifachen Überschusses an CuBr/ PMEDTA (Schema 2-24). Aufgrund dieses Überschusses wirkt PMEDTA als Kettentransferreagenz und bewirkt, dass 95 % aller Polymerketten nicht mehr Brom-terminiert sind. Diese Makromonomere wurden nicht in Polymerisationen eingesetzt.



Schema 2-24: Synthese von Butylacrylat-Makromonomeren mit PMEDTA als Transferreagenz [98]

Chiefari et al. [99] synthetisierten PS ($M_n = 3100$ g/mol; PD = 1,9) und PBuA Makromonomere ($M_n = 1900$ - 10600 g/mol; PD = 1,7-2,2) in hoher Reinheit (> 90 %) bei Temperaturen von 80-240 °C durch intermolekulare sowie intramolekulare Kettenübertragungsreaktionen mit anschließender β -Spaltung. Auch diese Makromonomere wurden nicht zur Polymerisation eingesetzt.

Madrugá et al. [123] untersuchten das Copolymerisationsverhalten von Methacryloyloxy-funktionalisierten Polystyrolmakromonomeren ($M_n = 13000$ g/mol) mit Butylacrylat bis zu hohen Umsätzen an Butylacrylat mit unterschiedlichen Konzentrationen an Makromonomer.

3 Experimenteller Teil

Alle Polymerisationen wurden, wenn nicht anders beschrieben, entweder in thermostatisierten 130 ml Doppelwandglasreaktoren oder in 10 ml Ampullen unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Doppelwandglasreaktoren waren mit einem KPG-Rührer zur kontinuierlichen Durchmischung sowie einem Thermoelement zur Messung der Reaktionstemperatur ausgestattet.

3.1 Durchführung der Polymerisationen

Herstellung von Styrolmakroinitiatoren

Die Herstellung der Styrolmakroinitiatoren erfolgte in Substanzpolymerisationen. Hierzu wurden 10 mmol/L BPO und 13 mmol/L N-Oxyl in Styrol gelöst und 30 min bei Raumtemperatur mit Stickstoff gespült. Anschließend wurde nach einer 60-minütigen Vorreaktionsphase (95 °C) auf eine Reaktionstemperatur von 135 °C aufgeheizt und die entsprechende Zeit polymerisiert. Der Makroinitiator wurde in 10fachem Methanolüberschuß ausgefällt.

Synthese von PS-b-P(S-co-BuA) Blockcopolymeren in Suspensionspolymerisation

Die Herstellung der Blockcopolymeren erfolgte in einem >büchi mini clave drive< Typ bmc dr Druckreaktor, welcher zur kontinuierlichen Durchmischung mit einem 6fach Turbinenrührer ausgestattet war. Zur Überwachung der Druck- und Temperaturdaten diente das „data system“ sc 94. Die Beheizung des Reaktors erfolgte extern über ein gerührtes Ölbad vom Typ IKA HBR4 digital.

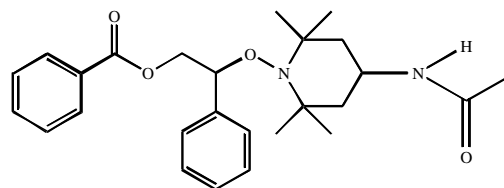
Sowohl 10 mmol/L Makroinitiator als auch 5 mmol/L DCP wurden in der gewählten Mischung von Styrol/ Butylacrylat gelöst und in einem Verhältnis von o:w = 1:3,3 mit dem Suspensionsmedium vermischt. Im Anschluss wurde 30 Minuten mit Stickstoff gespült und danach bei einer Reaktionstemperatur von 125 °C 120 Minuten polymerisiert. Das entstandene Polymer wurde in einem Sieb aufgefangen, zur Reinigung in THF gelöst und in 10fachem Methanolüberschuß aus- und umgefällt.

Öl zu Suspensionsmedium 1:3,3

Zusammensetzung des Suspensionsmediums (bezogen auf die wässrige Phase)

Natriumsulfat:	0,43 ma%
Polyvinylalkohol:	0,13 ma%
Stearinsäure:	0,10 ma%
Natriumdodecylsulfat:	0,01 ma%

3.2 Synthese von Alkoxyaminen



Synthese von Alkoxyaminen der Struktur A

1-(4-Acetamino-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy)-2-benzoyloxy-1-phenylethan (A-AA-T)

In einem Doppelwandglasreaktor wurden 3,8 g AA-TEMPO (17,8 mmol) zu einer Lösung von 2 g BPO (8,2 mmol) und 80 ml Styrol gegeben und bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C 22 h unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Anschließend wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers das restliche Styrol entfernt und das Rohprodukt mit Flashchromatographie (PE : EE = 1:12) gereinigt.

Ausbeute : 5,1 g (67 %) eines orangen Feststoffes

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): d 0.74, 1.16, 1.26, 1.30 (s, 12 H, CH₃); 1.61-1.9 (m, 4 H, CH₂); 1.95 (s, 3 H, CH₃); 4.07-4.17 (m, 1 H, CH); 4.51 (dd, *J* = 6,1 Hz, 1 H, CHH); 4.78 (dd, *J* = 5,14 Hz, 1 H, CHH); 5.07 (dd, *J* = 5,6 Hz, 1 H, CH); 7.28-7.38 (m, 8 H, ArH); 7.81 (d, 2 H, ArH)

2-Benzoyloxy-1-phenyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy)ethan (A-T)

Ansatz: 2,84 g TEMPO (18 mmol)

2 g BPO (8,2 mmol)

80 ml Styrol

Reaktionszeit: 20 h

Ausbeute : 2,2 g (34 %) eines gelben Feststoffes

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): d 0.65, 1.07, 1.24, 1.35 (s, 12 H, CH_3); 1.38-1.6 (m, 6 H, CH_2); 4.45 (dd, 1 H, CHH); 4.75 (dd, 1 H, CHH); 5.03 (dd, 1 H, CH); 7.25-7.65 (m, 8 H, ArH); 7.82 (d, 2 H, ArH)

2-Benzoyloxy-1-(4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy)-1-phenylethan
(*A-OH-T*)

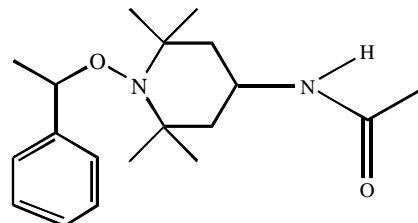
Ansatz: 3 g OH-TEMPO (17,4 mmol)
 2 g BPO (8,2 mmol)
 80 ml Styrol

Reaktionszeit: 20 h

Ausbeute : 1,3 g (19 %) eines gelbes Öles

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): d 0.65, 1.05, 1.16, 1.32 (s, 12 H, CH_3); 1.59-1,9 (m, 4 H, CH_2); 3.85-4.05 (m, 1 H, CH); 4.5 (dd, $J = 6$ Hz, 1 H, CHH); 4.82 (dd, $J = 5,27$ Hz, 1 H, CHH); 5.05 (dd, $J = 5,6$ Hz, 1 H, CH); 7.21-7.55 (m, 8 H, ArH); 7.85 (d, 2 H, ArH)

Synthese von Alkoxyaminen der Struktur B



1-(4-Acetamino-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy)-1-phenylethan (**B-AA-T**)

In einem 130 ml Doppelwandglasreaktor wurden unter Stickstoffatmosphäre 2,5 g DTBPO (20 mmol) und 8,7 g AA-TEMPO (40 mmol) zu 100 mL Ethylbenzen gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 18 h unter Rückflussbedingungen gekocht und anschließend unter Vakuum das nicht umgesetzte Ethylbenzen entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Hilfe von Flashchromatographie (PE : EE = 1:2) gereinigt.

Ausbeute : 4,7 g (39 %) eines bräunlichen Feststoffes

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): d 0.64, 1.12, 1.26, 1.30 (s, 12 H, CH_3); 1.46 (d, 3 H, CHCH_3); 1.63-1,9 (m, 4 H, CH_2); 1.93 (s, 3 H, CH_3) 4.04-4.17 (m, 1 H, CH); 4.70 (q, 1 H, CH); 7.24-7.33 (m, 5 H, ArH);

1-Phenyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy)ethan (B-T)

Ansatz: 6,3 g TEMPO (40 mmol)
 2,5 g DTBPO (20 mmol)
 50 ml Ethylbenzol

Reaktionszeit: 18 h

Ausbeute : 4,1 g (42 %) eines bräunlichen Feststoffes

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): d 0.65, 1.06, 1.22, 1.36 (s, 12 H, CH₃); 1.38-1,6 (m, 6 H, CH₂); 1.46 (d, 3 H, CHCH₃); 4.70 (q, 1 H, CH); 7.24-7.33 (m, 5 H, ArH);

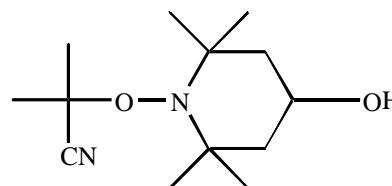
1-(4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy)-1-phenylethan (B-OH-T)

Ansatz: 7 g OH-TEMPO (40 mmol)
 2,5 g DTBPO (20 mmol)
 50 ml Ethylbenzol

Reaktionszeit: 18 h

Ausbeute : 4,7 g (45 %) eines bräunlichen Feststoffes

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): d 0.65, 1.05, 1.16, 1.32 (s, 12 H, CH₃); 1.47 (d, 3 H, CHCH₃); 1.59-1,9 (m, 4 H, CH₂); 3.85-4.05 (m, 1 H, CH); 4.73 (q, 1 H, CH); 7.24-7.33 (m, 5 H, ArH);

Synthese von Alkoxyaminen der Struktur C*1-(1-Cyano-1-methylethoxy)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (C-OH-T)*

In einem 25 ml Zweihalskolben wurden 0,83 g AIBN (5 mmol) und 1,61 g OH-TEMPO (10 mmol) in 100 mL Benzol gelöst, 9 h bei einer Temperatur von 80 °C gerührt und im Anschluss das Rohprodukt mit Flashchromatographie (PE : EE = 1:1) gereinigt.

Ausbeute : 0,96 g (40 %) eines weißen Feststoffes

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): d 1.17, 1.26, (s, 12 H, CH₃); 1.36-1.49 (m, 4 H, CH₂); 1.68 (s, 6 H, CH₃); 3.7-4.1 (m, 1 H, CH)

3.3 Experimente zur Bestimmung von k_{dis}

5 mmol des entsprechenden Alkoxyamines oder Makroinitiators wurden in dem zu untersuchenden Methacrylat gelöst und mit der notwendigen Menge N-Oxyl versehen. Die Versuche wurden entweder in 130 ml Doppelwandglasreaktoren oder in 10 ml Ampullen durchgeführt. Vor jeder Reaktion erfolgte eine ca. 30- minütige Spülung der Reaktionslösung mit Stickstoff. Nach einer Reaktionszeit von 6-16 h bei der gewünschten Temperatur wurde das restliche Monomer entweder abgedampft (Alkoxyamine) oder in 10fachem Methanolüberschuss ausgefällt (Makroinitiatoren)

3.4 Funktionalisierungen der N-Oxyl terminierten Polymerketten

Es wurden 5 mmol/L Makroinitiator bzw. Polymer und die benötigte Menge N-Oxyl in dem entsprechenden Methacrylat gelöst, 30 min mit Stickstoff gespült und anschließend über Nacht bei 130 °C umgesetzt. Die entstandenen Polymere wurden in einem 10fachen Methanolüberschuß ausgefällt.

3.5 Kupplung von Polymerblöcken

Die Alkohol- und Epoxidmengen sowie die Reaktionstemperatur und Reaktionszeiten wurden wie im Anhang beschrieben variiert.

Umsetzungen mit Natriumhydrid

Die entsprechende Menge NaH wurde unter Stickstoffatmosphäre in 5 ml trockenes THF gegeben, auf 0 °C abgekühlt und der in 2,5 ml THF gelöste Alkohol langsam zugetropft. Nun wurde auf Raumtemperatur erwärmt und nach 30 min das in 2,5 ml THF gelöste Epoxid ebenfalls zugetropft. Es wurde 2 h gerührt und das Polymer in 10fachem Methanolüberschuß ausgefällt.

Umsetzungen mit Bortrifluorid

Alkohol und Epoxid wurden in 25 ml trockenem Dichlormethan unter Stickstoffatmosphäre gelöst, auf 0 °C abgekühlt und $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, gelöst in 0,5 ml Dichlormethan, zugetropft. Nach 10minütigem Rühren bei 0 °C wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und gerührt. Zur Deaktivierung des Bortrifluoridkomplexes wurden die Polymerlösungen vor dem Ausfällen 30 min mit einer 10%igen Tributylaminlösung behandelt. Das Polymer wurde in 10fachem Methanolüberschuß ausgefällt.

Umsetzungen mit Wismuttrichlorid

Alkohol, Epoxid und Wismuttrichlorid wurden in Dioxan oder Dichlormethan gelöst und 24 h unter Rückfluss gekocht. Das Produkt wurde in 10fachem Methanolüberschuss ausgefällt.

Umsetzung mit KOH

Es wurden Alkohol und KOH in 5 mL Dioxan zusammengegeben, gerührt und auf 80°C erhitzt. Über den Zeitraum von einer Stunde wurde das Epoxid als Feststoff zugegeben und im Anschluss bei Reaktionstemperatur gerührt. Das Produkt wurde in 10fachem Methanolüberschuß ausgefällt.

Umsetzungen mit Triethylamin

Triethylamin wurde unter Stickstoffatmosphäre in 10 ml trockenem Dichlormethan vorgelegt und bei Raumtemperatur der Alkohol als Feststoff dazugegeben. Im Anschluss wurde 30 min gerührt und nun das Epoxid ebenfalls als Feststoff zugesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 17 h bei Raumtemperatur oder unter Rückfluss wurde das Produkt in 10fachem Methanolüberschuss ausgefällt.

3.6 Kupplung zu Kammpolymeren

Die Konzentrationen sowie die Reaktionszeiten und Reaktionstemperaturen wurden wie in Anhang beschrieben variiert.

Kupplung der funktionalisierten Polymere mit NaH

Die entsprechende Menge NaH und die Alkoholkomponente wurden unter Stickstoffatmosphäre in trockenes THF oder Dioxan gegeben und bei Raumtemperatur ca. 2 h gerührt. Anschließend wurde die Epoxidkomponente zugegeben. Nach der Reaktionszeit wurde das entstandene Produkt je nach Polarität in 10fachem Methanol- oder Petroletherüberschuss ausgefällt.

Kupplung der funktionalisierten Polymere mit $BF_3 \cdot Et_2O$

Die entsprechenden Alkohol- und Epoxidkomponenten wurden in den vorgegebenen Konzentrationen in trockenem Dichlormethan unter Stickstoffatmosphäre gelöst und bei Raumtemperatur $BF_3 \cdot Et_2O$, gelöst in 0,5 ml Dichlormethan, zugetropft. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch bei den gewünschten Reaktionstemperaturen über die angegebene Reaktionszeit gerührt. Zur Deaktivierung des Bortrifluoridkomplexes wurden die Polymerlösungen vor dem Ausfällen 30 min mit einer 10%igen Tributylaminlösung behandelt. Das Polymer wurde je nach Polarität in 10fachen Methanol- bzw. Petroletherüberschuß ausgefällt.

3.7 Verwendete Substanzen

Monomere:

Styrol (S)

M = 104,5 g/ mol; $K_p = 145 - 146 \text{ }^\circ\text{C}$;

$d^{20} = 0,906 \text{ g/ cm}^3$

2-Hydroxyethyl-methacrylat (HEMA)

M = 130,1 g/ mol; $K_p^{3,5 \text{ mm}} = 67 \text{ }^\circ\text{C}$;

$d^{20} = 1,073 \text{ g/ cm}^3$

Bezugsquelle: BASF

Reinigung: Vakuumdestillation

Methylmethacrylat (MMA)

$M = 100,12 \text{ g/mol}$; $K_p = 100 \text{ °C}$;

$d^{20} = 0,936 \text{ g/cm}^3$

Bezugsquelle: Röhm

Reinigung: Vakuumdestillation

Bezugsquelle: Fluka

Reinigung: Vakuumdestillation

Methacrylsäurechlorid

$M = 104,5 \text{ g/mol}$; $K_p = 95 \text{ °C}$;

$d^{20} = 1,070 \text{ g/cm}^3$

Bezugsquelle: Aldrich

Reinigung: Inhibitorentferner

Butylmethacrylat (BuMA)

$M = 142,2 \text{ g/mol}$; $K_p = 163 \text{ °C}$;

$d^{20} = 0,894 \text{ g/cm}^3$

Bezugsquelle: Röhm

Reinigung: Vakuumdestillation

Ethylenglykoldimethacrylat

$M = 198,2 \text{ g/mol}$; $K_p^{5 \text{ mm}} = 98-100 \text{ °C}$;

$d^{20} = 1,051 \text{ g/cm}^3$

Bezugsquelle: Acros

Reinigung: Inhibitorentferner

Glycidylmethacrylat (GMA)

$M = 142,2 \text{ g/mol}$; $K_p = 189 \text{ °C}$;

$d^{20} = 1,042 \text{ g/cm}^3$

Bezugsquelle: Aldrich

Reinigung: Vakuumdestillation

Methacrylsäuretrimethylsilylester

$M = 158,3 \text{ g/mol}$; $K_p^{20 \text{ mm}} = 51 \text{ °C}$;

$d^{20} = 0,890 \text{ g/cm}^3$

Bezugsquelle: Acros

Reinigung: keine Reinigung

3-Hydroxypropyl-methacrylat (HM)

$M = 144,2 \text{ g/mol}$; $K_p^{0,5 \text{ mm}} = 57 \text{ °C}$;

$d^{20} = 1,066 \text{ g/cm}^3$

Bezugsquelle: Aldrich

Reinigung: Vakuumdestillation

Butylacrylat (BuA)

$M = 128,17 \text{ g/mol}$; $K_p = 147-148 \text{ °C}$

$d^{20} = 0,898 \text{ g/cm}^3$

Bezugsquelle: BASF

Reinigung: Vakuumdestillation

2. Initiatoren:

Azoisobutyronitril (AIBN)

M = 164,21 g/mol; F_p = 102-104 °C

Bezugsquelle: Fluka

Reinigung: Umkristallisieren aus Methanol bei 40°C.

Dicumylperoxid (DCP)

M = 270,37 g/mol; F_p = 39-41 °C

Bezugsquelle: Fluka

Das Produkt wurde ohne Reinigung eingesetzt.

Dibenzoylperoxid (BPO)

M = 242,23 g/mol; F_p = 105 °C

Bezugsquelle: Fluka

Reinigung: Umkristallisieren aus Methanol/Chloroform.

Di-tert.-butylperoxid (DTBPO)

M = 146,23 g/mol; K_p = 110 °C

Bezugsquelle: Fluka

Das Produkt wurde ohne Reinigung eingesetzt.

3. N-Oxyle:

2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxyl (TEMPO)

M = 156,25 g/mol; F_p = 36 - 39 °C

Bezugsquelle: Fluka

Das Produkt wurde ohne Reinigung eingesetzt.

4-Hydroxy-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxyl (OH-TEMPO)

M = 172,25 g/mol; F_p = 71 - 79 °C

Bezugsquelle: Hüls

Das Produkt wurde ohne Reinigung eingesetzt.

4-Acetamino-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxyl (AA-TEMPO)

$M = 220,25 \text{ g/mol}$;

Bezugsquelle: Hüls

Das Produkt wurde ohne Reinigung eingesetzt.

Alle anderen verwendeten Substanzen wurden ohne zusätzliche Reinigung eingesetzt.

3.8 Analytik

Umsatzbestimmung:

Die Bestimmung der Umsätze der durchgeführten Polymerisationen erfolgte gravimetrisch. Die der Reaktion entnommenen Proben (m_{Probe}) wurden gewogen und die Masse der bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Polymerproben (m_{Polymer}) ermittelt. Die Umsatzberechnung erfolgte nach Gl. (3-1). Bei den Experimenten mit Makroinitiator (MI) muss zusätzlich dessen Anteil in der Probe berücksichtigt werden.

$$X = \frac{m_{\text{Ansatz}} \cdot m_{\text{Polymer}}}{m_{\text{Probe}} \cdot m_{\text{MonomereimAnsatz}}} \cdot 100\% \quad (3-1)$$

Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit r_p

Die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit r_p wurde graphisch durch lineare Regression des Umsatz-Zeit-Verhaltens der Polymerisation bestimmt.

Copolymerzusammensetzung:

Die Elementaranalysen wurden mit einer vario-EL der Firma Elementar erstellt. Die Bestimmung der Elemente C,H und N erfolgte bei einer Temperatur von 950°C als CO₂, H₂O und N₂. Zur Detektion kam ein Wärmeleitdetektor zum Einsatz. Die Sauerstoffbestimmung wurde bei einer Temperatur von 1200°C mit einem IR-Detektor durchgeführt.

Differential Scanning Calorimetry:

Die Glasübergangstemperaturen wurden mit einem Wärmestromdifferenzkalorimeter DSC 30 bzw. DSC820 der Fa. METTLER TOLEDO bestimmt. Die Proben (5–10 mg) wurden zweimal mit einer Heizrate von 20 °C auf 200 °C aufgeheizt. Die Glasübergangstemperaturen wurden bei der zweiten Aufheizphase ermittelt. Für die in der Arbeit angegebenen Glasübergangstemperaturen wurden die Wendepunkte der Wärmeflusskurven verwendet.

Bestimmung der Molmassen:

Die Bestimmung der Molmassen und Molmassenverteilungen erfolgte mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC). Zum Einsatz kamen Geräte der Fa. Waters (150 CV) und Knauer, ausgestattet mit einem RI-Detektor. In Abhängigkeit vom Molmassenbereich der Polymere wurden unterschiedliche Säulenkombinationen genutzt. Bei Molmassen unter 100.000 g/mol wurde eine Nucleogel Säulekombination von Machery und Nagel, bestehend aus Nu103-5 (500 – 60.000 g/mol) und Nu 104-5 (30.000 – 500.000 g/mol), verwendet. Molmassen über 100.000 g/mol wurden mit einer Waters Styragel 3-Säulenkombination, bestehend aus HT3 (500 bis 30.000 g/mol), HT4 (500 bis 600.000 g/mol) und HT5 (500.000 bis 4.000.000 g/mol), analysiert. Alle Messungen erfolgten bei konstanter Temperatur (25 °C) mit THF als Eluent mit Fluss von 1 ml/min. Die Probenkonzentration betrug 2g/l THF und das Injektionsvolumen 100 µl.

Zur Diskussion wurden die zahlenmittlere Molmasse (M_n), die gewichtsmittlere Molmasse (M_w) und die Polydispersität (PD) verwendet. In den Gleichungen (3-2), (3-3) und (3-4) sind die Definitionen dieser Größen angegeben.

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^k N_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^k N_i} \quad N_i = \text{Anzahl der Moleküle mit der Molmasse } M_i \quad (3-2)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^k m_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^k m_i} \quad m_i = \text{Gesamtmasse der Moleküle mit der Molmasse } M_i \quad (3-3)$$

$$PD = \frac{M_w}{M_n} \quad (3-4)$$

NMR

Die $^1\text{H-NMR}$ Spektren wurden mit einem DPX 200 der Firma Bruker im Institut für Organische Chemie der TU-Clausthal aufgenommen. Als Lösungsmittel diente entweder deuteriertes Chloroform mit 1% Tetramethylsilan als innerer Standard oder deuteriertes Aceton. Die gemessenen Verschiebungen wurden in ppm angegeben.

IR

Die Messung der IR-Spektren erfolgte mit einem FTS 7000 der Firma Biorad, ausgestattet mit einer Photoakustik-Messzelle der Firma MTEC. Als Schutzgas diente Helium. Alle Spektren wurden mit 64 Scans im MID-IR Bereich ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) aufgenommen.

MALDI-ToF

Als Massenspektrometer kam ein BIFLEX III der Firma Bruker Daltonics mit einem linearen Detektor und einem 337 nm Stickstofflaser zum Einsatz. Die Proben wurden in einer Konzentration von 10 mg/ml in THF gelöst und mit einer DHB-Matrix (16 mg/ml THF) im Verhältnis 1:10 vermischt, auf den Probenträger aufgetragen und im Anschluss an der Luft getrocknet.

Polarität: positiv

Beschleunigungsspannung: 20 KV

Laserschüsse: 200

Laserintensität: 40 %

Thermisches Abbauverhalten

Das thermische Abbauverhalten der Polymere sowie der Restmonomergehalt wurden mit Hilfe einer TGA 850 der Firma Mettler Toledo untersucht. Hierzu wurden ca. 8 mg der zu untersuchenden Probe in einen wiederverwendbaren 70 μ L-Aluminiumoxidtiegel eingewogen und in das Gerät eingebracht. Die Messungen wurden in einem Inertgasstrom von 50 mL/ min Stickstoff in einem Temperaturbereich von 25-600 $^{\circ}$ C mit einer Heizrate von 10 K/ min durchgeführt. Die Kalibrierung der Temperatur erfolgte im unteren Temperaturbereich anhand der Schmelztemperaturen von Indium sowie von Aluminium für höhere Temperaturen.

4 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

4.1 Syntheseziel und Strategie

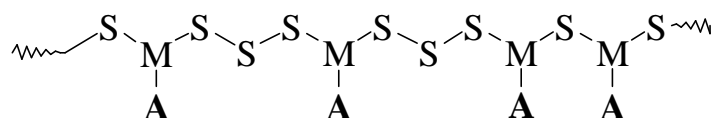
Ziel dieser Arbeit ist es, durch Kupplungsreaktionen funktionalisierter Polymerketten die Synthese von Kamm- und sternförmigen Polymeren, bestehend aus Hart-Weich-Komponenten, zu realisieren.

Die für diese Kupplungsreaktionen notwendigen reaktiven Gruppen sollen über funktionalisierte Methacrylate in die entsprechenden Polymere eingeführt werden. Funktionalisierte Methacrylate bieten den Vorteil, dass sie kommerziell erhältlich sind und mit einer Vielzahl von Monomeren wie z.B. Styrol und Butylacrylat sehr gut copolymerisieren.

Die Synthese von Kammpolymeren kann in drei Reaktionsschritten erreicht werden.

1. Aufbau der Polymerhauptkette

Die Hauptkette kann durch die Copolymerisation einer Vielzahl von Monomeren, z.B. Styrol (S) mit Methacrylaten (M), die reaktive Gruppen (A) tragen, erfolgen (Schema 4-1). Dabei lässt sich die Anzahl an funktionellen Gruppen gut über die Copolymerzusammensetzung steuern.

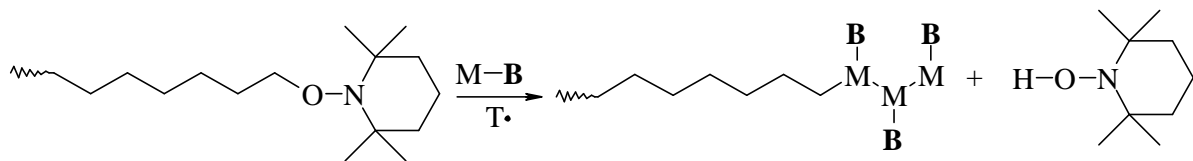


Schema 4-1: Synthese von Polymerhauptketten

2. Synthese von endfunktionalisierten Seitenketten

Durch eine in der TEMPO-kontrollierten radikalischen Polymerisation von Methacrylaten auftretende Nebenreaktion soll eine Endfunktionalisierung vorher TEMPO terminierter Polymerketten erfolgen. Werden in dieser Reaktion Methacrylate (M) mit der funktionellen Gruppe (B) verwendet, so sollten sich

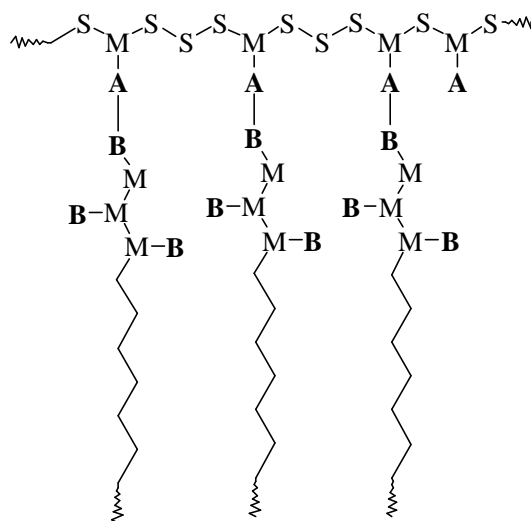
Polymerketten erzeugen lassen, die kupplungsfähige Endgruppen tragen (Schema 4-2). Reaktionsbedingt werden immer mehrere Methacrylateinheiten angelagert.



Schema 4-2: Synthese endfunktionalisierter Polymerketten

3. Kupplungsreaktionen zwischen Polymerhauptketten und Seitenketten

Durch die Auswahl geeigneter Kupplungsreaktionen zwischen **A** und **B** sollte es möglich sein, Kammpolymere zu synthetisieren (Schema 4-3).

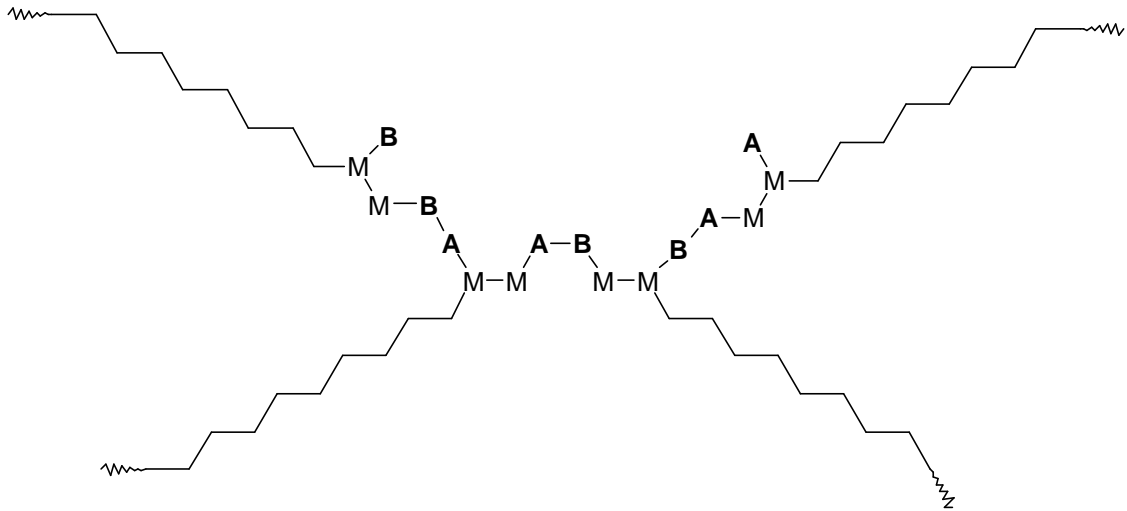


Schema 4-3: Kupplungsreaktion zwischen Seitenketten und Hauptketten zu Kammpolymeren

Sternförmige Polymere lassen sich über einen vergleichbaren Reaktionsweg durch zwei Reaktionsschritte erhalten.

Im ersten Schritt können in Analogie zur Seitenkettensynthese bereits TEMPO-terminierte Polymerketten (Punkt 2) einerseits mit **A** und andererseits mit **B** funktionalisiert werden um anschließend in Kupplungsreaktionen zwischen **A** und **B** zum Einsatz kommen, wobei es aufgrund der Anwesenheit von mehreren

kupplungsfähigen Gruppen pro Polymerkettende zu Bildung von verzweigten Strukturen kommen sollte (Schema 4-4).



Schema 4-4: Synthese von sternförmigen Polymeren durch Kupplungsreaktionen endfunktionalisierter Polymerketten

4.2 Synthese der Polymerhauptkette für Kammpolymere

4.2.1 Synthese von funktionalisierten Copolymeren mit Glycidylmethacrylat und 2-Hydroxyethylmethacrylat

Funktionalisierte Methacrylate copolymerisieren mit einer Vielzahl von Monomeren [116] und ermöglichen somit die Synthese von linearen Polymeren, die funktionelle Gruppen tragen. Diese reaktiven Gruppen können in einem weiteren Reaktionsschritt mit endfunktionalisierten Polymeren zu Kammpolymeren umgesetzt werden. Durch Verwendung verschiedener Comonomere ist es möglich, Polymerhauptketten mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften herzustellen (Tabelle 4-1).

Tabelle 4-1: r -Werte und Glasstemperaturen für die Copolymerisationen von GMA und HEMA mit verschiedenen Comonomeren [116]

Monomer 1	Monomer 2	T_g [°C]	r_1	r_2
GMA	S	100	$0,46 \pm 0,08$	$0,47 \pm 0,02$
	BuA	-54	$2,16 \pm 0,570$	$0,083 \pm 0,052$
HEMA	S	100	$0,540 \pm 0,03$	$0,440 \pm 0,02$
	BuA	-54	$4,750 \pm 4,2$	$0,090 \pm 0,110$

Durch Variation des Monomerverhältnisses bei der Copolymerisation kann Einfluss auf die Anzahl der funktionellen Gruppen pro Polymerhauptkette genommen werden. Auf Grund der sehr gut untersuchten und im niedermolekularen Bereich nahezu quantitativ ablaufenden Reaktion zwischen Epoxiden und primären Alkoholen wurde im Rahmen der Arbeit versucht, die Kupplung zu Kammpolymeren über diese Reaktion zu verwirklichen.

Zur Darstellung geeigneter Polymerhauptketten wurden Glycidylmethacrylat (GMA) und 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) sowohl mit Styrol als auch mit Butylacrylat in Dioxan mit einer AIBN Konzentration von 10 bzw. 30 mmol/L bei einer Temperatur von 60 °C copolymerisiert. Die Zusammensetzung der resultierenden Polymere erfolgte durch Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in der Elementaranalyse. Die Ergebnisse dieser Polymerisationen sind in Tabelle 4-2 gezeigt.

Um vorerst nicht zu viele funktionelle Gruppen pro Polymerkette zu erhalten und so mögliche intramolekulare Nebenreaktionen zurückzudrängen, wurden alle Polymerisationen mit einem Anteil von 10- oder 20 mol% an funktionalisierten Methacrylaten durchgeführt. Bevor die mit GMA modifizierten Polymere in nachfolgenden Kupplungsreaktionen eingesetzt wurden, konnte mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie nachgewiesen werden, dass die Epoxidringe nicht schon während der Copolymerisation in Diolen umgesetzt wurden. In allen Spektren konnte der für C-O-C Valenzschwingungen von Epoxiden charakteristische Peak bei ca. 907 cm^{-1} nachgewiesen werden. Ein aussagekräftigeres Indiz ist jedoch, dass im für OH-

Valenzschwingungen spezifischen Wellenzahlenbereich von 3200-3600 cm^{-1} keine Absorptionsbanden detektiert wurden.

Tabelle 4-2: Ergebnisse der Copolymerisationen zur Hauptkettensynthese in Gegenwart von 10 mmol/L bzw. 30 mmol/L AIBN in Dioxan mit einer Gesamtmonomerkonzentration von 4 mol/L bei 60 °C; Versuche KB 443, 462, 448, 469, 451, 452

Monomere	[I] [mmol/ L]	Ansatz [mol%]	Polymer [mol%]	T _g [°C]	M _n [g/mol] ¹⁾	PD
S/GMA	10	90/10	83/17	92	37500	1,6
S/GMA	30	80/20	69/31	77	13800	1,8
S/HEMA	10	90/10	82/18	89	35800	1,6
S/HEMA	30	80/20	66/34	77	13700	1,9
BuA/GMA	30	80/20	67/33	-18	32000	2,0
BuA/HEMA	30	90/10	77/23	-24	37800	1,6

¹⁾ M_n – GPC wurde mit PS-Standard kalibriert

4.2.2 N-Oxyl kontrollierte radikalische Copolymerisation von Styrol mit Glycidylmethacrylat

Im Falle von Styrol als Comonomer für Glycidylmethacrylat sollte es möglich sein, eine N-Oxyl kontrollierte Copolymerisation durchzuführen, um funktionalisierte Polymerhauptketten mit einer möglichst engen und definierten Molmassenverteilung zu erhalten. Hierzu wurde das Copolymerisationsverhalten unter Variation des Monomerverhältnisses von Styrol zu Glycidylmethacrylat in Gegenwart von TEMPO bei einer konstanten Initiatorkonzentration von 10 mmol/L BPO und einer Temperatur von 125°C untersucht (Abbildung 4-1).

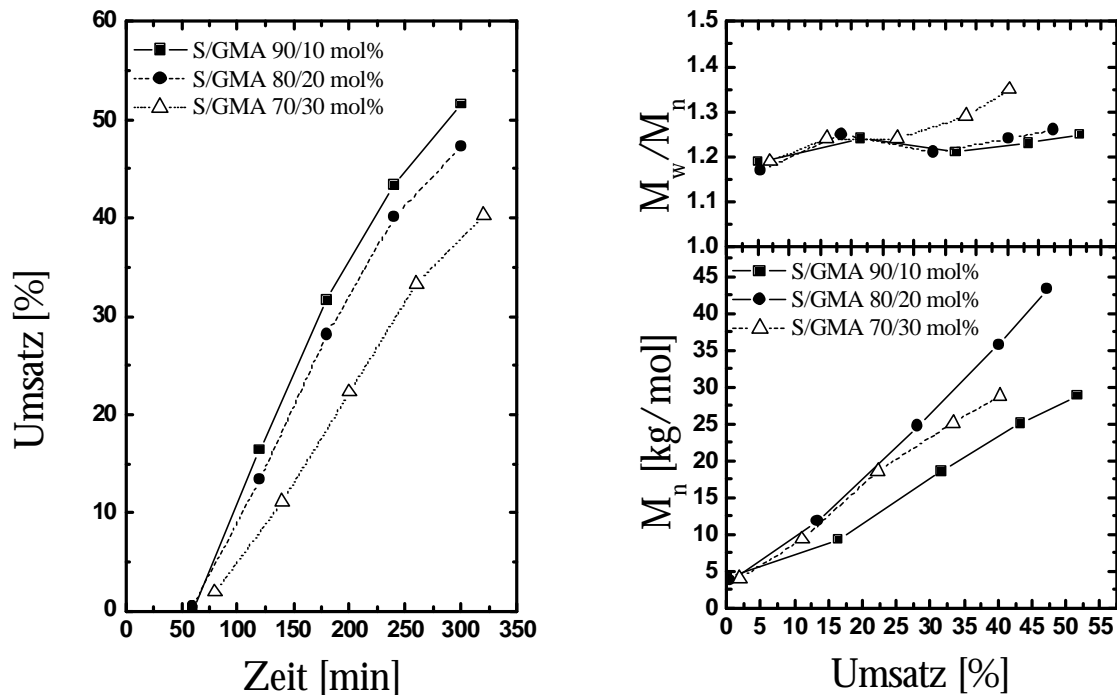


Abb.: 4-1 Umsatz-Zeit Verhalten, Entwicklung der Molmassen und Polydispersitäten von S/GMA Copolymerisationen in Substanz bei 125 °C; [BPO] = 0,01 mol/L; [TEMPO] = 0,013 mol/L; Versuche JP 90/10-60/40

Bis zu einem Anteil von 30 mol% GMA deuten sowohl die linearen Molmassenentwicklungen in Abhängigkeit vom Umsatz als auch die geringen Polydispersitäten ($< 1,35$) auf einen kontrollierten Polymerisationsverlauf hin. Durch die Anwendung der TEMPO-kontrollierten radikalischen Polymerisation können im Vergleich zu den in Tabelle 4-1 dargestellten P(S-co-GMA) Polymerhauptketten deutlich geringere Polydispersitäten bei gleichen Molmassen erreicht werden (Abbildung 4-1). So sinkt die Polydispersität bei einer Feedzusammensetzung von S/GMA = 80/20 mol% von 1,8 auf 1,2.

Die Zeit-Umsatz Kurven in Abbildung 4-1 zeigen neben der für BPO/TEMPO Systeme charakteristischen Induktionszeit von ca. 60 min eine mit steigendem Methacrylatanteil fallende Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit (Tabelle 4-3). Die Ursachen für die Abnahme der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit von 13 %/h bis 9,9 %/h bei einem Anteil von 30 mol% GMA sind einerseits in der Zunahme von Disproportionierungsreaktionen zwischen GMA und TEMPO und andererseits in der

nachlassenden thermischen Selbstinitiierung von Styrol zu sehen. Aus diesen Gründen kommt es bei Erhöhung des GMA-Anteils auf 40 mol% im Monomergemisch zu einer deutlichen Verlängerung der Induktionszeit, so dass nach 300 Minuten gerade ein Umsatz von 0,12 %/h erreicht werden konnte. Ähnliches wurde von Butz [110] auch für die Copolymerisation von Styrol mit Butylmethacrylat jedoch bei einer Polymerisationstemperatur von 130 °C gefunden.

Tabelle 4-3: Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten von S/GMA Copolymerisationen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Polymerisationsgemisches

Styrol /GMA Verhältnis [mol%]	v_{Brutto} [%/ h]
90 / 10	13,0
80 / 20	12,0
70 / 30	9,9
60 / 40	< 0,1

Zum Ausgleich der nachlassenden thermischen Selbstinitiierung wurde ab einem Monomeranteil von 40 mol% GMA der bei Reaktionstemperatur langsam zerfallende Initiator DCP zugesetzt. Die Ergebnisse dieser Copolymerisationen sind in Abbildung 4-2 dargestellt. Durch die Zugabe von 5 mmol/ L DCP lässt sich die abnehmende thermische Selbstinitiierung des Styrols bis zu einem Anteil von 40 mol% GMA kompensieren. Darüber hinaus sinkt die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit mit weiter zunehmendem Anteil an GMA im Reaktionsgemisch aus den oben diskutierten Gründen erneut. Zwar ließe sich die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit durch eine dem GMA-Gehalt angepasste DCP-Konzentration konstanter halten, aber bei Betrachtung der Polydispersitätsentwicklung in Abhängigkeit vom Umsatz kann festgestellt werden, dass aufgrund der vermehrten Disproportionierungsabbrüche mit steigendem GMA-Anteil die Kontrolle der Polymerisation verloren geht. Ab einem Gehalt von 60 mol% GMA werden Polydispersitäten deutlich über 1,5 erhalten. Da diese Copolymere in nachfolgenden Reaktionen als Rückgrat für Kammpolymere eingesetzt werden und ein zu hoher Anteil an GMA aufgrund von sterischen

Hinderungen bei nachfolgenden Kupplungsreaktionen zu Problemen führen kann, wurde hier auf weitere Untersuchungen verzichtet.

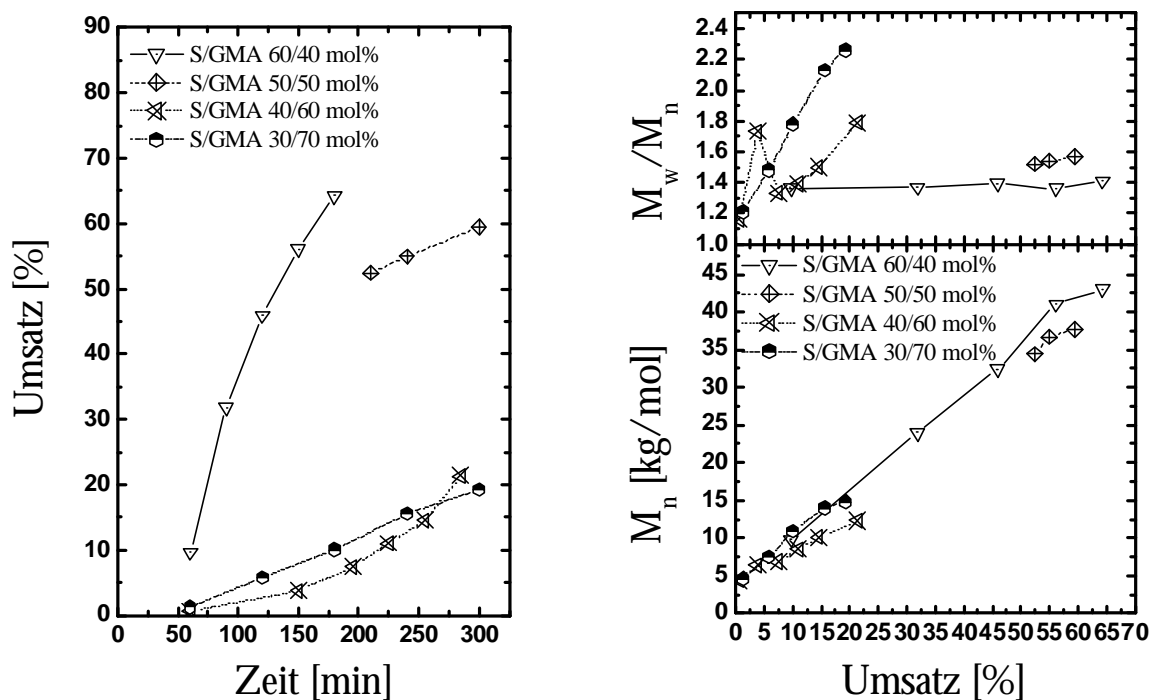


Abb.: 4-2 Umsatz-Zeit Verhalten, Entwicklung der Molmassen und Polydispersitäten von S/ GMA Copolymerisationen in Substanz, mit DCP bei 125°C; [BPO] = 0,01 mol/ L; [TEMPO] = 0,013 mol/ L; [DCP] = 0,005 mol/ L; Versuche JP 60/40 DCP; 50/50-30/70 DCP

Die Copolymerzusammensetzungen konnten über die Bestimmung des Sauerstoffwertes mit Hilfe der Elementaranalyse ermittelt werden. Das Copolymerisationsdiagramm zeigt, dass bis zu einem Anteil von ca. 50 mol% GMA vermehrt auch dieses in das Polymer eingebaut wird (Abbildung 4-3). Neben den experimentell gefundenen Copolymerisationsparametern $r_s = 0,36 \pm 0,08$ und $r_{GMA} = 0,54 \pm 0,18$, die nach der Methode von Kelen-Tüdös bestimmt wurden, sind zum Vergleich noch die Literaturwerte ($r_{GMA} = 0,46$ und $r_s = 0,47$) [116] in das Copolymerisationsdiagramm eingetragen.

Wie aus dem Copolymerisationsdiagramm ersichtlich hat TEMPO erwartungsgemäß keinen wesentlichen Einfluss auf die Copolymerzusammensetzung.

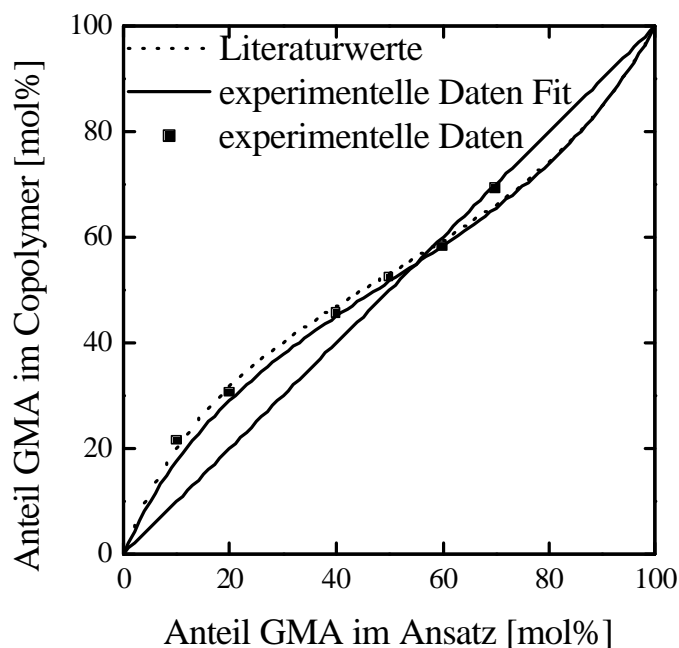


Abb.: 4-3: Copolymerisationsdiagramm für S/GMA Copolymerisationen; Experimentell $r_s = 0,36 \pm 0,08$ und $r_{GMA} = 0,54 \pm 0,18$ (Literaturwerte $r_s = 0,47 \pm 0,02$ und $r_{GMA} = 0,46 \pm 0,08$) [116]

Fazit:

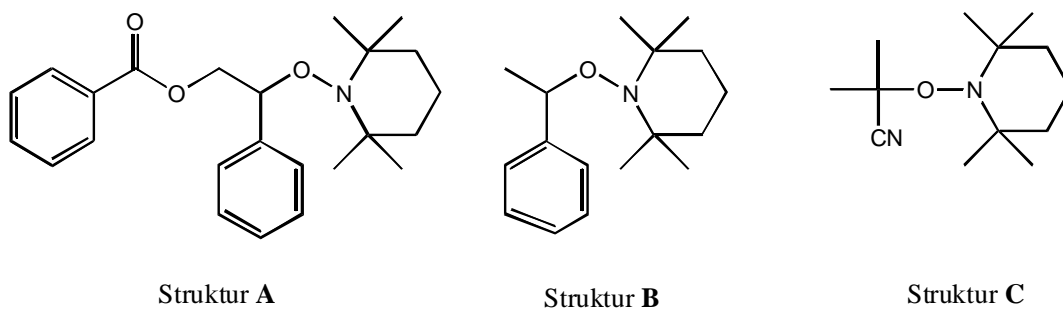
Bei Verwendung von Styrol als Comonomer für GMA ist es mit Hilfe der TEMPO kontrollierten radikalischen Polymerisation möglich, definierte Polymere mit einer geringen Polydispersität ($< 1,35$) bis zu einem Anteil von ca. 30 mol% GMA im Polymerisationsansatz zu erhalten. Durch die Zugabe von DCP kann die nachlassende thermische Selbstinitiation des Styrols ausgeglichen werden, und Copolymere können bis zu einem Anteil von 50 mol% GMA kontrolliert polymerisiert werden. Ein Vergleich der r -Werte zeigt, dass TEMPO keinen wesentlichen Einfluss auf die Copolymerzusammensetzung hat. Mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass die Epoxidringe nach der Rückgratsynthese noch vorhanden sind.

4.3 Synthese von endfunktionalisierten Polymeren

4.3.1 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k_{dis} von Disproportionierungsreaktionen zwischen Methacrylaten und N-Oxylen

4.3.1.1 Synthesen unimolekularer Initiatoren für kinetische Untersuchungen

Auf Grund eines definierten Initiierungsmechanismus und der daraus resultierenden Vorteile (Abschnitt 2.1.3) lassen sich Alkoxyamine gut als Initiator für kinetische Untersuchungen verwenden, bei denen die genaue Anzahl von gestarteten Polymerketten von entscheidender Bedeutung ist. In Schema 4-5 sind die drei Grundstrukturen von unimolekularen Initiatoren gezeigt, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert wurden.



Schema 4-5: Grundstrukturen der synthetisierten unimolekularen Initiatoren

Um einen möglichst schnellen Zugang zu diesen Verbindungen zu bekommen, wurden aus der Reihe von Synthesemöglichkeiten jeweils die präparativ einfachsten Methoden ausgewählt.

Unimolekulare Initiatoren der Struktur A können in einer BPO initiierten Reaktion mit Styrol dargestellt werden [36]. Die hierbei entstehenden Styrolradikale werden sofort von dem der Reaktion zugesetzten N-Oxyl abgefangen. Bei einer Reaktionstemperatur von maximal 90 °C ist das Gleichgewicht der reversible terminierten C-O Bindung vollständig auf der geschlossenen Seite, so dass keine Polymerisation stattfinden kann. Da N-Oxyle keine Sauerstoff-Sauerstoff Bindungen eingehen ist es nicht möglich,

dass BPO Radikale direkt mit N-Oxylen terminieren. Tabelle 4-4 gibt eine Übersicht über die hergestellten Initiatoren.

Tabelle 4-4: Hergestellte Initiatoren der Struktur **A**; 4-Acetamino-TEMPO (AA-T), 4-Hydroxy-TEMPO (OH-T), TEMPO (T) Versuche KB 115, 127, 128

N-Oxyl	Reaktionstemperatur	Reaktionszeit	Ausbeute
AA-T	80 °C	22 h	67 %
OH-T	80 °C	20 h	19 %
T	80 °C	20 h	34 %

Nach dieser Methode gelang es weiterhin, einen unimolekularen Initiator mit einer Methylmethacrylateinheit anstelle der sonst üblichen Styroleinheit herzustellen. Nach einer Reaktionszeit von 2,5 h konnte bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C ein Umsatz von 5 % erreicht werden. Die Ursache für den niedrigen Umsatz unter den gewählten Reaktionstemperaturen ist in der geringeren Stabilität der C-O Bindung bei Verwendung einer Methacrylatmonomereinheit zu sehen. Nach der Inkrementmethode von Fischer et al. [34] ergibt sich für die Dissoziation der C-O Bindung von ^tBuMA im Vergleich zu Styrol eine um ca. 13 KJ/mol verminderte Aktivierungsenergie (Abschnitt 2.1.2). Diese Verbindungen könnten zur Bestimmung der Aktivierungsenergien der Dissoziation von C-O Bindungen zwischen Methacrylaten und N-Oxylen eingesetzt werden [22].

Unimolekulare Initiatoren der Struktur **B** können aus Ethylbenzol in Anwesenheit von N-Oxylen durch eine Wasserstoffübertragungsreaktion mit Hilfe von *tert*-Dibutylperoxid erhalten werden (Abschnitt 2.1.3) [36]. Tabelle 4-5 zeigt die auf diesem Weg erhaltenen unimolekularen Initiatoren. Die direkte Verknüpfung eines Initiatormoleküls mit einem N-Oxyl zu einem unimolekularen Initiator der Struktur **C** konnte in einer Reaktion von AIBN mit 4-OH-TEMPO in Benzol erreicht werden. Bei einer Temperatur von 0 °C und einer Reaktionszeit von 9 h konnte das Produkt mit einer Ausbeute von 40 % isoliert werden. Die Synthese eines BPO-TEMPO Adduktes nach Wu et al. [100] konnte trotz mehrfacher Versuche nicht realisiert werden. Dieses Ergebnis steht in Einklang mit der Aussage, dass N-Oxyle nicht direkt mit Sauerstoffradikalen kombinieren [36].

Tabelle 4-5: Hergestellte Initiatoren der Struktur **B**: Versuche KB 117, 179, 180

N-Oxyl	Reaktionstemperatur	Reaktionszeit	Ausbeute
AA-T	Rückfluss	18 h	39 %
OH-T	Rückfluss	18 h	45 %
T	Rückfluss	18 h	42 %

Um die Funktionsfähigkeit der unimolekularen Initiatoren zur Initiierung von Polymerisationen zu überprüfen, wurden diese anschließend in Substanzpolymerisationen von Styrol bei einer Temperatur von 120 °C eingesetzt (Abbildung 4-4).

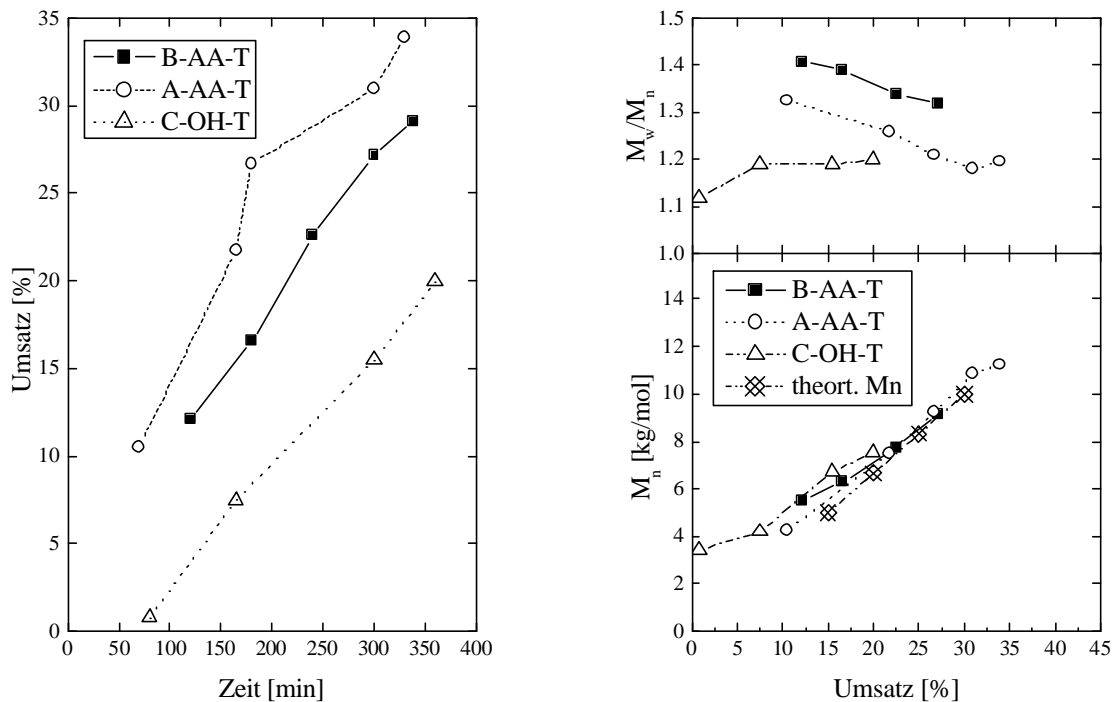


Abb.: 4-4: Entwicklung des Umsatzes mit der Reaktionszeit, sowie der Molmassen und Polydispersitäten mit dem Umsatz für Styrolsubstanpolymerisationen; Reaktionstemperatur 120 °C; Initiatoren: Struktur A-AA-T (KB 115), Struktur B-AA-T (KB 116), Struktur C-OH-T (KB 126); $[I] = 27 \text{ mmol/L}$ (Versuche KB 132, 136, 138, 139)

Bei Betrachtung des Umsatz-Zeit Verhaltens kann beim Einsatz von unimolekularen Initiatoren der Struktur C eine deutliche Induktionszeit beobachtet werden. Der Grund dafür könnte sein, dass nach Dissoziation des unimolekularen Initiators, nicht alle Initiator-moleküle eine Polymerisation starten und auf diese Weise ein TEMPO Überschuss entsteht, der erst durch die aus der thermischen Selbstinitiierung entstehenden Radikale kompensiert werden muss.

Die Molmassenentwicklungen zeigen in Abhängigkeit vom Umsatz einen linearen Verlauf. Wegen der guten Übereinstimmung der experimentellen mit den theoretischen zahlenmittleren Molmassen kann davon ausgegangen werden, dass bei Polymerisationen, die durch unimolekulare Initiatoren gestartet werden, die tatsächliche Radikalkettenkonzentration gut mit der Initiatorkonzentration übereinstimmt. Somit lassen sich diese unimolekularen Initiatoren sehr gut zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante von Disproportionierungsreaktionen k_{dis} zwischen N-Oxylen und Methacrylaten einsetzen.

4.3.1.2 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k_{dis} mit Hilfe unimolekularer Initiatoren

Burguiere et al. [26] untersuchten den Einfluss der freien TEMPO Konzentration auf die Polymerblocklänge von Butylmethacrylat in TEMPO kontrollierten radikalischen Polymerisationen. Dabei wurde gefunden, dass bei bekannter Anzahl von gestarteten Polymerketten mit Gleichung 4-1 die Geschwindigkeitskonstante für die Disproportionierungsreaktion zwischen Polybutylmethacrylat-Radikalen und freiem TEMPO ermittelt werden kann. Nach Gleichung 4-1 ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem erreichten Polymerisationsgrad und der freien N-Oxyl Konzentration, je höher die N-Oxyl Konzentration, desto kleiner der Polymerisationsgrad.

$$N_{BMA} = \frac{k_p [M]_0}{k_{dis} [T^\bullet]_0} \quad (4-1)$$

Die Herleitung von Gleichung 4-1 ist in Abschnitt 2.1.3 vorgestellt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, diese Methode auf die Untersuchung von Disproportionierungsreaktionen zwischen verschiedenen N-Oxylen und Methacrylaten anzuwenden. Da für die Berechnung von k_{dis} die Geschwindigkeitskonstanten für die Polymerisationen k_p benötigt werden, wurden für diese Untersuchungen Methylmethacrylat und Butylmethacrylat ausgewählt und in Gegenwart von verschiedenen Konzentrationen an freiem TEMPO mit den zuvor synthetisierten unimolekularen Initiatoren in Substanz polymerisiert. Wie schon in Abschnitt 2.1.3 diskutiert, ergibt sich bei diesen Experimenten das Problem, einen Kompromiss in der Wahl der freien N-Oxyl-Konzentrationen einzugehen. Um nach dem kinetischen Modell von Burguiere et al. [26] während der Polymerisation eine möglichst konstante N-Oxyl Konzentration zu gewährleisten und den Einfluss des N-Oxyls aus dem reversiblen Kombinations-Dissoziationsgleichgewicht gering zu halten, sollte eine möglichst hohe zusätzliche N-Oxyl Konzentration eingesetzt werden. Eine zu hohe N-Oxyl Konzentration kann jedoch das Gleichgewicht sehr stark in Richtung der temporär deaktivierten Polymerketten verschieben, so dass keine Polymerisation mehr stattfindet.

Durch die relativ hohen N-Oxyl Konzentrationen entstehen bei der Verwendung von unimolekularen Initiatoren nur sehr kurzkettige Verbindungen, die mit Blick auf einen durchschnittlichen Polymerisationsgrad nur sehr schwer zu charakterisieren sind. So konnten die in der Polymerchemie üblichen Verfahren zur Aufarbeitung der Proben nicht angewendet werden. Alle Proben mussten zur Restmonomerentfernung teilweise bis zu 14 Tagen unter Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden. Trotzdem kann nicht davon ausgegangen werden, dass alle Proben vollständig frei von Restmonomer sind. Ein Teil der Produkte hatte so kleine Molmassenverteilungen, dass die GPC nicht zur Messung eingesetzt werden konnte. Auch durch die Anwendung einer linearen Kalibrierung, mit Paraffinölen als Standard zur Bestimmung von Verteilungen in Systemen mit kleinen Molmassen, konnten keine Aussagen über den durchschnittlichen Polymerisationsgrad gewonnen werden. Andere in der Polymerchemie etablierte Messverfahren zur Bestimmung von Molmassenverteilungen konnten ebenfalls nicht für diese Verbindungen angewendet werden. Durch die sehr niedrigen Umsätze bei diesen Untersuchungen wird bei

Verwendung von Ampullen teilweise so wenig Polymerisationsprodukt erhalten, dass umfangreichere Analysen nicht durchgeführt werden konnten.

Strukturelle Aussagen über die Polymerisationsprodukte können aus MALDI-ToF Spektren gewonnen werden (Abbildung 4-5).

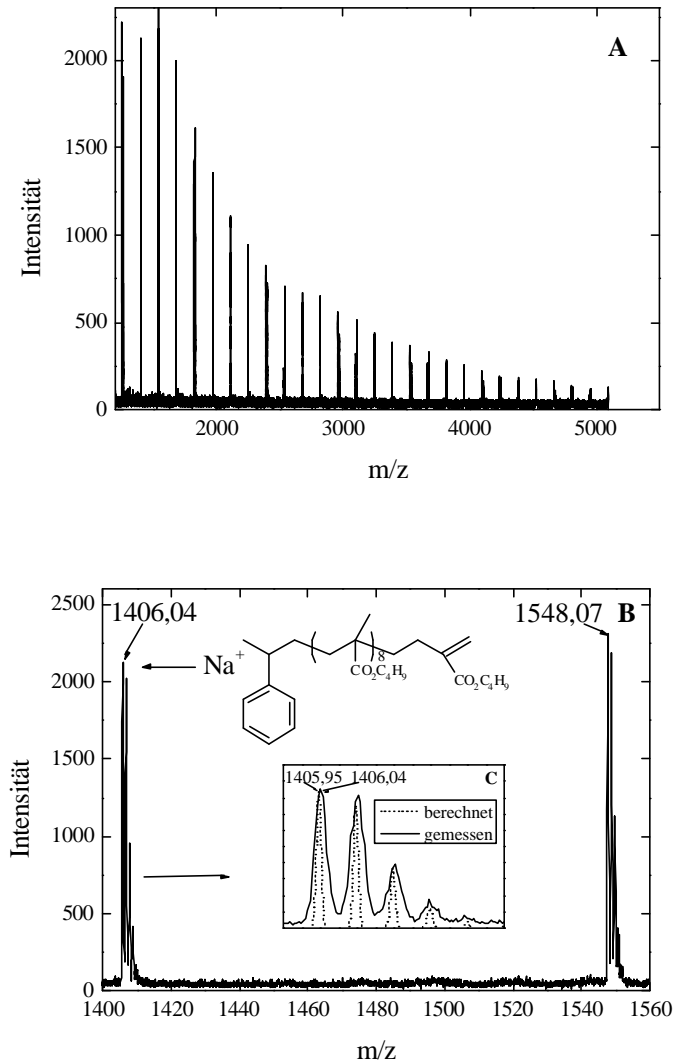


Abb.: 4-5 MALDI-ToF Spektrum des Produktes einer Butylmethacrylatpolymerisation initiiert mit einem unimolekularen Initiator der Struktur **B-AA-T**, $[I] = 5 \text{ mmol/L}$, $[T\cdot]_0 = 2 \text{ mmol/L}$; Temperatur 130°C , Reaktionsdauer 7 h, Versuch KB 151; Teil A = gesamtes Spektrum; Teil B = Ausschnitt der sich jeweils wiederholenden Peaks; Teil C = Isotopenverteilungen des Hauptpeaks nach **B**- $(\text{BuMA})_8\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9)=\text{CH}_2$, Meßbedingungen

Im MALDI-ToF Spektrum (Teil **A**, Abbildung 4-5) sind ausschließlich die Peaks des mit dem unimolekularen Initiator gestarteten und über die Disproportionierungsreaktion abgebrochenen Produktes (Struktur **a**, Tabelle 4-6) zu erkennen, welche sich jeweils genau um die Masse einer Monomereinheit unterscheiden. Ein Vergleich der berechneten mit der gemessenen Masse des monoisotopischen Produktpeaks zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. In Tabelle 4-6 sind einige berechnete Massen möglicher Polymerisationsprodukte mit dem im Spektrum Teil **B** (Abbildung 4-5) auftretenden Peaks verglichen. In dem untersuchten Molmassenbereich erreicht das hier verwendete Gerät eine Auflösung von 0,6 Dalton.

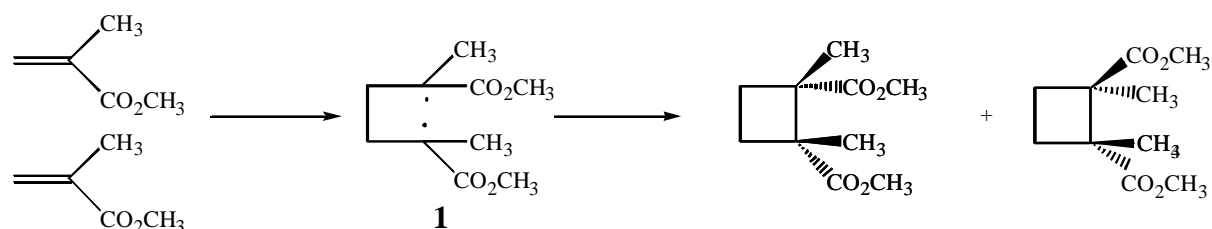
Tabelle 4-6: Gegenüberstellung der berechneten und gemessenen monoisotopischen Peaks aus dem MALDI-ToF Spektrum in Abbildung 4-5; Versuch KB 151, x = Anzahl der Monomereinheiten

Struktur		x	Masse (monoisotopischer Peak)	
			berechnet	experimentell
a	$[\text{C}_8\text{H}_9-(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2)_x-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9)=\text{CH}_2\text{Na}]^+$	8	1405,95	1406,04
b	$[\text{C}_8\text{H}_9-(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2)_x-\text{AA}-\text{TNa}]^+$	7	1477,81	nicht detektiert
c	$[\text{C}_8\text{H}_9-(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2)_x-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9)\text{CH}_3\text{Na}]^+$	8	1407,95	nicht detektiert
d	$[(\text{C}_8\text{H}_9)_2-(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2)_x\text{Na}]^+$	9	1513,09	nicht detektiert
e	$[\text{AA}-\text{T}-(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2)_x-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9)=\text{CH}_2\text{Na}]^+$	8	1515,07	nicht detektiert
f	$[(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2)_x-(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9)=\text{CH}_2)_2\text{Na}]^+$	8	1441,74	nicht detektiert

Nach Tabelle 4-6 konnte kein Produkt detektiert werden, welches durch Kombinations- (Struktur **d**) sowie Disproportionierungsabbruch (Struktur **c**) zwischen zwei Polymerketten entstehen würde. Im Falle des Butylmethacrylates lässt sich auch die Rückübertragung eines Wasserstoffatoms auf eine wachsende Polymerkette unter Rückbildung des N-Oxyls nach Schema 2-6 ausschließen. Über die Vollständigkeit der Disproportionierungsreaktionen können keine definitiven Aussagen getroffen werden. Bei Messungen mit einer DHB-Matrix ohne Salzzusatz würde ein TEMPO-terminierter Polystyrolmakroinitiator im Spektrum nachweisbar sein. Da aber bislang keine TEMPO-terminierten Polybutylmethacrylatproben vermessen wurden, kann nur

vermutet werden, dass auch diese unter den gewählten Messbedingungen detektierbar sind. Unter dieser Annahme würden nach einer Reaktionszeit von ca. 7 h keine TEMPO-terminierten Polymerketten (Struktur **b**) mehr vorhanden sein, da im Spektrum die entsprechenden Peaks nicht gefunden wurden.

Ähnlich wie bei Styrol wird bei Methacrylaten ebenfalls eine thermische Selbstinitiierung, wenngleich mit einer deutlich geringeren Startgeschwindigkeit, diskutiert. Der Mechanismus dieser Reaktion ist bisher umstritten. Nach Moad et al. [101] reagieren zwei Methacrylateinheiten unter Bildung eines Diradikals **1**, welches in der Lage wäre, eine Polymerisation zu starten (Schema 4-6).



Schema 4-6: möglicher Mechanismus der thermischen Selbstinitiierung von Methacrylaten nach Moad et al. [101]

Nach Tabelle 4-6 kann davon ausgegangen werden, dass trotz einer Reaktionszeit von ca. 7 h kein nach dem von Moad et al. [101] vorgeschlagenem Mechanismus thermisch initiiertes Polymerisationsprodukt (Struktur **e**, **f**) auftritt. Zusammenfassend lässt sich schließen, dass während der Reaktionszeit alle Polymerketten durch unimolekulare Initiatoren gestartet wurden. Neben der von Burguiere et al. [26] angenommenen Disproportionierungsreaktion zwischen Methacrylaten und TEMPO konnten keine anderen Reaktionen nachgewiesen werden. Aufgrund der nachlassenden Peakintensitäten mit steigender Molmasse kann aus den MALDI-Tof Spektren keine Aussage über Molmassenverteilungen entnommen werden.

Eine Abschätzung des durchschnittlichen Polymerisationsgrades kann mit Hilfe von ¹H-NMR Spektroskopie gegeben werden (Abbildung 4-6). Die aromatischen Protonen des unimolekularen Initiators erscheinen bei einer Verschiebung von 7.0 ppm. Das Multiplett bei einer Verschiebung von 3.7 ppm kann den Protonen am C₁ der Butoxygruppe des Methacrylates zugeordnet werden. Durch das Verhältnis dieser

beiden Peakflächen kann nach Gleichung 4-2 ein durchschnittlicher Polymerisationsgrad errechnet werden.

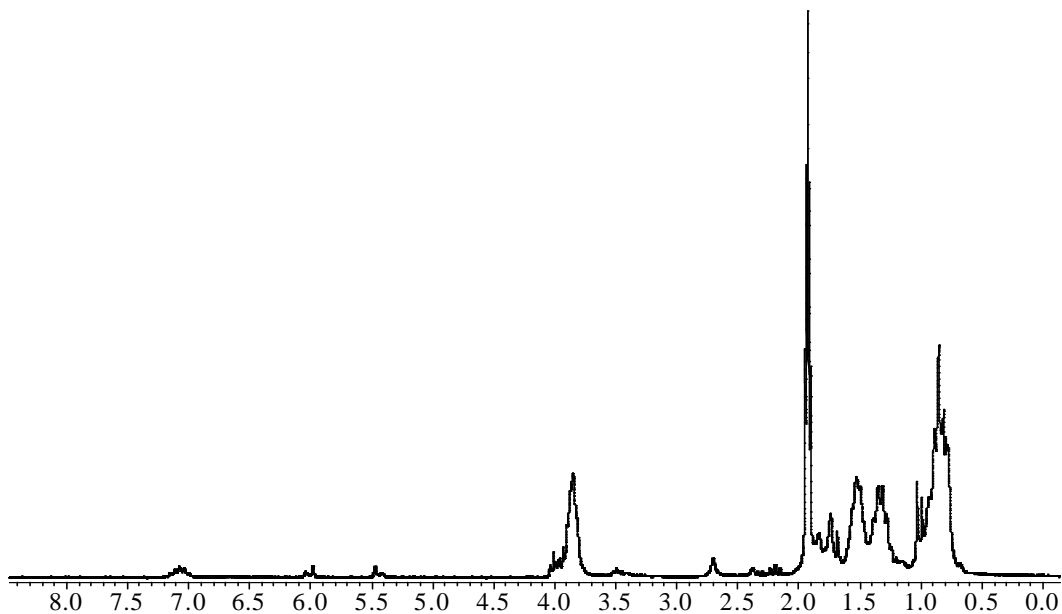


Abb.: 4-6 $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des Produktes einer Butylmethacrylatpolymerisation initiiert mit einem unimolekularen Initiator der Struktur **B-AA-T**, $[I] = 5 \text{ mmol/L}$, $[T\cdot]_0 = 2 \text{ mmol/L}$; Temperatur 130°C , Reaktionsdauer 7 h, Versuch KB 150

$$X = \frac{A_M}{A_I} * \frac{5}{2} \quad (4-2)$$

mit: X = Polymerisationsgrad

A_M = Fläche Methacrylat

A_I = Fläche Initiator

Eine weitere Möglichkeit, eine Aussage über den durchschnittlichen Polymerisationsgrad zu treffen, besteht in der Nutzung der Umsatzdaten der Polymerisationen. Unter der Voraussetzung, dass jedes Initiator-molekül eine Polymerkette startet und durch den Umsatz die Anzahl der insgesamt verbrauchten Methacrylateinheiten bekannt ist, kann aus dem Quotienten die Anzahl der durchschnittlich pro gestarteter Kette angelagerten Einheiten bestimmt werden (Gleichung 4-3).

$$X = \frac{m_p / M_M}{n_I} \quad (4-3)$$

mit: m_p = Masse Polymer
 M_M = Molmasse Monomer
 n_I = Stoffmenge Initiator

In Abbildung 4-7 sind die über die Umsatzdaten erhaltenen durchschnittlichen Polymerisationsgrade in Abhängigkeit von der Menge an zusätzlich eingesetztem N-Oxyl einerseits für die Disproportionierung zwischen verschiedenen TEMPO-Derivaten und Methylmethacrylat und andererseits für die Reaktion zwischen AA-TEMPO und Methyl- sowie Butylmethacrylat dargestellt.

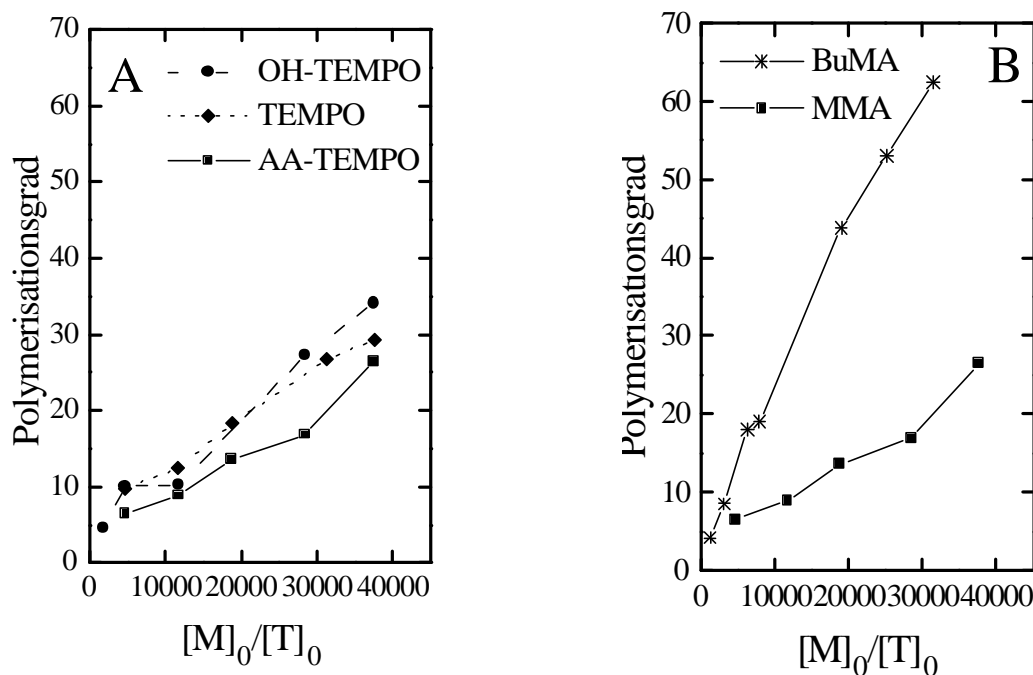


Abb.: 4-7 Einfluss der freien N-Oxyl Konzentration auf den Polymerisationsgrad bei einer Reaktionstemperatur von 130°C; $[unimol. I] = 5 \text{ mmol/L}$; Substanzpolymerisation; Reaktionszeit 7-16 h; Teil A: MMA mit verschiedenen TEMPO-Derivaten; Teil B: AA-TEMPO mit BuMA und MMA; Versuche KB 148-152, 181-183; 161-165, 188, 189; 171-175, 186, 187; 192-197; 213-218

Es zeigt sich grundsätzlich, dass in allen Fällen der Polymerisationsgrad mit sinkender N-Oxyl Konzentration steigt. Unter identischen Reaktionsbedingungen kann kein wesentlicher Unterschied zwischen den verschiedenen TEMPO-Derivaten gefunden werden (Abbildung 4-7 **A**). Im Vergleich zu Methylmethacrylat werden in der AA-TEMPO kontrollierten Polymerisation von Butylmethacrylat höhere Polymerisationsgrade bei den entsprechenden zusätzlichen AA-TEMPO Konzentrationen erreicht (Abbildung 4-7 **B**).

Durch Umstellen von Gleichung 4-1 kann aus der Steigung m der Auftragung des Polymerisationsgrades gegen $[M]_0/[T]_0$ die Geschwindigkeitskonstante k_{dis} der einzelnen Systeme nach Gleichung 4-4 berechnet werden (Tabelle 4-7).

$$k_{dis} = \frac{k_p}{m} \quad (4-4)$$

Die über die GPC bestimmten Konstanten wurden aus weniger Datenpunkten ermittelt, weil bei hohen zusätzlichen TEMPO-Konzentrationen, wie schon diskutiert, die Molmassen außerhalb der Kalibrierung der GPC lagen.

Nach Tabelle 4-7 kann für die meisten Messreihen ein guter linearer Zusammenhang und eine relativ geringe Streuung der einzelnen Datenpunkte um die Regressionsgerade gefunden werden.

Aufgrund der Fehler, die bei der Abschätzung des Polymerisationsgrades über die einzelnen Bestimmungsmethoden auftreten und der damit verbundenen Schwankungen der einzelnen k_{dis} sind detaillierte Aussagen über das Disproportionierungsverhalten schwierig.

Tabelle 4-7: k_{dis} für die untersuchten Systeme; [unimol. I] = 5 mmol/ L; Temperatur 130 °C; Substanzpolymerisationen, Reaktionszeit 7-16 h; Versuche im Anhang, Polymerisationsgrade wurden für jede Messreihe über $^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$, Umsatzdaten und GPC bestimmt

System	lineare Regression				k_p [$\text{L}^*\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$] [26, 113]	k_{dis} [$\text{L}^*\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$]
	Methode	Steigung	$s^{1)}$	$r^{2)}$		
BuMA-AA-T	Umsatz	0,00195	0,00008	0,996	3900	2,00E+06
	NMR	0,00220	0,00018	0,990	3900	1,77E+06
	GPC	0,00219	0,00012	0,997	3900	1,8E+06
BuMA-T	Literaturwert [26]				3900	1,4E+06
MMA-AA-T	Umsatz	0,00058	0,00007	0,956	3200	5,5E+06
	NMR	0,00024	0,00009	0,811	3200	1,3E+07
	GPC	0,00132	0,00015	0,980	3200	2,4E+06
MMA-OH-T	Umsatz	0,00081	0,00007	0,991	3200	4,0E+06
	NMR	0,00097	0,00008	0,990	3200	3,3E+06
	GPC	0,00090	0,00014	0,988	3200	3,6E+06
MMA-T	Umsatz	0,00063	0,00003	0,907	3200	5,1E+06
	NMR	0,00156	0,00031	0,945	3200	2,1E+06
	GPC	0,00310	0,00011	0,999	3200	1,0E+06

¹⁾Standardabweichung der Steigung

²⁾Regressionskoeffizient

Nach den in Tabelle 4-7 dargestellten k_{dis} zwischen MMA und den einzelnen TEMPO-Derivaten kann das Verhalten dieser in Disproportionierungsreaktionen als vergleichbar eingeschätzt und somit ein Mittelwert sowie dessen Standardabweichung für die einzelnen Auswertmethoden errechnet werden. Für die Disproportionierungsreaktion zwischen MMA und TEMPO lässt sich auf diese Weise für die Umsatzbestimmung $k_{dis} = 4,9 \cdot 10^6 \pm 7,8 \cdot 10^5 \text{ L}^*\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$, für die $^1\text{H-NMR}$ Methode $k_{dis} = 2,7 \cdot 10^6 \pm 8,5 \cdot 10^5 \text{ L}^*\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ sowie für die GPC Auswertung $k_{dis} = 2,3 \cdot 10^6 \pm 1,3 \cdot 10^6 \text{ L}^*\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ erhalten. Die im Rahmen der Arbeit ermittelten

k_{dis} für das System BuMA/AA-TEMPO stimmen sehr gut mit dem Literaturwert für BuMA/TEMPO ($k_{dis} = 1,4 \cdot 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [26] überein.

Ein Problem bei der Bestimmung von k_{dis} mit Hilfe von unimolekularen Initiatoren stellt neben den sehr geringen Molmassen das in den Proben verbleibende Restmonomer dar. Durch den Einsatz von Makroinitiatoren, welche nach der Disproportionierungsreaktion wieder ausgefällt werden können, sollten diese beiden Probleme umgangen werden. Allerdings kann hier aufgrund nicht N-Oxyl terminierter Polymerketten, die bei der Herstellung des Makroinitiators entstehen, die genaue Anzahl der Polymerketten, die für Disproportionierungsreaktionen zur Verfügung stehen, nicht genau bestimmt werden. Um den nicht N-Oxyl terminierten Anteil möglichst gering zu halten, wurden Makroinitiatoren bei einer Temperatur von 120 °C hergestellt. Ein Kettenverlängerungsversuch zur Abschätzung des nicht terminierten Anteils zeigt kein Tailing in der Molmassenverteilungskurve im Bereich des Makroinitiators.

Eine Bestimmung des Polymerisationsgrades über den Umsatz, wie im Fall der unimolekularen Initiatoren, konnte beim Einsatz von Makroinitiatoren nicht durchgeführt werden. Da ein kleiner Teil des eingesetzten Makroinitiators nach der Disproportionierungsreaktion aufgrund des Ausfällvorgangs nicht mehr zurückgewonnen werden konnte und während der Reaktion nur eine geringe Massenzunahme erfolgt, wurden häufig scheinbar negative Umsätze bestimmt. Bei Verwendung von Makroinitiatoren lässt sich der Polymerisationsgrad gut über den Sauerstoffgehalt der Probe mit Hilfe der Elementaranalyse bestimmen. Bei Verwendung eines Polystyrolmakroinitiators für die Disproportionierungsreaktionen zwischen Methylmethacrylat und TEMPO bei einer Temperatur von 130 °C konnte $k_{dis} = 7,2 \cdot 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Tabelle 4-8) ermittelt werden. Dieser Wert zeigt im Rahmen dieser Bestimmungsmethode eine relativ gute Übereinstimmung mit dem aus Tabelle 4-7 berechneten Werten. In Abbildung 4-8 **A**, **B** ist der Einfluss der Temperatur auf das Polymerisationsverhalten von Methacrylaten in Anwesenheit von freiem TEMPO dargestellt.

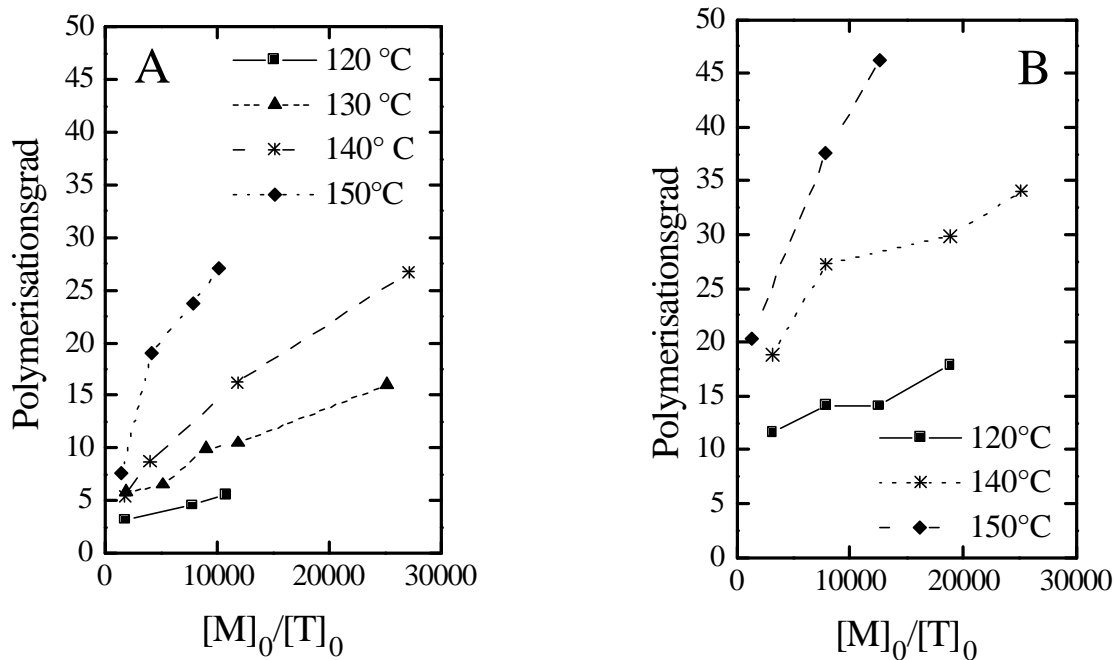


Abb.: 4-8 Einfluss der freien N-Oxyl Konzentration auf den Polymerisationsgrad bei verschiedenen Reaktionstemperaturen; $[MI] = 5 \text{ mmol/L}$; Substanzpolymerisation; Reaktionszeit 7-16 h; Teil A: PS-T Makroinitiator, Disproportionierung MMA/TEMPO; Teil B: [unimolekularer Initiator] = 5 mmol/L B-OH-TEMPO, Disproportionierung BUMA/OH-TEMPO; Versuche KB 506, 514, 522, 530; KB 282-307

Nach Abbildung 4-8 zeigt sich, dass sowohl für das System MMA/TEMPO als auch für BuMA/OH-TEMPO mit zunehmender Temperatur mehr Monomereinheiten angelagert werden. Dies lässt den Schluss zu, dass eine Erhöhung der Temperatur einen wesentlich stärkeren Einfluss auf k_p als auf k_{dis} hat.

Werden aus den Steigungen der Auftragungen in Abbildung 4-5 die entsprechenden k_{dis} nach Gleichung 4-4 berechnet, so tritt der Effekt auf, dass diese mit zunehmender Temperatur scheinbar sinken. Soll der Einfluss der Temperatur auf das Gesamtsystem untersucht werden, ist eine von k_p unabhängige Betrachtung von k_{dis} nicht möglich. In Tabelle 4-8 sind die Ergebnisse der Untersuchungen zusammengefasst.

Tabelle 4-8: Einfluss der Temperatur auf k_p/k_{dis} für MMA/TEMPO; $[MI] = 5 \text{ mmol/L}$ gestartet mit PS-MI (7500 g/mol); Versuche KB 506, 514, 522, 530; BuMA-OH-T gestartet mit unimolekularen Initiator (5 mmol/L) KB 282-307 Substanzpolymerisationen, Reaktionszeit 7-16 h

System	T [K]	Fit lineare Regression			k_p [$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$] [26, 113]	k_p/k_{dis}
		Steigung	S ¹⁾	r ²⁾		
MMA-T MI	393	0,00026	0,00003	0,994	2700	2,60E-04
	403	0,00045	0,00004	0,988	3200	4,50E-04
	413	0,00082	0,00007	0,993	3700	8,20E-04
	423	0,00211	0,00046	0,955	4300	2,11E-03
BuMA-OH-T	393	0,00037	0,00008	0,953	3400	3,70E-04
	413	0,00059	0,00017	0,930	4600	5,90E-04
	423	0,00230	0,00022	0,995	5000	2,30E-03

¹⁾Standardabweichung der Steigung

²⁾Regressionskoeffizient

Auch hier kann ein guter linearer Zusammenhang sowie eine geringe Streuung der einzelnen Datenpunkte um die Regressionsgerade gefunden werden. In beiden untersuchten Systemem nimmt der Quotient k_p/k_{dis} ca. um den Faktor zehn zu, wenn die Reaktionstemperatur von 120 °C auf 150 °C erhöht wird. Da eine Trennung der beiden Geschwindigkeitskonstanten nicht möglich ist, wurde auf die Bestimmung der Aktivierungsenergie von k_{dis} nach Arrhenius verzichtet.

Fazit:

In Polystyrolpolymerisationen konnte gezeigt werden, dass sich unimolekulare Initiatoren sehr gut für kinetische Untersuchungen eignen, bei denen die genaue Zahl von gestarteten Ketten wichtig ist. Für das Abfließen des von Burguiere et al. [26] vorgeschlagenen bimolekularen Reaktionsmechanismus spricht, dass eine klare

Abhängigkeit der erreichten Kettenlänge von der freien TEMPO-Konzentration zu beobachten ist und dass mit Hilfe der MALDI-Tof-Spektroskopie ausschließlich das postulierte Reaktionsprodukt nachgewiesen werden konnte.

Auf Grund der bei den Disproportionierungsreaktionen entstehenden sehr kurzkettigen Produkte und der sehr geringen Probenmengen ist schwierig, den genauen Polymerisationsgrad der Oligomere zu erhalten. Somit werden in Abhängigkeit von der durchgeführten Bestimmungsmethode für das System MMA/TEMPO bei einer Temperatur von 130 °C Mittelwerte für $k_{dis} = 2,3 \cdot 10^6 - 4,9 \cdot 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ errechnet. Da bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Disproportionierungsreaktion k_{dis} nicht getrennt von k_p bestimmt werden konnte, wurde auf die Berechnung der Aktivierungsenergie verzichtet.

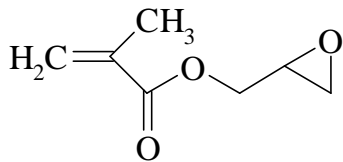
4.3.2 Synthese endfunktionalisierter Polymere

4.3.2.1 Untersuchungen von Disproportionierungsreaktionen zwischen funktionalisierten Methacrylaten und N-Oxylen

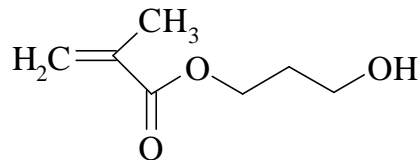
Wie in Abschnitt 2.1.4 beschrieben, wurde am Beispiel der N-Oxyl kontrollierten Polymerisation von Butylmethacrylat gezeigt, dass sich auf Grund einer Disproportionierungsreaktion zwischen dem freien N-Oxyl und dem wachsenden Radikalkettenende ω -ungesättigte Polymerketten und Hydroxylamin-Derivate bilden (vgl. Schema 2-5). Diese Disproportionierungsreaktion soll im Rahmen dieser Arbeit genutzt werden, um endfunktionalisierte lineare Polymerketten zu synthetisieren.

Zunächst wurde das Verhalten von funktionalisierten Methacrylaten in Disproportionierungsreaktionen an einem N-Oxyl terminierten Styrolmakroinitiator als Modellsubstanz mit verschiedenen kommerziell erhältlichen funktionalisierten Methacrylaten untersucht. Die Molmasse des Makroinitiators ($M_n = 3200 \text{ g/mol}$) wurde so gewählt, dass einerseits die Polymere durch Ausfällen vom Restmonomer zu trennen und andererseits $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen an den Produkten durchführen zu

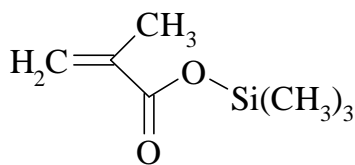
können. Die verwendeten Methacrylate sind in Schema 4-7 gezeigt. Zwischen den funktionellen Gruppen dieser Methacrylate sind eine Reihe von Reaktionen möglich, z.B. reagieren primäre Alkohole sehr gut in einer nukleophilen Addition mit Epoxiden und Carbonsäurechloriden. Alle Methacrylate wurden bei einer konstanten Polystyrolmakroinitiatorkonzentration von 5 mmol/ L mit unterschiedlichen Mengen an zusätzlich zugesetztem N-Oxyl bei einer Temperatur von 130 °C in Masse polymerisiert. Um ein vollständiges Ablaufen der Reaktion zu gewährleisten, wurden alle Proben über Nacht im Heizblock belassen.



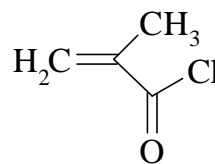
Methacrylsäureglycidylester (GMA)



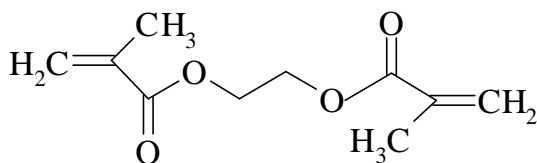
Methacrylsäure-3-hydroxypropylester (HM)



Methacrylsäure-(trimethylsilyl)-ester



Methacrylsäurechlorid (MASCl)



Ethylenglykoldimethacrylat (EDMA)

Schema 4-7: Kommerziell erhältliche funktionalisierte Methacrylate, die zur Untersuchung der Disproportionierungsreaktion zwischen Methacrylaten und N-Oxylen eingesetzt wurden

Die umgesetzten Makroinitiatoren wurden in einem geeigneten Fällungsmittel mehrfach gefällt und mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und

GPC untersucht. Um sicherzustellen, dass die Analysenergebnisse nicht durch in der Probe verbliebenes Restmonomer verfälscht werden, wurden vor dem jeweiligen Analysengang alle Proben thermogravimetrisch auf Restmonomer untersucht. Diese Methode eignet sich gut, um den Restmonomergehalt zu bestimmen. In Abbildung 4-9 sind die TGA-Kurven für reinen Methacrylsäure-3-hydroxypropylester, eine Polymerprobe mit einem geringen Anteil an Restmonomer und eine Probe ohne Restmonomer gezeigt.

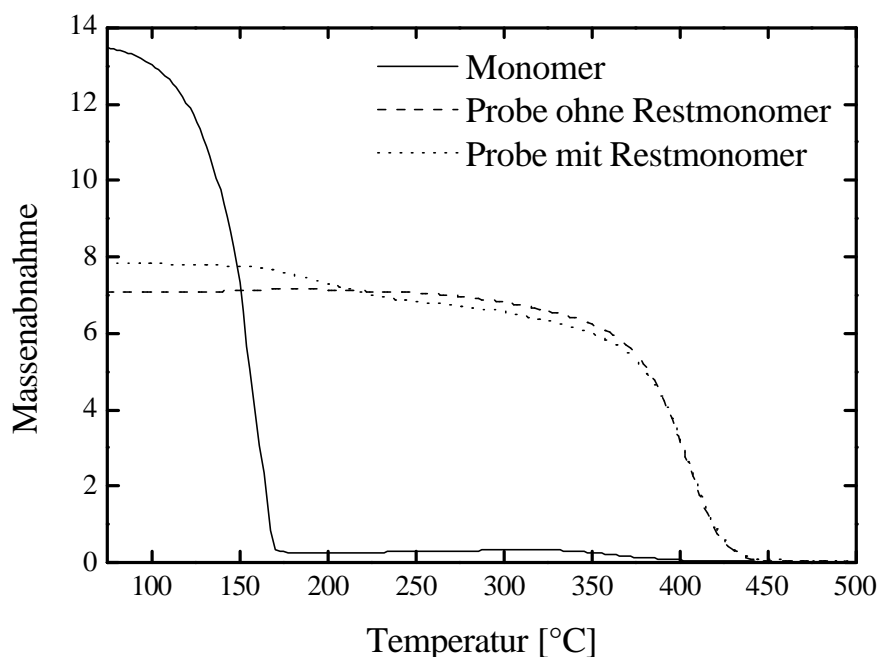


Abb.: 4-9: TGA Kurven von Methacrylsäure-3-hydroxypropylester, einer Polymerprobe mit einem Rest an Methacrylsäure-3-hydroxypropylester, sowie einer Polymerprobe ohne Restmonomer

In der TGA-Kurve der Probe mit Restmonomer erscheint in einem Temperaturbereich von 175–275 °C eine Stufe, die auf die Massenabnahme der Probe durch verdampfendes Restmonomer zurückzuführen ist.

Durch Nutzung von $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie kann die Anzahl der angelagerten Methacrylateinheiten abgeschätzt werden. Abbildung 4-10 zeigt ein $^1\text{H-NMR}$ Spektrum eines mit Methacrylsäureglycidylester polymerisierten Styrolmakroinitaliators.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 4-10) erscheinen die Signale der Phenylprotonen der Styroleinheiten des Makroinitiators bei einer Verschiebung von ca. 6,3 ppm, die Protonensignale der neu gebildeten endständigen Doppelbindung bei 6,1 und 5,6 ppm und die beiden Protonensignale der Epoxidgruppe bei ca. 2,6 und 2,8 ppm. Durch Integration dieser spezifischen Peaks und dem Verhältnis der Peakflächen zueinander kann so eine Abschätzung über die Anzahl der durchschnittlich pro Polymerkette angelagerten Methacrylateinheiten gemacht werden.

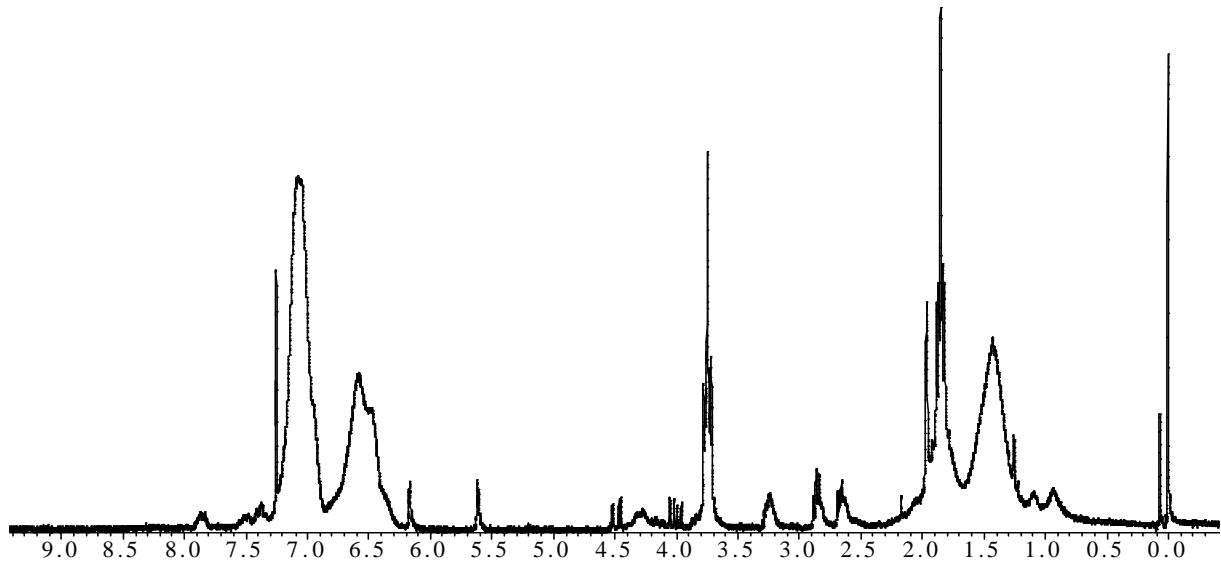


Abb.: 4-10 $^1\text{H-NMR}$ Spektrum eines mit Methacrylsäureglycidylesters umgesetzten Styrolmakroinitiators

Durch C, H und O Bestimmung in der Elementaranalyse ist es ebenfalls möglich, Aussagen über die Anzahl der eingebauten Einheiten zu treffen.

Die aus den unterschiedlichen Analysemethoden erhaltenen Ergebnisse werden in Tabelle 4-9 getrennt nach den untersuchten Methacrylaten zusammengestellt und anschließend diskutiert. Die in Tabelle 4-9 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass es möglich ist, einen N-Oxyl terminierten Styrolmakroinitiator zu funktionalisieren. Bei allen untersuchten Methacrylaten lassen sich im Durchschnitt ungefähr gleich viele Monomereinheiten pro Polymerkette anlagern. Die Anzahl der angelagerten Monomereinheiten (ME) ist auch hier umgekehrt proportional zur N-Oxyl Konzentration und lässt sich gut durch die Menge an zugesetztem N-Oxyl steuern. Ähnlich wie im Fall des Butylmethacrylates ergibt die Auftragung des

Polymerisationsgrades in Abhängigkeit von der N-Oxyl Konzentration einen linearen Zusammenhang (Abbildung 4-11).

Tabelle 4-9: Ergebnisse der Disproportionierungsreaktionen zwischen Radikalketten mit den Endgruppen Methacrylsäureglycidylester (GMA), Methacrylsäurechlorid (MASCl), Ethylenglycoldimethacrylat (EDMA) und OH-TEMPO bei 130 °C; [MI] = 5 mmol/L ($M_n = 3200$ g/mol); Reaktionszeit 13 h; Versuche KB 320/1-4, 325, 334/1-4, 335/1-4

Methacrylat	[N-Oxyl]*	GPC		¹ H-NMR	EL
		M_n [g/mol]	ME	ME	ME
GMA	5 mmol/ L	5400	16	4	4
	2 mmol/ L	5700	18	5	6
	1 mmol/ L	6000	20	8	9
	0,5 mmol/L	6400	24	11	13
HM	5 mmol/ L	6000	20	5	4
MASCl	5 mmol/ L	7300	40	14	-
	2 mmol/ L	7700	43	13	-
	1 mmol/ L	8700	54	26	-
	0,5 mmol/L	10600	71	67	-
EDMA	5 mmol/ L	6100	23	5	6
	2 mmol/ L	6400	26	6	6
	1 mmol/ L	7200	32	10	11
	0,5 mmol/L	8800	44	18	19

* Menge an zusätzlich zugesetztem N-Oxyl

Beim Vergleich der Daten aus ¹H-NMR Spektroskopie, GPC und Elementaranalyse fällt auf, dass die Ergebnisse aus ¹H-NMR Spektroskopie und Elementaranalyse in den meisten Fällen sehr gut übereinstimmen. Die Auswertung der GPC-Ergebnisse liefert grundsätzlich zu hohe Molmassen. Ein Grund hierfür könnte die Verwendung von Polystyrolstandards zur Auswertung der Elutionskurven sein. Eine weitere Ursache liegt in einer Änderung des Brechungsindex, bedingt durch Inhomogenität der Probe

über den RI detektierten Molmassenbereich. So wird die relative Änderung des Brechungsindex nicht nur durch die Konzentration, sondern auch durch die Zusammensetzung beeinflusst und kann so zu einer Verfälschung der Elutionskurve führen.

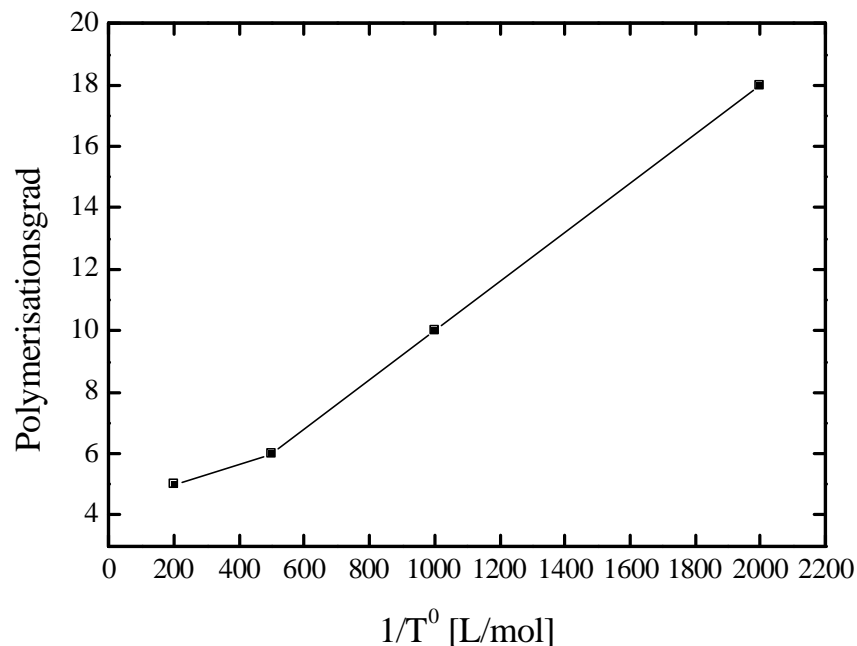


Abb.: 4-11 *Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der N-Oxyl Konzentration bei einer Substanzpolymerisation eines Polystyromakroinitiators in Glycidylmethacrylat bei 130°C ; [MI] = 5 mmol/L; KB 320/1-4*

Bei der Nutzung von Methacrylsäurechlorid als funktionalisiertes Methacrylat kann sich aus diesem während der Reaktion oder durch Ausfällen des Polymers in Methanol Methacrylsäure bilden. Diese könnte wegen ihrer geringeren Reaktivität den Umsatz in einer späteren Kupplungsreaktion senken. Aufschluss über den Anteil an Säurechloridgruppen im funktionalisierten Polymer gibt eine Bestimmung des Chlorgehaltes mit Hilfe der Elementaranalyse. Bei allen untersuchten Proben wurde noch Chlor im Endprodukt nachgewiesen. Aus dem Verhältnis von Chlor zu Sauerstoff kann nun eine prozentuale Abschätzung über die Anzahl der bei der Reaktion entstandenen Methacrylsäuremoleküle gegeben werden. Es zeigt sich, dass je nach Versuch 70-80 % der Säurechloridgruppen zu Methacrylsäure umgesetzt werden.

Im Falle des Methacrylsäuretrimethylsilylesters konnten keine repräsentativen Ergebnisse erhalten werden, weil es nicht gelang, den zugesetzten Inhibitor zu entfernen. Es handelt sich um 2,6-Di-*tert*-butyl-*p*-kresol, welches in der Lage ist, freie NO-Radikale abzufangen und somit die Abbruchreaktionen zu unterbinden [125].

Die bei funktionalisierten Methacrylaten ausgeprägte Tendenz, bei höheren Reaktionstemperaturen zu vernetzen, kann durch das zugesetzte freie N-Oxyl unterdrückt werden.

Die Auswirkungen einer Reaktionstemperaturerhöhung auf 150 °C wurde am Beispiel des Methacrylsäureglycidylester untersucht. Unter sonst identischen Reaktionsbedingungen konnte kein großer Unterschied festgestellt werden. Lediglich bei einer sehr geringen N-Oxyl Konzentration wurde ein stärkeres Kettenwachstum beobachtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-10 dargestellt.

Tabelle 4-10: Ergebnisse der Disproportionierungsreaktionen zwischen N-Oxyl und Methacrylsäureglycidylester bei 150 °C; [MI] = 5 mmol/ L ($M_n = 3200$ g/mol); Reaktionszeit 13 h, KB 331/1, 331/2

N-Oxyl Konzentration*	GPC		¹ H-NMR	Elementaranalyse
	Mn [g/mol]	Monomereinm.	Monomereinm.	Monomereinm.
5 mmol/ L	5500	17	5	7
0,5 mmol/ L	9200	43	33	42

* Menge an zusätzlich zugesetztem N-Oxyl

4.3.2.2 Synthese von funktionalisierten Polystyrolen für Kupplungsreaktionen

Um einen möglichst hohen Funktionalisierungsgrad zu erreichen, wurden zur Untersuchung der nachfolgenden Kupplungsreaktionen Polystyrolmakroinitiatoren mit einer zahlenmittleren Molmasse von ungefähr 10.000 g/mol funktionalisiert. Dieser Molmassenbereich wurde gewählt, damit der Grad der Funktionalisierung noch mit

Elementaranalyse und $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie überprüft werden kann und eventuelle Kupplungsprodukte gut in den Molmassenverteilungskurven zu erkennen sind. Auf Grund von möglichen Neben- und Vernetzungsreaktionen wurde zunächst mit einer Konzentration von 5 mmol/L zusätzlichem N-Oxyl gearbeitet, um nur wenige Methacrylateinheiten anzulagern.

Tabelle 4-11 zeigt die Ergebnisse der Funktionalisierungsreaktionen. Auch hier ist der in Abschnitt 4.2.2.1 erwähnte Unterschied zwischen den ermittelten Molmassen aus Elementaranalyse, $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und GPC zu beobachten. Ein Vergleich der Molmassen nach der Reaktion mit denen vor der Reaktion zeigt, dass trotz einer Funktionalisierung kleinere Molmassen gemessen werden. Dieser Effekt wird wahrscheinlich durch das Auftreten von intramolekularen Wechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindungen) hervorgerufen.

Tabelle 4-11: Ergebnisse der Funktionalisierungen von verschiedenen mit OH-TEMPO terminierten Styrolmakroinitiatoren mit Methacrylaten bei 130 °C; $[MI] = 5 \text{ mmol/L}$; $[OH\text{-TEMPO}] = 5 \text{ mmol/L}$; ME (angelangerte Methacrylateinheiten); EL (Elementaranalyse), Versuche KB 339, 340, 347, 368, 369, 371, 449, 450

Methacrylat	GPC (g/mol)		ME	ME	ME
			(GPC).	(EL)	(NMR)
Methacrylsäureglycidylester	9600*	12100	17	13	11
	24700*	20100	-	2	-
	89900*	73800	-	95	-
Methacrylsäure-3-hydroxypropylester	9600*	12100	17	8	4
	11200*	8900	-	5	-
Methacrylsäure-2-hydroxyethylester	11200*	8800	-	5	-
	89900*	81700	-	71	-
Methacrylsäurechlorid	9600*	8800**	-	15	14

* Mn des zur Funktionalisierung eingesetzten Styrolmakroinitiators

** Mn des funktionalisierten Makroinitiators

Alle eingesetzten Polystyrolmakroinitiatoren lassen sich auf diese Weise funktionalisieren. Ein Vergleich des Funktionalisierungsgrades des Makroinitiators ($M_n = 9600 \text{ g/mol}$) mit dem Makroinitiator ($M_n = 24700 \text{ g/mol}$) macht deutlich, dass mit zunehmenden Molmassen der nicht N-Oxyl terminierte Anteil zunimmt und somit ein geringerer durchschnittlicher Funktionalisierungsgrad erreicht wird. Aus diesem Grund wurde versucht, einen Makroinitiator mit einer Molmasse von 89900 g/mol zu funktionalisieren. Um auch in diesem Molmassenbereich den Funktionalisierungsgrad mit Elementaranalyse ermitteln zu können, wurde die Reaktion ohne zusätzliches N-Oxyl durchgeführt. Aufgrund der Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass ein Teil der Polymerkettenenden einer nachfolgenden Kupplungsreaktion zur Verfügung steht. Weiterhin wurden Polystyrolmakroinitiatoren mit jeweils unterschiedlichen Molmassen funktionalisiert, damit bei der Umsatzbestimmung die Molmassenverteilungskurven den verschiedenen Edukten zugeordnet werden können.

4.3.2.3 Synthese von funktionalisierten PS-*b*-P(S-*co*-BuA) Diblockcopolymeren

Da nach Schema 4-2 eine N-Oxyl-Terminierung der Polymerketten die Grundvoraussetzung für das Ablaufen der Funktionalisierungsreaktion ist, muss zunächst geklärt werden, ob sich PS-*b*-P(S-*co*-BuA) Diblockcopolymeren mit ausreichender N-Oxyl Terminierung synthetisieren lassen.

N-Oxyl terminierte PS-*b*-P(S-*co*-BuA) Blockcopolymeren können gut durch Suspensionspolymerisationen von Styrolmakroinitiatoren bis zu hohen Umsätzen dargestellt werden. Durch Variation des Monomerverhältnisses im Ansatz und der Polymerisationszeit können Blockcopolymeren unterschiedlicher Copolymerzusammensetzung und gezielter Molmasse synthetisiert werden [112].

Ausgehend von einem Styrolmakroinitiator ($M_n = 19000 \text{ g/mol}$) wurden drei Blockcopolymeren mit unterschiedlichem Anteil an Butylacrylat im zweiten Polymerblock von Taube [112] synthetisiert. Diese sind in Tabelle 4-12 zusammengestellt.

Tabelle 4-12: Ergebnisse der in Suspensionpolymerisationen bei 125°C dargestellten PS-*b*-P(S-*co*-BuA) Blockcopolymere

Bezeichnung	Mn [g/mol]	PD	Monomerverhältnis ¹⁾	Copolymerzus. ²⁾	T _g [°C]
CT 165	74800	1,75	S/BuA 80/20	77/23	65, 90
CT 168	60900	1,37	S/BuA 50/50	52/48	29, 90
CT 171	77200	2,44	S/BuA 20/80	14/86	-13, 90

¹⁾Monomerverhältnis im Ansatz der Suspensionpolymerisation [mol%]

²⁾Copolymerzusammensetzung im S/BuA Block des entstehenden Polymers [mol%]

Zur Einführung von kupplungsfähigen Endgruppen in diese Blockcopolymere über eine Disproportionierungsreaktion muss eine ausreichende N-Oxyl Terminierung gewährleistet sein. Zur Abschätzung des Anteils an noch N-Oxyl terminierten Polymerketten wurden Blockcopolymere in einer Styrolsubstanzpolymerisation als Makroinitiatoren eingesetzt. Bei einem hohen Anteil an nicht N-Oxyl terminierten Ketten sollte eine Schulter in der Molmassenverteilungskurve im Bereich des lieengebliebenen Makroinitiators zu finden sein. In Abbildung 4-12 wurden die Molmassenverteilungskurven des Kettenverlängerungsexperimentes dem Umsatz angepasst, um zu verhindern, dass die Verteilungskurve des Makroinitiators durch die auf die gleiche Fläche normierte Molmassenverteilungskurve des Verlängerungsexperimentes mit zunehmender Masse an Polystyrol verdeckt wird. Die Molmassenverteilungskurven des Produktes zeigen ein Tailing im Bereich der Molmasse des Makroinitiators. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass noch N-Oxyl terminierte Polymerketten vorhanden sind und somit einer Funktionalisierungsreaktion zur Verfügung stehen.

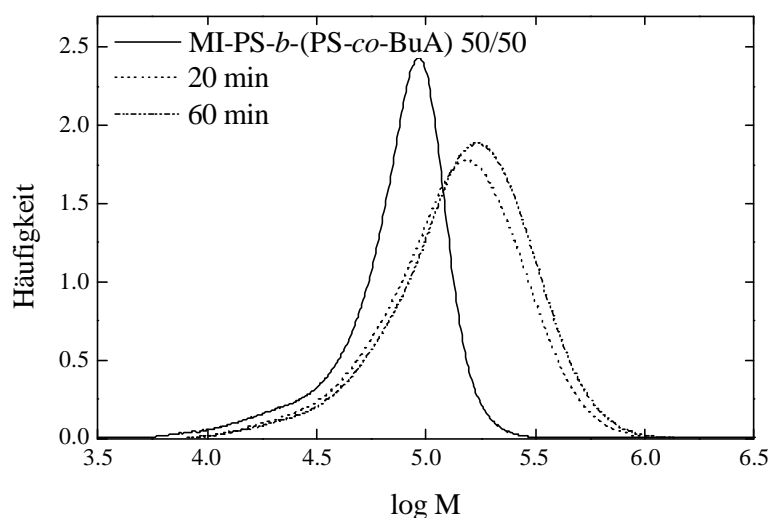


Abb.: 4-12 Molmassenverteilungskurven Styrolpolymerisationen mit PS-*b*-P(S-*co*-BuA) Blockcopolymeren als Makroinitiatoren bei 135°C; [MI] = 5 mmol/L; KB 327

Auf Grund der im niedermolekularen Bereich sehr gut untersuchten und effektiven Reaktion zwischen Epoxiden und primären Alkoholen wurden alle PS-*b*-P(S-*co*-BuA) mit Methacrylsäureglycidylester und Methacrylsäure-3-hydroxypropylester bzw. Methacrylsäure-2-hydroxyethylester funktionalisiert.

Zunächst wurde die Funktionalisierung der bereits in Tabelle 4-12 erwähnten Blockcopolymeren mit Glycidylmethacrylat untersucht. Zur Analyse der entstandenen Polymere wurden GPC und Elementaranalyse verwendet. Bei der Durchführung dieser Versuche wurde gezielt nur wenig freies N-Oxyl (0,5 mmol/L) zugesetzt, um möglichst viele Methacrylateinheiten anzulagern und somit einen messbaren Effekt zur besseren Charakterisierung zu erreichen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 4-13 zusammengestellt. Beim Vergleich der in Tabelle 4-13 gezeigten Molmassen fällt auf, dass die nach der Funktionalisierung gemessenen Werte nicht in allen Fällen größer sind als die der eingesetzten Blockcopolymeren. Neben den schon in Abschnitt 4.2.2.1 diskutierten Fehlermöglichkeiten könnte eine weitere Ursache in einem anderem Knäuelverhalten auf Grund der Funktionalisierungen liegen. Somit sind die aus der GPC gewonnenen Daten nicht für die Bestimmung des

Funktionalisierungsgrades geeignet. Auch die $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie, die bei funktionalisierten Polystyrolen mit kleineren Molmassen noch verlässliche Werte lieferte, kann hier auf Grund der hohen Molmassen nicht mehr zur Charakterisierung eingesetzt werden.

*Tabelle 4-13: Ergebnisse der Funktionalisierung von PS-*b*-P(S-co-BuA) Blockcopolymeren mit Glycidylmethacrylat mit 0,5 mmol/L zusätzlich zugesetztem N-Oxyl bei 130°C; [MI] = 5 mmol/L; Reaktionszeit 13 h, Versuche KB 336, 337, 318*

Probe	GPC Edukt	GPC Produkt	Elementaranalyse ¹⁾
S/BuA (80/20)	74800 g/mol	76200 g/mol	39
S/BuA (50/50)	60900 g/mol	60900 g/mol	19
S/BuA (20/80)	77200 g/mol	70800 g/mol	4

¹⁾berechnete Anzahl der angelagerten Einheiten aus C, H und O Messung

Mit zunehmendem Anteil an Butylacrylat im Blockcopolymer nimmt die durchschnittlich pro Polymerkette angelagerte Anzahl von Methacrylateinheiten ab. Die Ursache hierfür sollte an der mit zunehmenden Butylacrylatanteil abnehmenden Anzahl N-Oxyl terminierter Kettenenden liegen. Wenn davon ausgegangen wird, dass unter ähnlichen Bedingungen etwa gleich viele Methacrylateinheiten pro Polymerkettenende angelagert werden, so reduziert sich die Anzahl von N-Oxyl terminierten Ketten mit steigendem Butylacrylatanteil ungefähr um das Zehnfache. Die Ergebnisse aus Tabelle 4-13 zeigen jedoch, dass es möglich ist, auch PS-*b*-P(S-co-BuA) mit relativ hohen zahlenmittleren Molmassen sowie einem hohen Butylacrylatanteil zu funktionalisieren.

Die für die Untersuchung der Kupplungsreaktionen benötigten PS-*b*-P(S-co-BuA) Blockcopolymeren wurden zunächst in Suspensionpolymerisationen synthetisiert, siehe Tabelle 4-14, und danach mit unterschiedlichen Konzentrationen an N-Oxyl mit dem entsprechenden Methacrylat umgesetzt.

Tabelle 4-14: Funktionalisierte PS-*b*-P(S-*co*-BuA) Blockcopolymere verschiedener Zusammensetzung; [MI] = 5 mmol/L; Reaktionstemperatur 130 °C; [N-Oxyl] = 5; 2; 0,5 mmol/L; Reaktionszeit 13 h, Versuche zur Synthese von PS-*b*-P(S-*co*-BuA) eingesetzte PS-MI KB 345, 352, 384, 393, 394, 401, 423

Copolymer*	Versuch	Mn [g/mol]**	Methacrylat	[N-Oxyl] [mmol/L]	Mn [g/mol]
PS- <i>b</i> -P(S- <i>co</i> -BuA) 70/30 mol%	374	71000	GM ¹⁾	5	53700
	375	71000	HM ²⁾	5	73800
PS- <i>b</i> -P(S- <i>co</i> -BuA) 50/50 mol%	391	64300	GM	0,5	62500
	383	64300	HM	5	65000
	397	75000	GM	0,5	69400
	392	64300	HEMA ³⁾	0,5	59400
	424	75000	GM	2	69300
	398	75000	HEMA	0,5	58600
	425	75000	HEMA	2	67800
PS- <i>b</i> -P(S- <i>co</i> -BuA) 30/70 mol%	379	63500	GM	5	77700
	380	63500	HEMA	5	74800
	399	70000	GM	0,5	69500
	400	70000	HEMA	0,5	vernetzt
	549	63700	GM	0,5	76100
	550	63700	HEMA	0,5	73300
	404	63700	GM	2	70500
	403	63700	HEMA	2	74000
	551	63700	GM	2	77000
	552	63700	HEMA	2	74000
PS- <i>b</i> -P(S- <i>co</i> -BuA) 20/80 mol%	385	65000	GM	5	80500
	386	65000	HM	5	84400

*zur Funktionalisierung eingesetzte PS-*b*-P(S-*co*-BuA) Blockcopolymere (Molprozentangaben des Feed bei der Herstellung der Blockcopolymere)

**Molmasse des eingesetzten Blockcopolymer

¹⁾Glycidylmethacrylat

²⁾Methacrylsäure-3-hydroxypropylester

³⁾Methacrylsäure-2-hydroxyethylester

Aufgrund der sehr ähnlichen chemischen Struktur wurden einige Blockcopolymere mit Methacrylsäure-2-hydroxyethylester anstelle von Methacrylsäure-3-hydroxypropylester funktionalisiert. Da sich die Summenformeln von Butylacrylat, Methacrylsäureglycidylester und Methacrylsäure-2-hydroxyethylester bzw. Methacrylsäure-3-hydroxypropylester nur wenig unterscheiden (Tabelle 4-15), ist eine Abschätzung über die Anzahl der angelagerten Einheiten auch mit der Elementaranalyse schwierig.

Tabelle 4-15: Summenformeln von verwendeten Monomereinheiten in Funktionalisierungsreaktionen

Monomer	GM	HM	BuA
Summenformel	$C_7H_{10}O_3$	$C_7H_{11}O_3$	$C_7H_{12}O_2$

Die Berechnung der neu angelagerten Methacrylateinheiten erfolgte bei den kürzeren Styrolmakroinitiatoren über die Analyse des Sauerstoffwertes. Würden bei einem PS-*b*-P(S-*co*-BuA)-Blockcopolymeren mit einer zahlenmittleren Molmasse von 70.000 g/mol und einem Molverhältnis von Styrol zu Butylacrylat von 20/80 mol% im zweiten Polymerblock z.B. im Durchschnitt 3 Einheiten angelagert, so würde sich der Sauerstoffwert um 0,14% erhöhen. Zur Ermittlung des Sauerstoffgehaltes wurde jede Probe dreimal vermessen. Allein innerhalb dieser Dreifachbestimmung schwanken die Werte um bis zu +/- 0.2%. In Tabelle 4-16 sind einige der erhaltenen Werte zusammengestellt.

Tabelle 4-16: Elementaranalysenergebnisse der Sauerstoffbestimmungen von funktionalisierten Blockcopolymeren

Versuch	O-Anteil Edukt [ma%]	O-Anteil Produkt [ma%]	Differenz [ma%]
KB 375	5,302	5,535	0,233
KB 397	8,572	8,804	0,232
KB 399	8,09	10,44	-0,354
KB 404	10,25	10,16	-0,09
KB 424	8,57	8,86	0,29
KB 425	8,57	8,86	0,29

Wie der Tabelle zu entnehmen, liefert die Elementaranalyse keine verlässlichen Werte über den Funktionalisierungsgrad. Im Folgenden wurden die PS-*b*-P(S-*co*-BuA) Blockcopolymeren ungeprüft eingesetzt und sich auf die Erkenntnisse aus früheren Untersuchungen verlassen.

4.3.2.4 Synthese von funktionalisierten Polystyrolen zur Verwendung als Seitenketten zur Kupplung zu Kammpolymeren

Nachdem in den vorigen Abschnitten die Funktionalisierungsreaktionen von N-Oxyl terminierten Polymerketten hinreichend untersucht wurden, kann diese Methode auch verwendet werden, um endfunktionalisierte Polystyrolketten zu synthetisieren, die in nachfolgenden Kupplungsreaktionen mit Polymerhauptketten (Abschnitt 4-1) zu Kammpolymeren umgesetzt werden sollen. Auf Grund des höchsten Anteils an noch N-Oxyl terminierten Polymerketten wurden ausschließlich Polystyrolmakroinitiatoren eingesetzt. Tabelle 4-17 stellt die Ergebnisse dieser Funktionalisierungsreaktionen dar. Der Funktionalisierungsgrad konnte über den Sauerstoffwert mit Hilfe der Elementaranalyse ermittelt werden.

Tabelle 4-17: Funktionalisierte PS Makroinitiatoren zur Synthese von Kammpolymeren; $[MI] = 5 \text{ mmol/L}$; Reaktionstemperatur $130 \text{ }^\circ\text{C}$; $[N\text{-Oxyl}] = 5; 4; 0,8; 0,5 \text{ mmol/L}$; Reaktionszeit 13 h

Versuch	M_n MI [g/mol]	Methacrylat	[N-Oxyl] mmol/L	Einheiten
483/1	3200	GM	5	3
483/2	3200	GM	5	4
484/1	3200	HEMA	5	3
484/2	3200	HEMA	5	3
464	13000	GM	2	7
565	13000	HEMA	2	7
538	14500	GM	0,8	8
539	14500	HEMA	0,8	5
563/1	18000	GM	0,8	7
563/2	11000	GM	0,8	8
581	9700	GM	4	9

Um zu überprüfen, ob der Epoxidring nach der Funktionalisierungsreaktion noch geschlossen ist, wurden FTIR-Spektren der funktionalisierten Polystyrole aufgenommen (Abbildung 4-13). Neben den charakteristischen Absorptionsbanden von Styrol (z.B. 1597 cm^{-1} ; 1489 cm^{-1} , 1447 cm^{-1}) können auch die Banden der Carbonylvalenzschwingung (1728 cm^{-1}) der Estergruppierung des Methacrylates wie auch die C-O-C Valenzschwingung des Epoxides (907 cm^{-1}) detektiert werden. Wenn das Epoxid während der Funktionalisierungsreaktion bzw. dem Aufarbeitungsschritt geöffnet werden würde, müssten im Bereich von $3400\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$ deutlich die OH-Valenzschwingungen des dabei entstehenden Diols sichtbar werden. Da jedoch keine Absorptionsbanden nachgewiesen werden konnten, kann davon ausgegangen werden, dass die über die Funktionalisierungsreaktionen eingebrachten Epoxidgruppen in nachstehenden Kupplungsreaktionen zur Verfügung stehen.

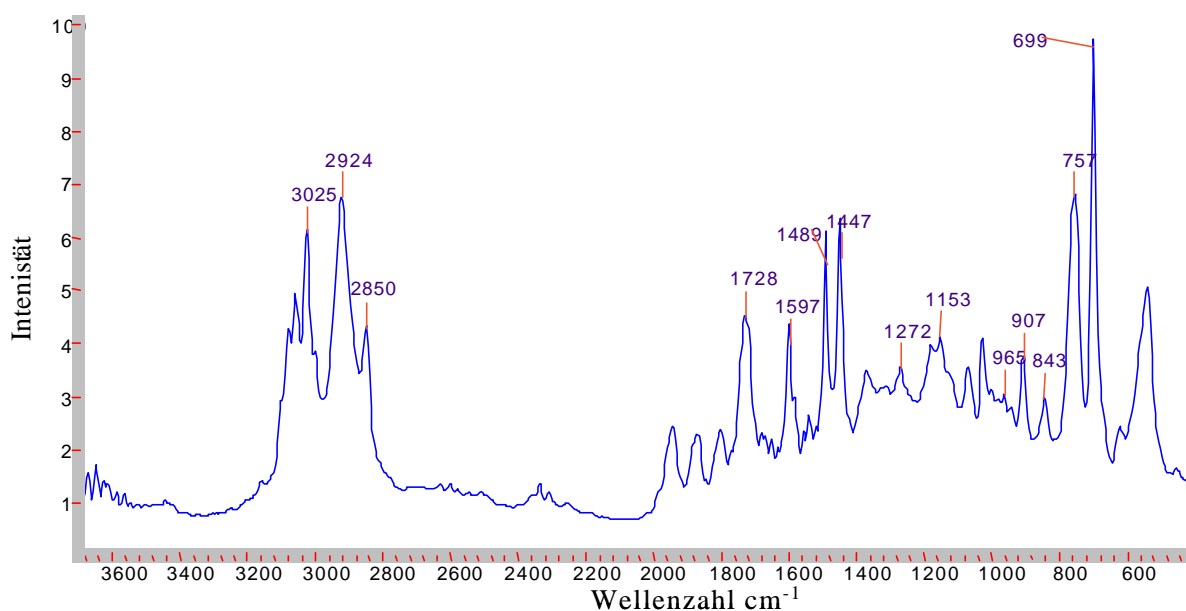


Abb.: 4-13 FTIR-Spektrum eines mit GMA funktionalisierten Polystyrols, KB 538

Fazit:

Es konnte bei allen untersuchten Systemen gezeigt werden, dass es möglich ist, N-Oxyl terminierte Styrolmakroinitiatoren mit funktionalisierten Methacrylaten umzusetzen. Dabei ist der Funktionalisierungsgrad gut durch die der Reaktion zusätzlich zugesetzte freie N-Oxyl Menge steuerbar.

Im Falle von PS-*b*-P(S-*co*-BuA) Copolymeren können ohne zusätzliches TEMPO während der Funktionalisierungsreaktion so viele Methacrylateinheiten angelagert werden, so dass diese mit Hilfe der Elementaranalyse nachgewiesen werden konnten. Weiterhin lässt sich feststellen, dass mit zunehmendem Butylacrylatanteil die durchschnittliche Anzahl an funktionalisierten Endgruppen abnimmt. Wird während der Funktionalisierungsreaktion freies N-Oxyl zugesetzt und damit der Funktionalisierungsgrad gesenkt, so können keine Aussagen mehr über die Anzahl an funktionellen Gruppen gemacht werden.

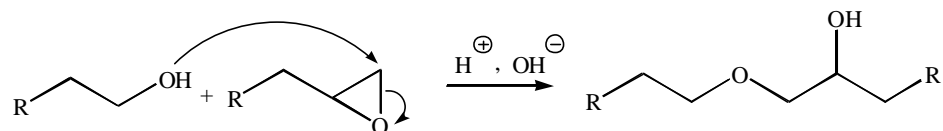
Mit Hilfe von FTIR-Spektroskopie ließ sich nachweisen, dass die Epoxidringe nicht in den Funktionalisierungsreaktionen geöffnet wurden.

4.4 Kupplung funktionalisierter Polymerketten

4.4.1 Synthese von Triblockcopolymeren durch Kupplung von Diblockcopolymeren

4.4.1.1 Auswahl geeigneter Kupplungsreaktionen - Kupplung funktionalisierter Polystyrole

Im niedermolekularen Bereich ist die nukleophile Addition von primären Alkoholen an Epoxide eine gut untersuchte und bis zu hohen Umsätzen ablaufende Reaktion. Aus diesem Grund wurden ausschließlich Reaktionen zwischen Polystyrolmakroinitiatoren, die mit Methacrylsäureglycidylester und mit Methacrylsäure-3-hydroxypropylester bzw. Methacrylsäure-2-hydroxyethylester funktionalisiert wurden, untersucht. Die Reaktion von Epoxiden, welche auf Grund der Ringspannung sehr reaktiv sind, mit primären Alkoholen ist mit nahezu quantitativer Ausbeute möglich (Schema 4-8).



Schema 4-8: Nukleophile Addition eines primären Alkohols an ein Epoxid

Die Öffnung des Epoxidrings kann sowohl sauer als auch basisch katalysiert werden. Bei einer säurekatalysierten Reaktion erfolgt der Angriff des Nuklophils zumeist am höhersubstituierten Kohlenstoffatom. Bei Verwendung einer Base als Katalysator kommt es zu einer Reaktion am sterisch weniger gehinderten Kohlenstoffatom.

Nach einer Literaturrecherche wurden Reaktionen ausgewählt, die im niedermolekularen Bereich mindestens eine Ausbeute von 80 % hatten. Die Umsetzung sollte mit kommerziell leicht zugänglichen Chemikalien erfolgen. Die Ergebnisse werden getrennt nach den einzelnen eingesetzten Reagenzien diskutiert.

Umsetzung mit BiCl₃

Eine sehr einfache Methode, die Reaktion von Epoxiden mit Alkoholen zu katalysieren, besteht in der Nutzung der Lewis-Säure BiCl₃. Nach Mohammadpoor-Baltork et al. [120] erfolgt diese Reaktion unter milden Bedingungen mit fast quantitativem Umsatz. Auch hier ergab sich das Problem, die Versuchsvorschriften auf die Anwendung im Polymerbereich zu übertragen. Die Alkoholkomponente, die niedermolekular als Flüssigkeit vorliegt, wurde im großen Überschuss zugesetzt und die Reaktion unter Rückflussbedingungen durchgeführt. Aus diesem Grund musste zunächst für die Polymerkupplungsexperimente ein Lösungsmittel gesucht werden. Es wurde mit Dichlormethan und Dioxan gearbeitet, um verschiedene Reaktionstemperaturen zu erreichen. Die einzige Möglichkeit, Aussagen über die Ergebnisse der Kupplungsreaktionen zu gewinnen, ergibt sich aus der Auswertung der Molmassenverteilungskurven. Die Auswertung ergab, dass in beiden Fällen keine Reaktion stattgefunden hat. Da die verwendeten Edukte vor der Reaktion bezüglich ihrer Funktionalisierung charakterisiert wurden, können die Ursachen an einer unzureichenden Aktivierung durch BiCl₃, an einer zu niedrigen Reaktionstemperatur oder einer zu geringen Polymerkonzentration liegen. Um die beiden letzten Möglichkeiten auszuschließen, wurde ein Langzeitversuch (72 h) mit einer Polymerkonzentration von 20 mmol/ L bei einer Temperatur von 150 °C durchgeführt (Abbildung 4-14). In Abbildung 4-14 wird ersichtlich, dass die Molmassenverteilungskurven der eingesetzten Edukte genau übereinander liegen und es unter diesen Bedingungen nicht möglich ist, durch eine Aktivierung mit BiCl₃ ein Kupplungsprodukt zu erhalten.

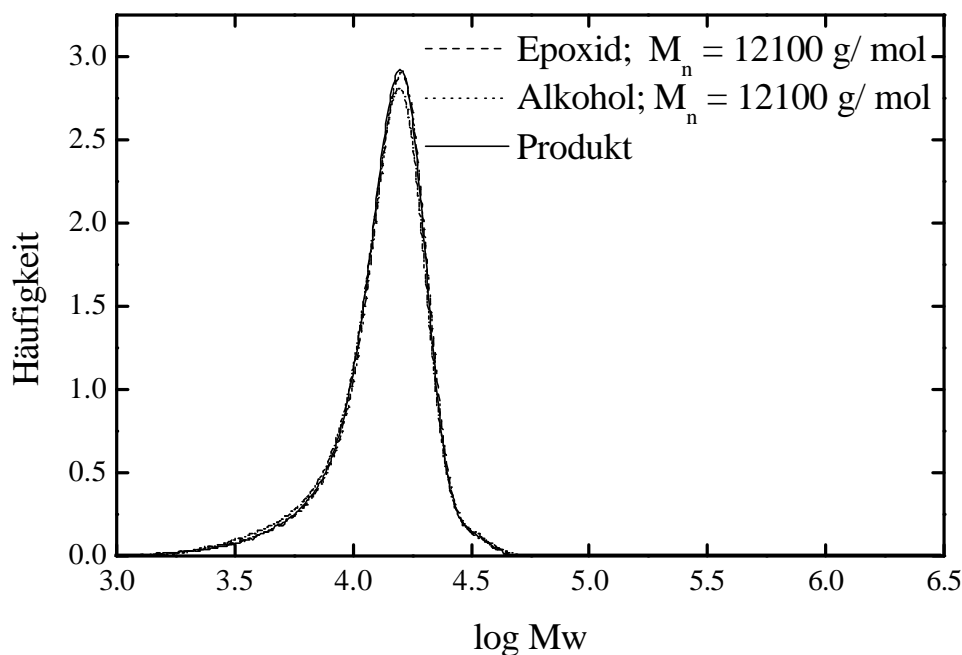


Abb.:4-14 Umsetzungen von funktionalisierten Polystyrolen mit BiCl_3 in Dioxan bei 150°C , $[P] = 20 \text{ mmol/L}$, Reaktionszeit 72 h; Verhältnis Epoxid (KB 339) : Alkohol (KB 340; HM) = 1:1, die Molmassenverteilungskurven der beiden Edukte liegen genau übereinander, Versuch KB 376

Umsetzungen mit KOH und Et_3N

Des Weiteren wurde die basenkatalysierte Öffnung des Epoxides mit KOH [121] und Triethylamin untersucht. Durch die jeweilige Base wird der Alkohol in das wesentlich nukleophilere Alkoholat überführt. Auch hier konnte in allen durchgeführten Reaktionen kein Kupplungsprodukt erhalten werden. Die Ursachen sollten an den schon im vorigen Abschnitt diskutierten Gründen liegen. Auch ein Langzeitversuch mit einer Reaktionszeit von 72 h mit KOH als Base führte zu keinem Kupplungsprodukt.

Umsetzung mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$

Die Lewis-Säure $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ aktiviert das Epoxid, indem es unter Komplexbildung ein Elektronenpaar vom Epoxidsauerstoff aufnimmt und dort eine positive Partialladung erzeugt. Engel et al. [119] beschrieben die Reaktion von 1-Oktadecanol mit einem endständigen Epoxid durch Katalyse mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in Dichlormethan. Beide Reaktionspartner wurden im Verhältnis 1:1 eingesetzt, und nach einer Reaktionszeit von 24 h wurde das Produkt in 97 % Ausbeute erhalten. Obwohl die Reaktion säurekatalysiert wurde, erfolgte die Addition des Alkohols am sterisch weniger abgeschirmten äußeren Kohlenstoffatom. Alle Versuche wurden in trockenem Dichlormethan unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Nutzung eines trockenen Lösungsmittels ist hierbei besonders wichtig, weil es sonst zur Reaktion der viel kleineren Wassermoleküle mit den aktivierten Epoxidgruppen kommen kann. In Tabelle 4-18 werden die Versuche und die zugehörigen Molmassen vorgestellt.

Aufgrund von nicht vollständig ablaufenden Kupplungsreaktionen zeigen alle Versuche ausgesprochen bimodale Molmassenverteilungskurven (Abbildung 4-15). Neben den nicht umgesetzten Edukten wird ein zweiter Peak in einem deutlich höhermolekularen Bereich sichtbar. Da sich bei den durchgeführten Kupplungsreaktionen die Masse der Polymere nicht ändert, kann über eine rechnergestützte Anpassung der normierten Molmassenverteilung des reinen Eduktes in die des Produktes der nicht umgesetzte Massenanteil an Edukt berechnet werden. Nach Drache [130] wird hierzu der Massenanteil an Edukt von 0 % beginnend, schrittweise um 1 % erhöht und die jeweilige Differenz mit der Produktmolmassenverteilung gebildet sowie die Summe der Fehlerquadrate errechnet. Erreicht die Summe der Fehlerquadrate ein Minimum, so ergibt sich die beste Übereinstimmung der beiden Molmassenverteilungskurven und damit der Anteil an nicht umgesetztem Edukt.

Durch Differenzbildung zwischen der Molmassenverteilungskurve des Produktes und der des angepassten Eduktes lässt sich die von der GPC gemessene Molmassenverteilung des gekuppelten Anteils erhalten. In Abbildung 4-16 zeigt die schraffierte Fläche den Massenanteil sowie die Molmassenverteilung des

Kupplungsproduktes, aus dem die Mittelwerte M_n und M_w errechnet werden können. Diese Werte sind in Tabelle 4-18 in der Spalte „Berechnet“ dargestellt.

Tabelle 4-18: Durchgeführte Kupplungsversuche von funktionalisierten Polystyrolen mit $BF_3 \cdot Et_2O$ bei Raumtemperatur; Reaktionszeit 24 h; Epoxid (KB 339), $M_n = 12100$ g/mol; Alkohol (KB 340), $M_n = 12100$ g/mol

Versuch	[Epoxid]	[Alkohol]	Produkt		Berechnet		
			M_n (g/mol)	PD	M_n (g/mol)	PD	ma% KP*
KB 342	2 mmol	2 mmol	17000	4,8	128800	2	29
KB 343	2 mmol	2 mmol	14600	4,1	118300	1,3	40
KB 344	10 mmol	10 mmol	19000	4	122000	1,6	36

*ma% an Kupplungsprodukt in Bezug zu den eingesetzten Edukten (100 ma%)

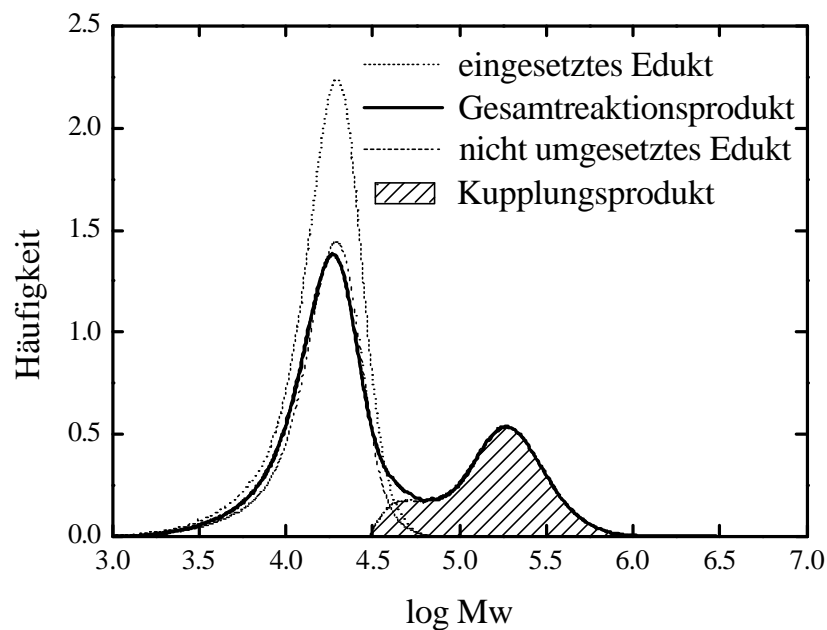


Abb.: 4-15 Umsetzung von funktionalisierten Polystyrolen mit $BF_3 \cdot Et_2O$ in Dichlormethan bei Raumtemperatur, $[P] = 20$ mmol/L; Verhältnis Epoxid (KB 339) : Alkohol (KB 340; HM) = 1:1; Versuch KB 344, die schraffierte Fläche zeigt den Massenanteil sowie die Molmassenverteilung des Kupplungsproduktes

Nach Tabelle 4-18 kann einerseits die Aussage getroffen werden, dass die Polymerkonzentration keinen wesentlichen Einfluss auf das Kupplungsergebnis hat und andererseits, dass bei allen Kupplungen hochmolekulare Verbindungen mit ähnlich großer Molmasse entstehen. Die Ursache für den niedrigeren Anteil an Kupplungsprodukt im Versuch KB 342 im Vergleich zu KB 343 kann auf einen noch nicht optimalen Versuchsaufbau zurückgeführt werden. Da die experimentell erreichten Molmassen deutlich über der theoretisch möglichen Molmasse für 1:1 Kupplungen liegen, kann angenommen werden, dass es aufgrund von mehreren funktionellen Gruppen pro Polymerkettenende zur Bildung von sternförmigen Polymeren gekommen ist.

Eine kationische Polymerisation der endständigen Doppelbindungen ist nahezu unwahrscheinlich. Das System $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in Dichlormethan wird industriell zur kationischen Polymerisation eingesetzt. Um diese Möglichkeit völlig auszuschließen, wurde versucht, einen mit Methylmethacrylat funktionalisierten Styrolmakroinitiator unter identischen Bedingungen zu polymerisieren. Dies gelang nicht, so dass davon ausgegangen werden kann, dass das Produkt eine sternförmige Struktur besitzt.

Die Kupplungsprodukte der Versuche KB 343 ($\text{PD} = 1,3$) und KB 344 ($\text{PD} = 1,6$) weisen relativ geringe Polydispersitäten auf. Die Ursache hierfür ist bei sternförmigen Polymeren in einer intramolekularen statistischen Verteilung der einzelnen Kettenlängen zu sehen [129].

In diesem Fall müssen die in Tabelle 4-18 berechneten Molmassenverteilungen der Kupplungsprodukte kritisch betrachtet werden. Mit zunehmender Anzahl von Armen weicht die mit Hilfe der GPC ermittelte von der tatsächlichen Molmasse ab. In der GPC erfolgt die Messung der Molmasse über das hydrodynamische Volumen V_h der Partikel. Die GPC wird mit linearen Polystyrolen kalibriert, die im Vergleich zu Sternpolymeren bei gleichem hydrodynamischen Volumen eine deutlich geringere Molmasse aufweisen. Es kann davon ausgegangen werden, dass die bei den Kupplungsversuchen erhaltenen Molmassen deutlich höher sind, als die in Tabelle 4-20 angegebenen.

Eine Beziehung zwischen Abmessungen von linearen Polymerketten s_{lin} im Vergleich zu Sternpolymeren s_{r} gleicher Molmasse stellt der Verzweigungsindex dar, der das

Verhältnis des Mittel über die Quadrate der Trägheitsradien $\langle s^2 \rangle$ unter gleichen Lösungsbedingungen beschreibt (Gleichung 4-5). Bei Knäueln wird das hydrodynamische Volumen durch den hydrodynamischen Radius ersetzt ($V_h = R_v = Q_v \langle s^2 \rangle^{3/2}$ mit $Q = (5/3)^{3/2}$). Die Änderung des Trägheitsradius steht somit direkt im Zusammenhang mit der in der GPC gemessenen Knäuelgröße.

$$g_s = \langle s^2 \rangle_{br} / \langle s^2 \rangle_{lin} \quad (4-5)$$

Zur theoretischen Behandlung der Verzweigungsparameter werden eine Reihe von Vereinfachungen gemacht [129], so dass eine Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretischen Daten nicht immer gegeben ist.

Bei sternförmigen Polymeren hängt der Verzweigungsindex nur von der Anzahl der Arme ab und wird mit zunehmender Armzahl f kleiner. In einem Theta-Lösungsmittel kann er für Polymere mit unterschiedlicher Armlänge (Gauss-Statistik der Armlängen) nach Gleichung 4-6 berechnet werden.

$$(g_{s,o})_{uu} = 6 * f / [(f+1)(f+2)] \quad (4-6)$$

Da in den durchgeführten Versuchen sowohl die Epoxid-funktionalisierten als auch die Hydroxy-funktionalisierten Polymerketten mehr als eine kupplungsfähige Gruppe pro Polymerkettenende tragen, können keine konkreten Aussagen über die tatsächlich experimentell erreichte Armzahl gemacht werden. Somit ist eine Berechnung des Verzweigungsparameters für die hier synthetisierten Polymere nicht möglich. Wenn davon ausgegangen wird, dass die vorliegende Molmasse der Kupplungsprodukte höher ist als die in der GPC bestimmte Molmasse, so kann eine Mindestarmzahl berechnet werden, indem die Molmasse des Kupplungsproduktes durch die der eingesetzten Arme geteilt wird. Dies würde für die in Tabelle 4-18 dargestellten Versuche eine Armzahl von ca. 10 ergeben.

Umsetzung mit NaH

Bei der Umsetzung mit Natriumhydrid [126] wird im ersten Reaktionsschritt die Alkoholkomponente in das reaktivere Natriumalkoholat überführt. Im zweiten Reaktionsschritt erfolgt die Öffnung des Epoxidrings durch das Alkoholat. Es muss unter absolut trockenen Bedingungen gearbeitet werden, da sonst Natriumhydrid schon vor der Reaktion durch Wasserspuren zersetzt wird. Ein großes Problem ergibt sich aus der Tatsache, dass die Vorschriften für Reaktionen im niedermolekularen Bereich gelten, es aber auf Grund der hohen Molmassen nicht möglich ist, diese unmittelbar auf die Anwendung im polymeren Bereich zu übertragen, z.B. erfolgte die Wahl der verwendeten Konzentrationen empirisch. Tabelle 4-19 gibt eine Übersicht der durchgeführten Versuche.

Tabelle 4-19: Kupplungsversuche von funktionalisierten Polystyrolen mit NaH

Versuch	LM	T	Epoxid		Alkohol		t [h]
			[E]		[A]		
KB 341	THF	RT	5 mmol/L	KB 339	5 mmol/L	KB 340	6
KB 373	THF	RT	5 mmol/L	KB 368	5 mmol/L	KB 371	72
KB 350/1	THF	RT	2,5 mmol/L	KB 339	2,5 mmol/L	KB 340	17
KB 366	Dioxan	Rückfluß	0,5 mmol/L	KB 339	1,5 mmol/L	KB 340	24

Die zu den in Tabelle 4-19 dargestellten Versuchen zugehörigen Molmassenverteilungskurven sind in Abbildung 4-16 gezeigt.

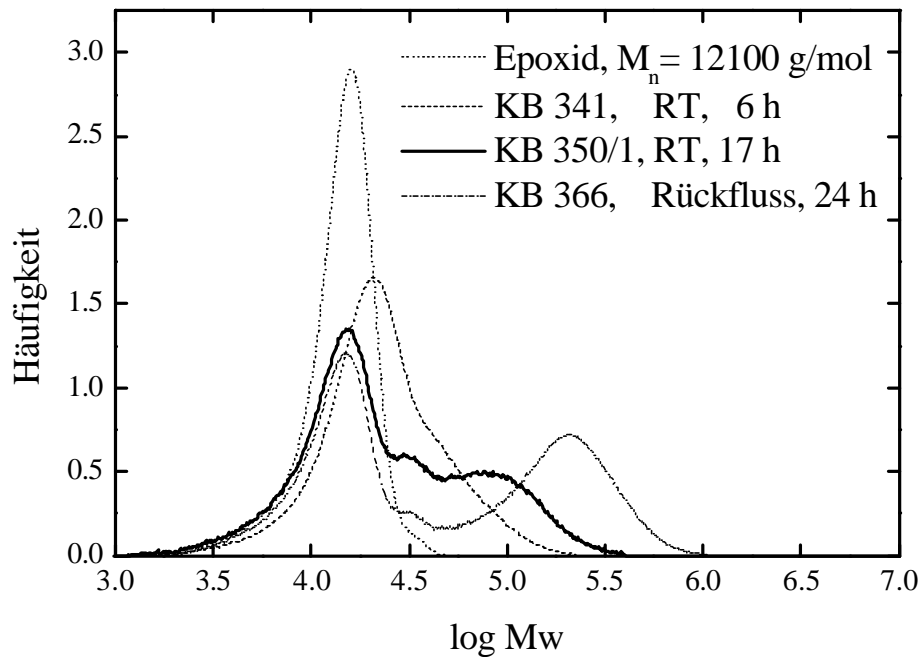


Abb.: 4-16: Umsetzung von funktionalisierten Polystyrolen mit NaH, Einfluss von verschiedenen Temperaturen, Reaktionszeiten und Konzentrationen. Versuche KB 341, KB 350/1, KB 366, Molmassenverteilungen der Edukte liegen genau übereinander.

Analog zu den Berechnungen im vorigen Abschnitt kann auch hier der Massenanteil an Kupplungsprodukt in bezug zur Gesamtmasse der eingesetzten Edukte sowie die in der GPC gemessene Molmassenverteilung erhalten werden (Tabelle 4-20).

Tabelle 4-20: GPC Molmassen der Kupplungsversuche von funktionalisierten Polystyrolen mit NaH, Reaktionszeit vgl. Tabelle 4-19

Versuch	Epoxid	Alkohol	Produkt		Berechnet		
	M_n (g/mol)	M_n (g/mol)	M_n (g/mol)	PD	M_n (g/mol)	PD	ma%
KB 341	12100	12100	17800	1,7	47600	1,2	22
KB 350/1	12100	12100	13500	2,8	70900	1,3	41
KB 366	12100	12100	19900	5,5	148400	1,5	54
KB 373	20100	8900	47900	2,3	nicht bimodal		

Bei Betrachtung der Molmassenverteilungskurven der Versuche KB 341, KB 350/1 und KB 366 in Abbildung 4-16 und der Ergebnisse aus Tabelle 4-20 kann festgestellt werden, dass mit zunehmender Reaktionszeit die Molmasse des Kupplungsproduktes von 47600 g/mol auf 148400 g/mol steigt. Dies lässt den Schluss zu, dass auch hier sternförmige Polymere entstanden sind. Durch die schon beschriebene interne Verteilung der Polymerketten werden sehr geringe Polydispersitäten erreicht. Wird die Molmasse des Kupplungsproduktes durch die der eingesetzten Polymerketten geteilt, so werden Polymere mit einer Mindestzahl von vier, sechs und zwölf Armen erhalten. In keinem dieser Versuche ist eine vollständige Kupplungsreaktion zu beobachten. Jedoch lässt sich der Massenanteil an Kupplungsprodukt bei Verlängerung der Reaktionszeit von 6 h auf 24 h von 22 ma% auf 54 ma% erhöhen. Die Ursachen für die unvollständigen Kupplungsreaktionen können einerseits in einer nicht vollständigen Funktionalisierung der Polystyrolmakroinitiatoren oder andererseits an einer nicht komplett abgelaufenen Reaktion liegen. Gerade im Bereich von hochmolekularen Verbindungen könnte eine Verlängerung der Reaktionszeit zu einem größeren Anteil an Kupplungsprodukt führen. Um Aussagen über das Umsatzverhalten der beiden einzelnen Edukte gewinnen zu können, wurde ein Versuch mit einer Reaktionszeit von 72 h durchgeführt, bei dem die eingesetzten Edukte unterschiedliche Molmassen besaßen. Die Molmassenverteilungskurven der Edukte sowie des Kupplungsproduktes sind in Abbildung 4-17 dargestellt. Die Molmassenverteilungskurve des Reaktionsproduktes zeigt keine Bimodalität. Ein leichtes Tailing im Bereich der Edukte deutet auf einen nur geringen Anteil an nicht umgesetzten Ausgangsstoffen hin.

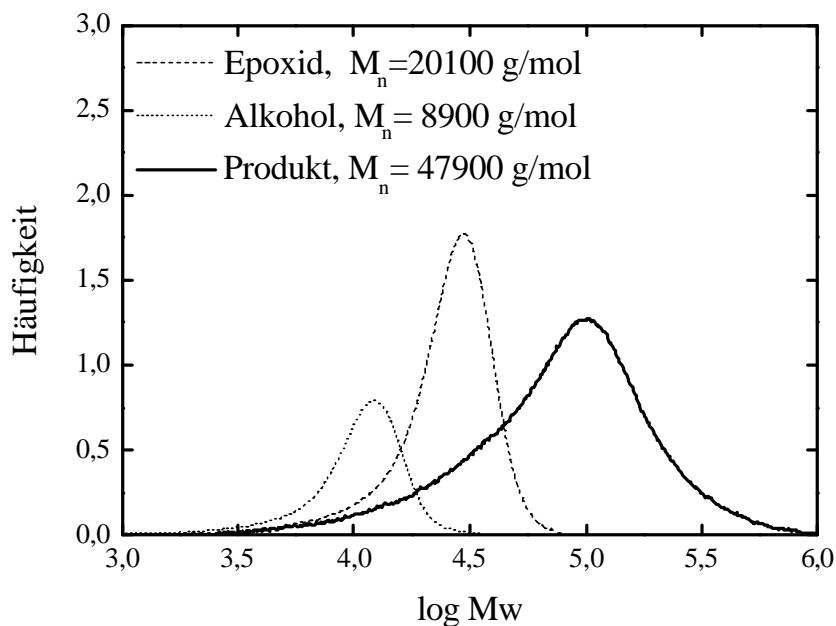
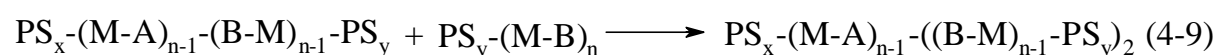
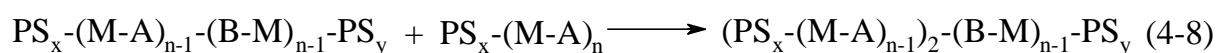
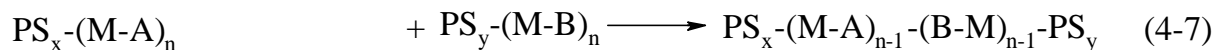


Abb.: 4-17 Umsetzung von funktionalisierten Polystyrolen mit NaH in THF; Raumtemperatur; Reaktionszeit 72 h, $[P] = 10 \text{ mmol/L}$; Verhältnis Epoxid:Alkohol = 1:1; Versuch KB 373

Um die Molmassenverteilungen des Kupplungsproduktes genauer charakterisieren zu können, wurden von Drache [130] Simulationen mit dem Computerprogramm PREDICI durchgeführt (Abbildung 4-18). Die den Simulationen zu Grunde liegenden Reaktionen sind in Schema 4-9 gezeigt.



mit: PS = Polystyrol mit x bzw. y Monomereinheiten
M-A = Methacrylat mit funktioneller Gruppe A
M-B = Methacrylat mit funktioneller Gruppe B

Schema 4-9: Reaktionen für PREDICI-Simulationen

Zunächst wurde eine Molmassenverteilung berechnet, die einer 1:1 Kupplung der beiden Edukte entsprechen würde. (Gleichung 4-7, Schema 4-9).

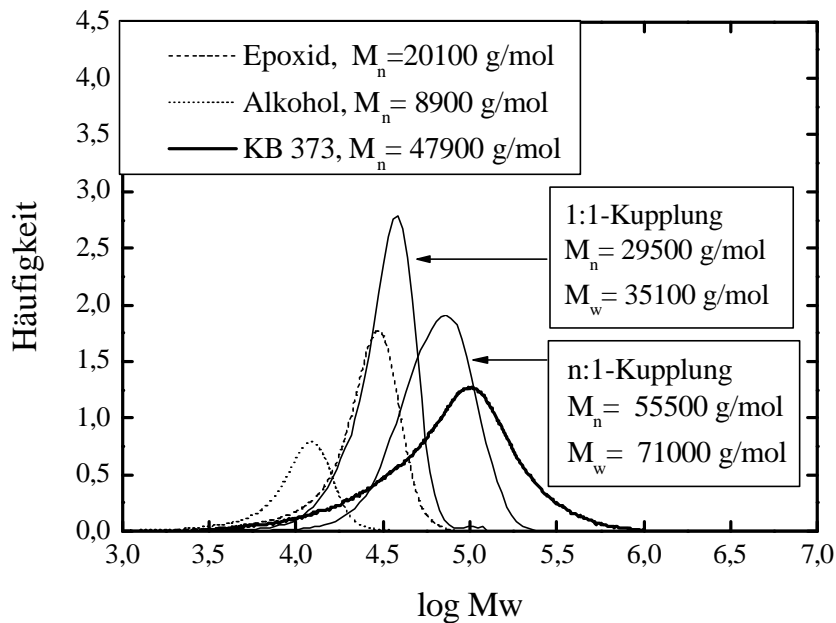


Abb.: 4-18 Vergleich der experimentell erhaltenen Molmassenverteilungskurve einer Umsetzung von funktionalisierten Polystyrolen mit NaH in THF (Versuch KB 373) mit denen aus PREDICI-Simulationen; 1.Fall 1:1 Kupplung; 2. Fall Mehrfachkupplung der Edukte (n:1)

Wie in Abbildung 4-18 gezeigt bildet sich bei einer 1:1 Kupplung ein Produkt mit $M_n = 29500$ g/mol sowie einer Polydispersität von 1,18. Da die experimentell erhaltene Molmasse höher ist, wird nun in der Simulation die Möglichkeit zugelassen, dass zusätzlich sowohl die Epoxid- als auch die Alkoholkomponente mit dem Kupplungsprodukt reagieren können (Gleichung 4-8, 4-9, Schema 4-9). Dabei sollen alle Reaktionen mit gleicher Wahrscheinlichkeit ablaufen. Als Ergebnis wird ein Produkt mit $M_n = 55500$ g/mol und einer Polydispersität von 1,27 erhalten. Wird die Molmassenverteilungskurve des Simulationsproduktes der des Experimentes gegenübergestellt, so wird eine größere zahlenmittlere Molmasse erreicht ($M_{n,Simulation} = 55500$ g/mol, PD = 1,27; $M_{n,Experiment} = 47900$ g/mol, PD = 2,3), jedoch

erscheint das Maximum der simulierten Verteilungskurve im Vergleich zu der des experimentellen Kupplungsproduktes bei niedrigeren Molmassen (Abbildung 4-18). Der Grund für diesen Effekt liegt an dem Unterschied, dass im Experiment im Gegensatz zur Simulation kein vollständiger Umsatz der Edukte stattfindet. Somit führt der Anteil an nicht umgesetzten Edukten zu einer deutlichen Verbreiterung der Molmassenverteilungskurve. Aus dieser wird eine niedrigere zahlenmittlere Molmasse errechnet, als die des reinen Kupplungsproduktes.

Da auch durch die Simulation von Mehrfachkupplungen der Ausgangskomponenten die Molmassenverteilungskurven des Versuchsproduktes nicht erhalten werden konnte, kann davon ausgegangen werden, dass auch Reaktionen zwischen bereits entstandenen Kupplungsprodukten stattfinden.

Fazit:

Sowohl mit NaH als auch mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ist es möglich, Kupplungsprodukte zu erhalten. Im Vergleich liefern die mit NaH katalysierten Kupplungsreaktionen die besten Resultate. Nach einer Reaktionszeit von 72 h bei Raumtemperatur ließ sich ein fast vollständiger Umsatz der Ausgangskomponenten in Kupplungsprodukte erreichen. Aufgrund der Mehrfachfunktionalisierung kommt es zur Bildung von sternförmigen Strukturen. Im nächsten Schritt sollen die Reaktionsbedingungen auf funktionalisierte PS-*b*-P(S-*co*-BuA) Blockcopolymeren übertragen werden.

4.4.1.2 Kupplung von PS-*b*-P(S-*co*-BuA) Blockcopolymeren

Um sternförmig verzweigte Makromoleküle, bestehend aus harten Polystyrol- und weichen P(S-*co*-BuA) Segmenten zu erzeugen, wurde nun versucht, alle in den vorangegangenen Abschnitten diskutierten Ergebnisse zu nutzen, um zwei PS-*b*-P(S-*co*-BuA) Blockcopolymeren mit einer zahlenmittleren Molmasse von ca. 70.000 g/mol mit einem möglichst hohem Butylacrylatanteil im zweiten Polymerblock zu kuppeln. Die Reaktionen sollten sich durch die Änderung von Reaktionszeit, Reaktionstemperatur, Funktionalisierungslänge und Copolymerzusammensetzung

beeinflussen lassen. Im Folgenden werden die Versuche getrennt nach den Aktivierungsreagenzien diskutiert.

Kupplungsversuche mit NaH als Aktivierungsreagenz

Nachdem herausgefunden wurde, dass das beste Ergebnis zur Kupplung zwischen zwei funktionalisierten Polysyrolketten mit NaH als Katalysator erreicht werden konnte, wurde dieses in den folgenden Experimenten eingesetzt. Zur detaillierten Untersuchung der Kupplungsreaktionen zwischen PS-*b*-P(S-*co*-BuA) Blockcopolymeren wurde versucht, die in Tabelle 4-14 dargestellten Polymere unter verschiedensten Bedingungen umzusetzen.

Abhängigkeit von der Reaktionszeit

Zur Herstellung möglichst definierter Kupplungsprodukte wurden zunächst Blockcopolymere mit wenigen Epoxid- bzw. Hydroxygruppen funktionalisiert und die aus den Modellversuchen gewonnenen Versuchsbedingungen übertragen. Es wurde in trockenem THF bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet (Abbildung 4-19). Sowohl nach einer Reaktionszeit von 48 h als auch nach 82 h konnte kein Zielprodukt detektiert werden. Als Ursachen kommen unzureichende Funktionalisierung oder nicht optimale Reaktionsbedingungen (z.B. zu niedrige Reaktionstemperatur oder Konzentration) in Frage. Durch die Verwendung von Butylacrylatcopolymeren, die ein anderes Knäuelverhalten als die funktionalisierten Polystyrole der vorangegangenen Kupplungsversuche aufweisen, sowie durch die deutlich höheren Molmassen können die Reaktionsparameter nicht übertragen werden.

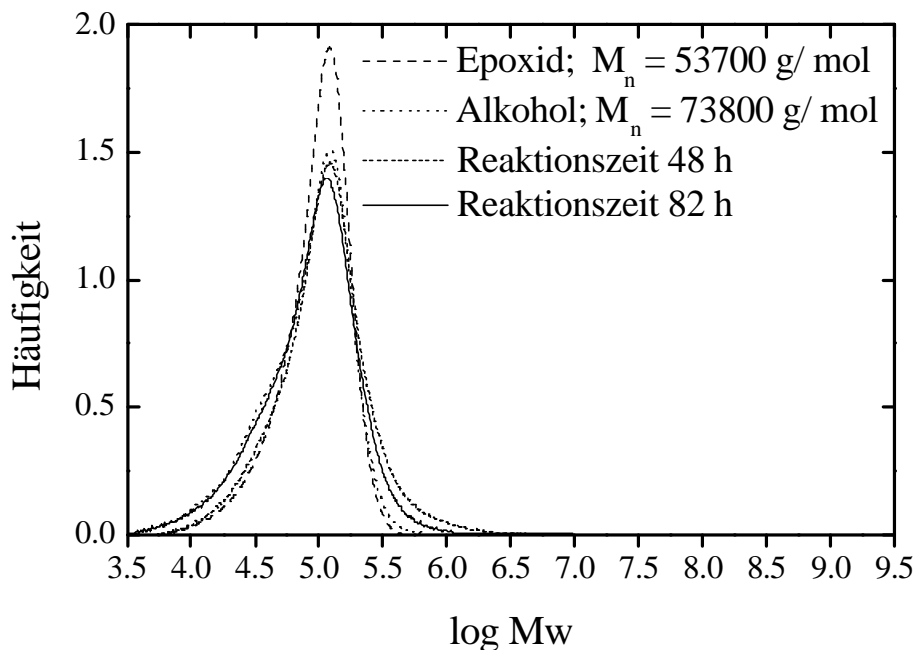


Abb.: 4-19 Einfluss der Reaktionszeit auf die Kupplung von funktionalen PS-*b*-P(S-co-BuA) mit NaH bei Raumtemperatur in THF, Blockcopolymer wurden mit 5 mmol/L N-Oxyl funktionalisiert, Polymerkonzentration 5 mmol/L, Natriumhydridkonzentration 50 mmol/L; Versuche KB 374, 375, 378, 395

Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

Durch eine höhere Reaktionstemperatur soll die nötige Aktivierungsenergie zur Kupplung in das System eingeführt werden (Abbildung 4-20). Im Vergleich der Molmassenverteilungskurven der Versuche bei Raumtemperatur und bei 40 °C wird deutlich, dass sich im Bereich des Kupplungsproduktes eine kleine Schulter bildet. Diese kann unter Rückflussbedingungen nicht gefunden werden. Jedoch bilden sich hier nach kurzer Reaktionszeit Gelpartikel, die sich nach der Trocknung nicht mehr auflösen. Die Erklärung hierfür liegt in einer mit höherer Reaktionstemperatur einsetzenden Vernetzung. Die dargestellten Molmassenverteilungskurven zeigen den nicht vernetzten Anteil der Probe.

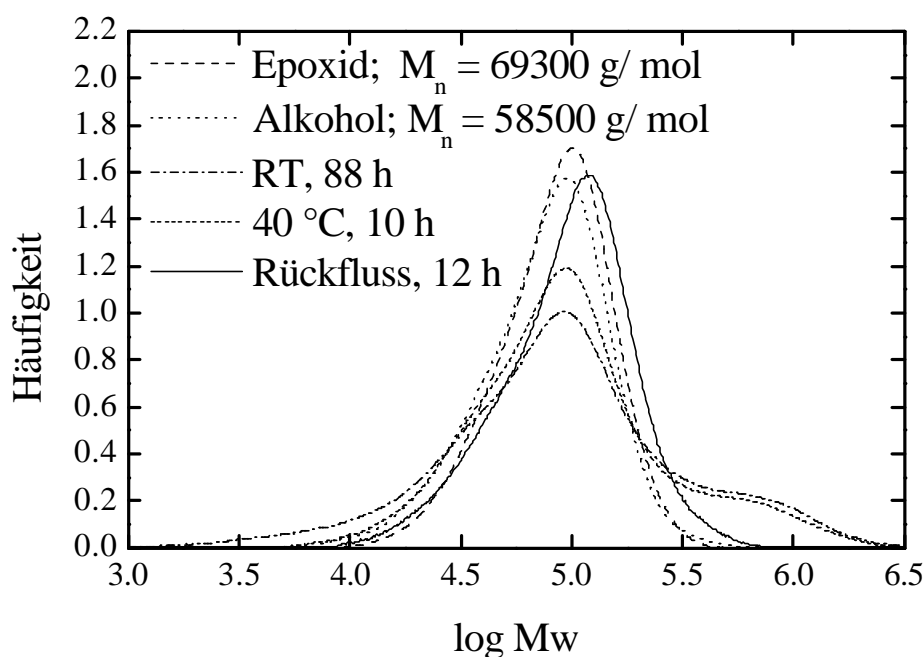


Abb.: 4-20 Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Kupplung mit NaH in THF, unterschiedliche Reaktionszeiten, Blockcopolymerer wurden mit 0,5 mmol/L N-Oxyl funktionalisiert, Polymerkonzentration 5 mmol/L, Natriumhydridkonzentration 50 mmol/L; Versuche KB 397, 398, 402, 406, 407

Mit zunehmender Reaktionstemperatur vernetzt der noch restliche aktive Teil der Polymerprobe komplett, so dass mit Hilfe der GPC nur noch der nicht vernetzte Anteil detektiert werden kann. Dieser zurückgebliebene Anteil besteht wahrscheinlich aus PS-*b*-P(S-*co*-BuA) Blockcopolymeren und Polystyrolen, die vor der Funktionalisierungsreaktion nicht mehr N-Oxyl terminiert waren. Die Entwicklung der Molmassenverteilungen über die Reaktionszeit stützt diese These (Abbildung 4-21).

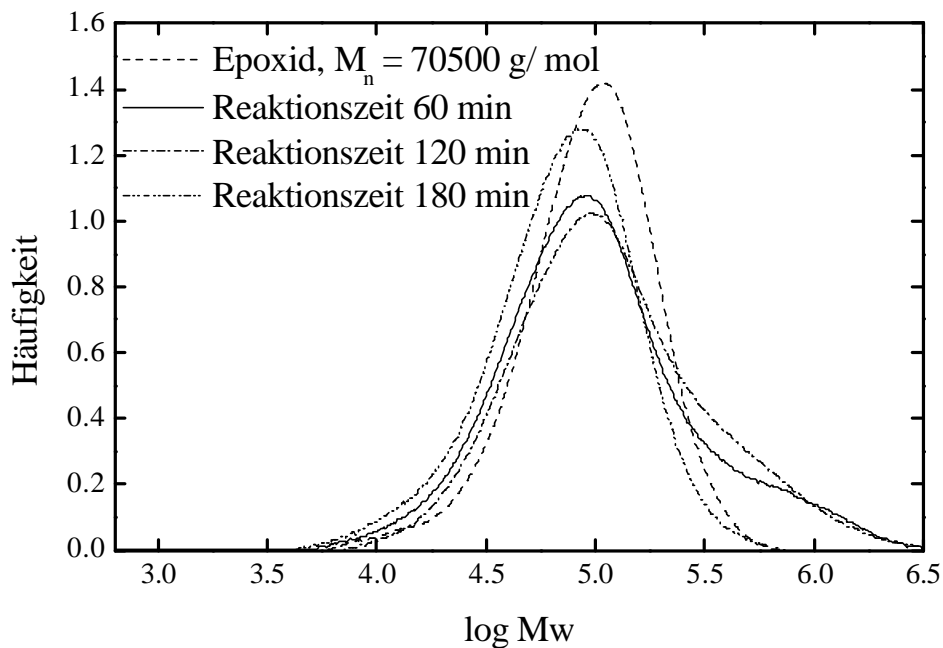
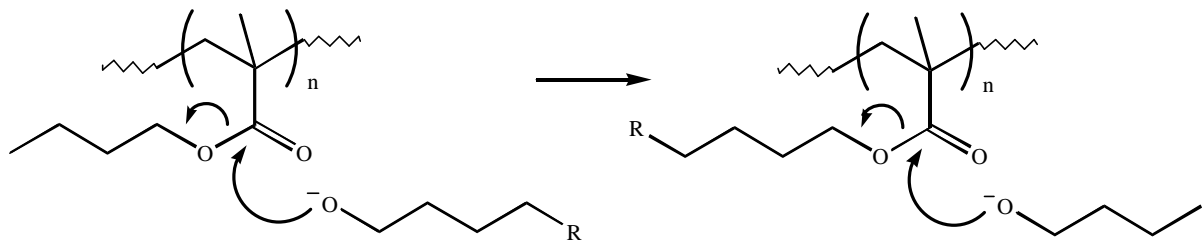


Abb.: 4-21 Einfluss der Reaktionszeit auf die Kupplung mit NaH in Dioxan unter Rückfluss, 2 mmol/L N-Oxyl funktionalisiert, 5 mmol/L Polymerkonzentration, Natriumhydridkonzentration 50 mmol/L, Versuche KB 404, 414/1-3

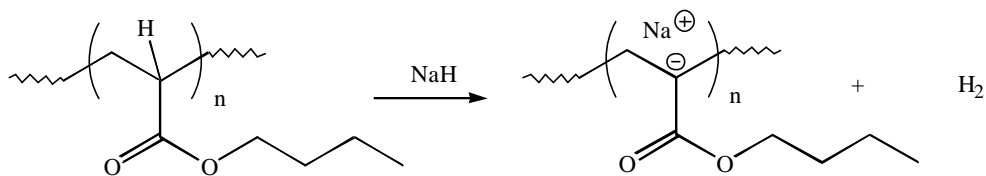
Nach einer Reaktionszeit von 60 min ist die Schulter im Molmassenbereich der Kupplungsprodukte am Ausgeprägtesten. Im weiteren Verlauf der Reaktion nähern sich die Molmassenverteilungen wieder denen der Edukte. Dies lässt darauf schließen, dass schon gekuppelte Produkte mit Reaktionsfortschritt vernetzen.

Durch die gewählte Funktionalisierungsmethode werden pro aktivem Polymerkettenende mehrere funktionelle Gruppen angelagert. Die Möglichkeit, dass pro Kettenende mehrere Reaktionen stattfinden und neben einem Sternpolymer zusätzlich ein vernetztes Produkt gebildet wird, ist eher unwahrscheinlich, weil in den Kupplungsreaktionen zwischen Polystyrolketten keine Vernetzung beobachtet werden konnte. Dies führt zu dem Schluss, dass die Vernetzung durch Reaktionen des Butylacrylates hervorgerufen wird. Dazu wären zwei Mechanismen denkbar. Einerseits kann eine Umesterung an den Butylacrylatgruppen durch das reaktive Alkoholation erfolgen (Schema 4-10).



Schema 4-10: Mechanismus der Umesterung durch das reaktive Alkoholation

Andererseits wäre es denkbar, dass eine Esterkondensation stattfindet. Im Butylacrylat befindet sich in Nachbarschaft zur Estergruppe ein α -ständiges acides Wasserstoffatom. Das im Reaktionsmedium vorhandene Alkoholation kann ein Proton abstrahieren und es bildet sich ein stark nukleophiles Carbanion (Schema 4-11). In Analogie zur Claisen-Esterkondensation greift dieses Carbanion den Carbonylkohlenstoff einer weiteren Estergruppe an und es entsteht ein β -Ketoester. Untersuchungen von Swamer et al. [127] zeigen, dass NaH basisch genug ist, Esterkondensationen zu katalysieren.



Schema 4-11: Bildung eines Carbanions durch das im Reaktionsmedium vorhandene NaH

Aufgrund der hohen Molmassen der eingesetzten Polymerketten und der Unlöslichkeit der vernetzten Produkte ist eine analytische Aufklärung des Mechanismus schwierig. In weiteren Versuchen wurde geprüft, ob auch nicht funktionalisierte Blockcopolymere unter diesen Reaktionsbedingungen vernetzen. Hierzu wurde ein PS-*b*-P(S-*co*-BuA)-Blockcopolymer mit einem hohen Butylacrylatanteil (80 mol% im Copolymerblock) mit NaH umgesetzt. Die Ergebnisse zeigen, dass auch dieses Copolymer, wenngleich nach deutlich längerer Reaktionszeit, durch NaH vernetzt werden kann. Nun wurden Experimente durchgeführt, in denen jeweils ein Reaktionspartner und/oder Natriumhydrid weggelassen wurde. Es sollte geklärt werden, ob die Epoxid-, die Alkohol- oder auch beide Komponenten vernetzen. Es

wurde festgestellt, dass beide funktionalisierten Blockcopolymere in Gegenwart von NaH unter diesen Reaktionsbedingungen Vernetzungsreaktionen eingehen, die durch deutliche Bildung von Gelteilchen sichtbar wird. Ohne Natriumhydrid findet keine Vernetzung statt. Das Auftreten von Vernetzungsreaktionen auch in Abwesenheit der Alkoholkomponente spricht für den Esterkondensationsmechanismus.

Durch eine längere Reaktionszeit von bis zu 96 h bei einer Temperatur von 50 °C, bei der noch keine Vernetzungsreaktionen beobachtet werden, können keine Kupplungsprodukte erhalten werden.

Abhängigkeit von der Copolymerzusammensetzung

Auf Grund von Disproportionierungsreaktionen zwischen Acrylaten und N-Oxylen sollten nach der Suspensionspolymerisation die PS-*b*-P(S-*co*-BuA) mit dem höchsten Anteil an Butylacrylat am geringsten N-Oxyl terminiert sein. Somit müsste der prozentuale Anteil an funktionalisierten Polymerketten mit steigendem Butylacrylatgehalt sinken. Um einer Vernetzung während der Reaktion vorzubeugen, wurden alle Kupplungsversuche bei Raumtemperatur durchgeführt. Ein Vergleich der Molmassenverteilungskurven nach der Reaktion zeigte, dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen kein Kupplungsprodukt detektierbar und somit kein signifikanter Unterschied zwischen den einzelnen PS-*b*-P(S-*co*-BuA)-Blockcopolymeren feststellbar ist. Einzig beim Kupplungsversuch zwischen zwei funktionalisierten Polystyrolketten mit einer Molmasse von ca. 89900 g/mol konnte ein hochmolekulares Produkt erhalten werden (Abbildung 4-22). Wird hier die in Abschnitt 4.4.1.1 vorgestellte Anpassung der Molmassenverteilung des Eduktes in die des Produktes angewendet, so kann die Aussage getroffen werden, dass 16 ma% der Edukte zu einem Kupplungsprodukt mit einer zahlenmittleren Molmasse von 450000 g/mol umgesetzt wurden.

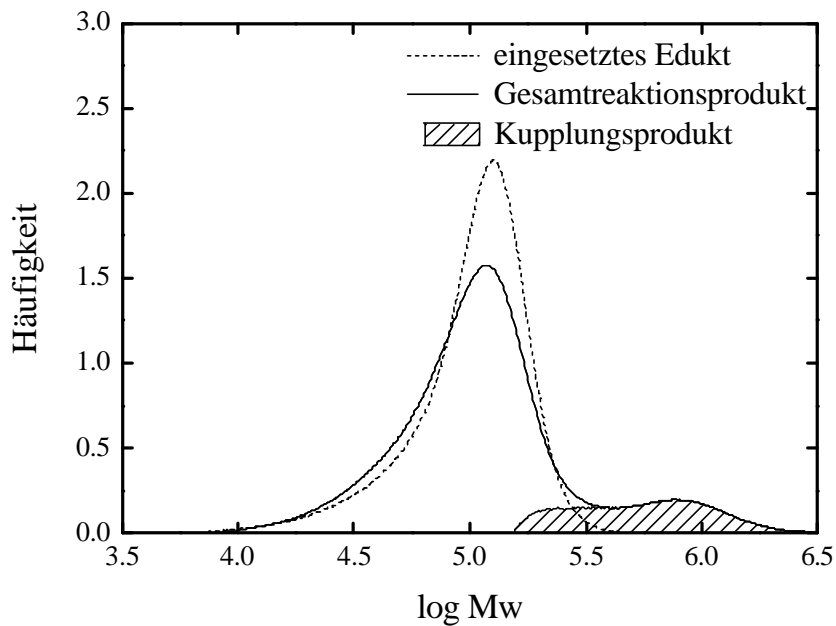


Abb.: 4-22 Kupplung zwischen 2 Polystyrolketten mit NaH bei Raumtemperatur in THF, Polymerkonzentration 1,4 mmol/L, Natriumhydridkonzentration 14 mmol/L; Molmassenverteilungen der Edukte liegen genau übereinander, $M_n = 89900$ g/mol, Versuch KB 466

Fazit:

Unter den untersuchten Reaktionsbedingungen ist es nicht möglich, mit NaH eine Kupplung zwischen funktionalisierten PS-*b*-P(S-*co*-BuA)-Blockcopolymeren zu erreichen. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur, die einer Verbesserung der Ausbeute dienen sollte, führt zu vernetzten Polymeren. Mit großer Wahrscheinlichkeit ist das zur Katalyse zugesetzte NaH in der Lage, bei höheren Temperaturen eine Esterkondensation zu katalysieren. Die im niedermolekularen Bereich oft gewählte Methode, eine Komponente im Überschuss zuzusetzen, kann auf die Kupplungsreaktion zwischen zwei Polymeren nicht angewandt werden. Einzig bei der Kupplung von zwei Polystyrolketten mit einer Molmasse von 89900 g/mol wurden 16 ma% Kupplungsprodukt erhalten.

Kupplungsversuche mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ als Aktivierungsreagenz

Entsprechend den Erkenntnissen aus den Voruntersuchungen wurde nun die Eignung von $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ als Aktivierungsreagenz untersucht. Die in den nachfolgenden Versuchen verwendeten Blockcopolymere sind in Tabelle 4-14 dargestellt. Nach einer Reaktionszeit von 72 h bei Raumtemperatur konnte durch den Einsatz von funktionalisierten PS-*b*-P(S-*co*-BuA) Copolymeren mit einem Anteil von 50 mol% Butylacrylat im zweiten Polymerblock im hochmolekularen Bereich ein Kupplungsprodukt erhalten werden. Die Molmassenverteilungskurven weisen eine ausgeprägte Bimodalität auf. Durch die Anwendung der in Abschnitt 4.4.1.1 vorgestellten Anpassung der Molmassenverteilung des reinen Eduktes in die Produktes wurde von Drache [130] der Massenanteil an nicht umgesetzten Edukten sowie die Mittelwerte M_n und M_w des Kupplungsproduktes für die einzelnen Versuche berechnet. In Abbildung 4-23 zeigt die schraffierte Fläche die erhaltene Differenzverteilung, aus welcher die Mittelwerte M_n und M_w des Kupplungsproduktes ermittelt werden können. Die Ergebnisse aus den Berechnungen sind in Tabelle 4-21 in der Spalte „Berechnet“ dargestellt. Da die pro Versuch eingesetzten Edukte die gleiche Molmassenverteilung aufweisen, kann eine Mindestarmzahl berechnet werden, indem die zahlenmittlere Molmasse des Kupplungsproduktes durch die der eingesetzten Edukte geteilt wird. Auch hier müssen die in Tabelle 4-21 berechneten Molmassenverteilungen des Kupplungsproduktes kritisch betrachtet werden, da wie in Abschnitt 4.4.1.1 diskutiert mit zunehmender Armzahl die in der GPC ermittelte von der tatsächlichen Molmasse abweicht. So kann davon ausgegangen werden, dass die bei den Kupplungsversuchen erhaltenen Molmassen deutlich höher sind, als die in Tabelle 4-21 angegebenen.

Tabelle 4-21: Kupplungen von funktionalisierten PS-*b*-P(S-*co*-BuA) Blockcopolymeren mit $BF_3 \cdot Et_2O$ in Dichlormethan, beide Edukte haben die gleiche Molmassenverteilung, Versuchsbedingungen im Anhang

Versuch	Edukte			Berechnet			
	Typ	Zus. ¹⁾ [mol%]	M_n [g/mol]	ma% KP ²⁾	M_n [g/mol]	PD	n_{Arme} ³⁾
546	PS	-	71100	45	596000	1,5	8
457	PS- <i>b</i> -	50/50	58600	34	778000	1,3	13
556	P(S- <i>co</i> -	30/70	73300	30	831100	1,3	11
556-1	BuA)	30/70	73300	31	908100	1,2	12
557		30/70	77000	25	783700	1,2	10

¹⁾Zusammensetzung des P(S-*co*-BuA) Blocks

²⁾Massenprozent an Kupplungsprodukt

³⁾Mindestanzahl an Armen ($M_{n,Kupplungsprodukt}/M_{n,Edukt}$)

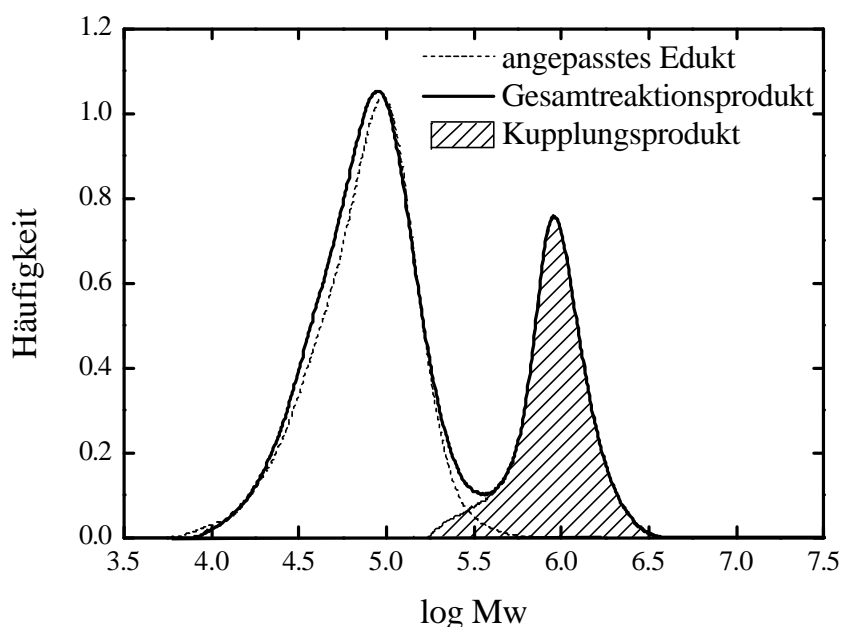


Abb.: 4-23 Molmassenverteilungen des Gesamtreaktionsproduktes KB 457, eines angepassten Eduktes, sowie des entstandenen Kupplungsproduktes (Gesamtreaktionsproduktverteilung-angepasste Eduktverteilung)

Aufgrund der Mehrfachfunktionalisierungen am Polymerkettenende weisen alle Kupplungsprodukte sehr hohe Molmassen bei relativ niedrigen Polydispersitäten auf. Im Folgenden soll der Einfluss von Temperatur, Funktionalisierungsgrad sowie Zusammensetzung des zweiten Polymerblockes auf den Umsatz anhand der in Tabelle 4-21 gezeigten Versuche diskutiert werden.

Temperatur

Der Vergleich der Kupplungsversuche bei Raumtemperatur (KB 556) und bei 70 °C (KB 556/1) zeigt unter sonst identischen Bedingungen keinen signifikanten Unterschied. Alle bei diesen Kupplungsversuchen verwendeten PS-*b*-P(S-*co*-BuA) Blockcopolymeren wurden mit einer zusätzlichen TEMPO-Konzentration von 0,5 mmol/L mit dem entsprechenden Methacrylat funktionalisiert. Die Reaktionszeit betrug in beiden Experimenten 5 Tage. Um festzustellen, ob die Reaktion unter diesen Bedingungen vollständig verläuft oder sich der Umsatz noch steigern lässt, wurde das Produkt eines Kupplungsversuches nochmals unter Zugabe von BF₃·Et₂O weitere 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt: Ein Vergleich der Ergebnisse zeigt, dass keine Umsatzsteigerung mehr erreicht werden konnte.

Funktionalisierungsgrad

Wird der Funktionalisierungsgrad der eingesetzten Blockcopolymeren (KB 556 > KB 557) reduziert, indem bei der Funktionalisierungsreaktion mehr freies N-Oxyl (2 mmol/L statt 0,5 mmol/L) zugesetzt wird, so resultiert daraus, dass unter sonst identischen Bedingungen erwartungsgemäß ein niedrigerer Umsatz an Edukten (25%) zu verzeichnen ist. Dies ist mit der Annahme erklärbar, dass bei Kupplungen zwischen zwei Polymeren in dem untersuchten Molmassenbereich (>70000 g/mol) die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion mit zunehmender Anzahl an funktionalisierten Endgruppen pro Polymerkettenende steigt.

Zusammensetzung

Durch das Auftreten von Disproportionierungsreaktionen zwischen BuA und TEMPO während der Synthese der Blockcopolymere sinkt der noch N-Oxyl terminierte Anteil an Polymerketten mit steigendem Butylacrylatanteil. Demzufolge stehen weniger Polymerketten für Funktionalisierungsreaktionen zur Verfügung und der Umsatz in nachfolgenden Kupplungsreaktionen sollte sich verringern. Dieser Zusammenhang kann beim Vergleich der Versuche KB 546 und KB 556 betätigt werden. Der Umsatz sinkt unter sonst gleichen Bedingungen von 45 % auf 30 %, wenn anstelle von Polystyrolketten PS-*b*-P(S-*co*-BuA) Polymerketten mit einem Anteil von 70 mol% Butylacrylat im Copolymerblock eingesetzt werden. Aufgrund der sehr ausgeprägten Bimodalität der Elutionskurven ist es einerseits möglich, mit Hilfe der präoperativen GPC das Reaktionsprodukt von nicht umgesetzten Edukten zu trennen, andererseits kann versucht werden, durch fraktionierte Fällung eine Isolation des Reaktionsproduktes zu erreichen (Abbildung 4-24).

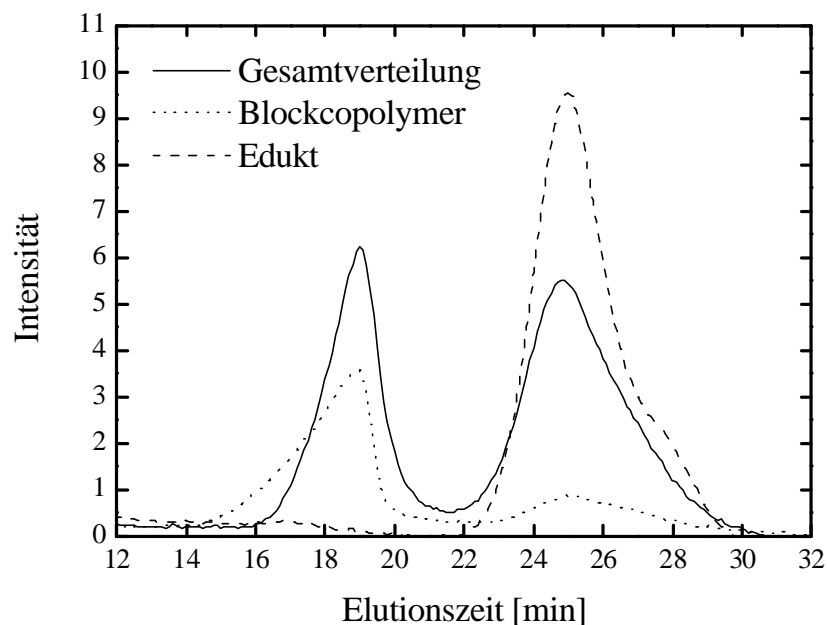


Abbildung 4-24: GPC-Elutionskurven des Kupplungsproduktes mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in Dichlormethan; getrennt durch fraktionierte Fällung in einem Toluol/Hexan Gemisch, Versuch KB 457

Abbildung 4-24 macht deutlich, dass es möglich ist, durch eine schrittweise Fraktionierung in einem Toluol/ Hexan Gemisch das Kupplungsprodukt abzutrennen. Auch durch die Verwendung der präoperativen GPC wurde versucht, Kupplungsprodukte von nicht umgesetzten Edukten abzutrennen (Tabelle 4-21). Dies gelang bei Versuch KB 555 sehr gut. Im Fall des Versuches KB 556 konnte keine vollständige Trennung erreicht werden. Die Molmassenverteilungskurven von Edukt und Produkt nach dem Trennschritt überschneiden sich deutlich (Abbildung 4-25).

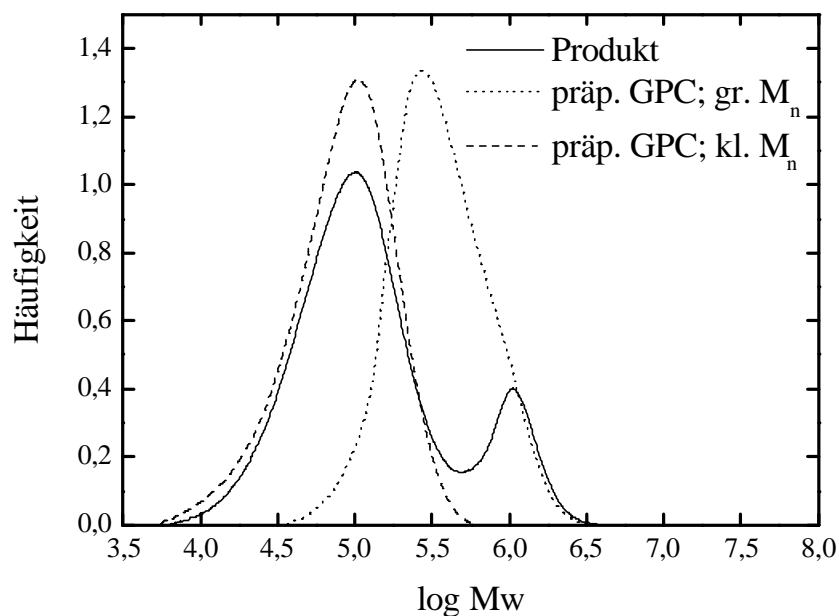


Abb.: 4-25 Vergleich der Molmassenverteilungskurven des Versuches KB 556 vor der Trennung in der präoperativen GPC mit denen, die nach der Trennung erhaltenen wurden

In Tabelle 4-22 sind die Ergebnisse der analytischen Untersuchungen der getrennten Gesamtreaktionsprodukte dargestellt.

Tabelle: 4-22 Analysenergebnisse der mit Hilfe der präoperativen GPC getrennten Proben; PS-*b*-P(S-co-BuA) mit 50 mol% BuA (KB 555) und 70 mol% BuA (KB 556) im P(S-co-BuA) Polymerblock, durch die Trennung in der präoperativen GPC wurden jeweils 2 Fraktionen erhalten (hohe M_n und niedrige M_n)

Probe	Fraktion	M_n [g/mol]	PD	T_g [°C]	O [ma%]
KB 555	präp. GPC hohe M_n	644500	1,31	34	10,3
	Berechnet-Anpassung	667000	1,39	-	-
	präp. GPC niedrige M_n	58400	1,57	-21; 32; 90	7,2
	eingesetztes Edukt KB 398	58600	1,56	26, 85	8,5
KB 556	präp. GPC hohe M_n	272160	1,64	-2	14,3
	präp. GPC niedrige M_n	59000	1,78	-37; -2; 95	9,2
	eingesetztes Edukt	73300	1,66	-2, 94	11,5

Für Versuch KB 555, bei dem die Trennung durch präoperative GPC sehr gut gelang, stimmt die Molmasse der abgetrennten niedrigmolekularen Fraktion (nicht umgesetztes Edukt) sehr gut mit der Molmasse der zur Kupplungsreaktion eingesetzten Ausgangskomponenten überein. Auch die mit dem im Abschnitt 4.4.1.1 vorgestellten Anpassungsverfahren berechnete Molmasse des entstandenen Kupplungsproduktes $M_n = 644500$ g/mol lässt sich hier gut durch die GPC-Messung $M_n = 666700$ g/mol bestätigen. Aufgrund der schlechten Trennung der Probe KB 556 ist ein Vergleich der Molmassen nicht möglich (Abbildung 4-25). Die mit Hilfe der Elementaranalyse gewonnenen Sauerstoffwerte sind nach der Trennung übereinstimmend in den hochmolekularen Fraktionen (Kupplungsprodukte) größer als in den niedrigmolekularen Fraktionen. Die O-Werte der entsprechenden Ausgangsstoffe liegen zwischen denen, die für die einzelnen Fraktionen erhalten werden. Der Grund ist, dass die bei der Makroinitiatorsynthese (PS-Block) entstehenden nicht N-Oxyl terminierten Polystyrolketten auch keine Kupplungsreaktionen eingehen und somit dass nicht umgesetzte Edukt einen Polystyrolhomopolymeranteil aufweist. Im Gegensatz dazu, sollte das

Kupplungsprodukt nur aus funktionalisierten PS-*b*-P(S-*co*-BuA) Polymerketten bestehen.

Die niedrigmolekularen Fraktionen besitzen jeweils neben einer deutlich messbaren (KB 555 = 32 °C; KB 556 = -2 °C) noch weitere schwächer sichtbare Glasübergangstemperaturen. Um diese zuzuordnen wurden nach der Fox-Gleichung (Gleichung 4-10) die Glasübergangstemperaturen von P(S-*co*-BuA) Copolymeren einerseits für eine Mischung (BuA Anteil auf das ganze Copolymer bezogen) und andererseits für eine Entmischung der beiden Polymerblöcke (BuA Anteil auf den zweiten Copolymerblock bezogen) berechnet (Tabelle 4-23).

$$\frac{1}{T_{g,co}} = \left(\frac{w_1}{T_{g,1}} \right) + \left(\frac{w_2}{T_{g,2}} \right) \quad (4-10)$$

mit: $w_1, w_2 =$ Gewichtsanteil an Monomer 1,2 im Copolymer [w%]

$T_{g,1}, T_{g,2} =$ Glasübergangstemperatur der Homopolymere 1, 2 [K]

Tabelle 4-23: Vergleich der gemessenen Glasübergangstemperaturen mit denen nach der Fox-Gleichung theoretisch berechneten Werten für den Fall einer Mischglasübergangstemperatur ($T_{g,Fox} \Rightarrow$ Anteil von BuA auf das Gesamtpolymer bezogen) sowie für den reinen zweiten Copolymerblock ($T_{g,Fox} \Rightarrow$ 2. Block)

Versuch	BuA 2.Block [mol%]	BuA gesamt [mol%]	T _g Fox gesamt [°C]	T _g Fox P(S- <i>co</i> - BuA) [°C]	T _g gem. [°C]
KB 555	50	30,6	26	8	34
KB 556	70	41,2	8	-28	-2

Nach Tabelle 4-23 kann davon ausgegangen werden, dass trotz der hohen Molmassen im Kupplungsprodukt keine Entmischung auftritt. Die gemessenen Glasstemperaturen liegen in dem Bereich, der nach der Fox-Gleichung für die gesamte Polymermischung berechnet wurde. Auch nach einer Temperung der hochmolekularen Fraktionen bei einer Temperatur von 150° C über eine Zeit von 24 h ließ sich keine Entmischung der Phasen beobachten.

Die drei in den niedrigmolekularen Fraktionen auftretenden Glasstemperaturen können PS-*b*-P(S-*co*-BuA) Blockcopolymer, PS-Homopolymer und P(S-*co*-BuA) Copolymer, welches in der Suspensionpolymerisation durch thermischen Start von Styrol als auch durch den Zerfall von DCP entsteht, zugeordnet werden. Das Auftreten von mehreren Glasstemperaturen deutet auf die Bildung eines Blendes zwischen den einzelnen Komponenten hin.

Fazit:

Im Gegensatz zur Aktivierung mit NaH kann mit Bortrifluorid ein beachtlicher Umsatz an Kupplungsprodukt unter milden Bedingungen erreicht werden. Auf Grund der Vorgeschichte der funktionalisierten PS-*b*-P(S-*co*-BuA)-Blockcopolymeren kann davon ausgegangen werden, dass ein vollständiger Umsatz ohnehin nicht zu erreichen ist, da nur ein Teil der Polymere funktionalisiert sind. Es besteht ein klarer Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung des Diblockcopolymeren und dem Anteil an Kupplungsprodukt. Mit steigendem Butylacrylatanteil lässt sich weniger Kupplungsprodukt erhalten.

Rückschlüsse auf die tatsächlich vorhandene Armzahl der Polymeren können nicht gezogen werden. Trotz der hohen Molmassen der abgetrennten Kupplungsprodukte ist keine Entmischung der Phasen beobachtbar.

4.4.2 Synthese von Kammpolymeren durch Kupplungsreaktionen zwischen funktionalisierten Seitenketten und Hauptketten

In den vorangegangenen Abschnitten konnte an Kupplungsreaktionen endfunktionalisierter Polymerketten gezeigt werden, dass es möglich ist, hochmolekulare Produkte durch eine Reaktion zwischen Epoxiden und primären Alkoholen zu erhalten. Um dieses Verfahren auf die Synthese von Kammpolymeren anzuwenden, ergeben sich zwei Hauptreaktionswege. Zum einen kann die Alkoholkomponente in das Polymerrückgrat eingeführt und dieses Copolymer mit Epoxid-endfunktionalisierten Seitenketten umgesetzt werden. Zum anderen sollten

sich Kammpolymere auch durch Verknüpfung von Hydroxy-funktionalisierten Seitenketten mit Epoxid-tragenden Hauptketten erzeugen lassen. Sowohl die Synthesen, als auch die Analyseergebnisse der in diesem Abschnitt eingesetzten Polymerhaupt- und Seitenketten sind in den Abschnitten 4.2 und 4.3.2.4 beschrieben.

4.4.2.1 Synthese von Kammpolymeren mit P(S-co-GMA) Hauptketten

Entsprechend den Erkenntnissen aus den vorigen Kupplungsversuchen kann die Reaktion zwischen den Epoxidgruppen in der Polymerhauptkette, wenn kein Butylacrylat enthalten ist, und den endständigen Alkoholgruppen der Seitenketten durch NaH oder $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ katalysiert werden. In Tabelle 4-24 sind die durchgeführten Versuche mit NaH als Katalysator dargestellt. Natriumhydrid wurde aufgrund der Mehrfachfunktionalisierungen am Seitenkettenende im 6-10fachen Überschuss zugesetzt, damit möglichst viele Hydroxygruppen aktiviert sind und somit die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion steigt. Trotz Variation von Reaktionszeit, Reaktionsdauer, Reaktionstemperatur und Kettenlänge der Seitenketten konnte in keinem der Versuche ein Kupplungsprodukt erhalten werden. Unter Betrachtung der Analyseergebnisse von Seitenketten und Hauptketten kann davon ausgegangen werden, dass genug funktionelle Gruppen für Kupplungsreaktionen zu Verfügung stehen. In allen Reaktionen wurde mit trockenem THF gearbeitet, so dass ausgeschlossen werden kann, dass sich das zur Katalyse zugesetzte NaH durch Wasserspuren im Lösungsmittel zersetzt.

Tabelle 4-24: Kupplungsversuche zu Kammpolymeren mit P(S-co-GMA) Hauptketten (HK) und Hydroxy-funktionalisierten Polystyrolseitenketten (SK) katalysiert mit NaH

Versuch	HK	Verhältnis HK:SK		SK	T (°C)	t (h)	Produkt
KB 485	KB 443	1	5	KB	RT	120	-
KB 492		1	5	484/2	80	4	-
KB 468	KB 462	1	10	KB 465	RT	120	-
KB 480		1	10		50°C	48	-

Da nach Tabelle 4-24 mit NaH keine Kammpolymere erzeugt werden konnten, wurde nun $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ als Katalysator eingesetzt. Eine Übersicht über die durchgeführten Versuche gibt Tabelle 4-25.

Tabelle 4-25: Kupplungsversuche zu Kammpolymeren mit P(S-co-GMA) Hauptketten (HK) und Hydroxy-funktionalisierten Polystyrolseitenketten (SK) katalysiert mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$; [HK] = 1,5 mmol/L; 0,34 mmol/L (KB 489)

Versuch	HK	Verhältnis HK:SK		SK	$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}^{1)}$	T (°C)	t (h)	Produkt
KB 486	443	1	5	484/2	102	RT	120	vernetzt
KB 496		1	5		54	80	4	vernetzt
KB 499		1	5		10	80	4	vernetzt
KB 489	462	1	5	465	28	80	2	vernetzt
KB 559	462	1	5	539	7,5	70	120	1,7 ²⁾

¹⁾Konzentration an $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (mmol/L)

²⁾durchschnittliche Anzahl von Seitenketten pro Hauptkette

Ein Problem bei der Aktivierung mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ stellt die Wahl der richtigen Katalysatormenge dar. Zunächst wurde versucht, mit einem Überschuss an $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ bezüglich aller in der Polymerhauptkette vorhandenen Epoxideinheiten zu arbeiten, um den Seitenketten eine hohe Wahrscheinlichkeit zu bieten, mit einer Epoxidgruppe zu reagieren. Diese hohe Menge an aktivierten Epoxidgruppen führt zu

Vernetzungsreaktionen, weil die Möglichkeit sehr groß ist, dass eine Polymerhauptkette sowohl wiederholt mit der gleichen Seitenkette (mehrere funktionalisierte Einheiten am Kettenende) als auch mit Seitenketten, die schon mit einer anderen Polymerhauptkette verbunden sind, reagieren kann. Eine schrittweise Senkung der $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ Konzentration führte in den in Tabelle 4-24 dargestellten Versuchen immer zu vernetzten Produkten.

Ein Umsatz zum Kupplungsprodukt kann erreicht werden, wenn $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in so geringen Mengen zugesetzt wird, dass pro Seitenkette im Durchschnitt nur eine Epoxideinheit aktiviert wird (Abbildung 4-26).

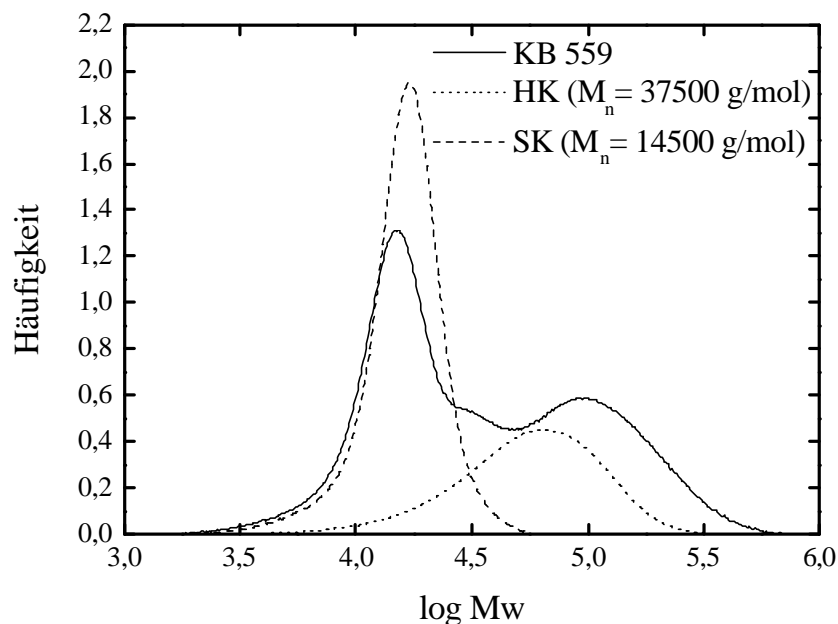


Abb.:4-26 Molmassenverteilungskurve des Kupplungsversuches KB 559; Hauptkette KB 462, Seitenketten KB 539; Verhältnis im Ansatz 1:5, Verhältnis im Produkt 1:1,7; $[\text{HK}] = 1,5 \text{ mmol/L}$, $[\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}] = 7,5 \text{ mmol/L}$, Temperatur $70 \text{ }^\circ\text{C}$, Reaktionszeit 120 h

Augrund der Tatsache, dass in den Polymerhauptketten im Vergleich zu den Seitenketten eine größere Anzahl an funktionellen Gruppen enthalten ist, kann die Annahme gemacht werden, dass jede Polymerhauptkette mit mindestens einer Seitenkette reagiert und somit nicht mehr in ihrer Ausgangsverteilung vorliegt. Somit kann auch hier der Massenanteils an nicht umgesetzten Seitenketten sowie die

Molmassenverteilung des Kammpolymers berechnet werden (vergleiche Abschnitt 4.4.1.1). Sind sowohl die genaue Einwaage von Seitenketten m_{SK} und Hauptketten m_{HK} als auch deren Molmassen ($M_{n,SK}$ bzw. $M_{n,HK}$) bekannt, so lässt sich aus dem Massenanteil an nicht umgesetzten Seitenketten $ma\%_{n.u.}$ der Massenanteil und daraus die Stoffmenge an Seitenketten ermitteln, die eine Kupplungsreaktion eingegangen sind. Wird nun die Stoffmenge an Seitenketten durch die der Hauptketten geteilt, so kann eine durchschnittliche Armzahl pro Hauptkette N_{Br} erhalten werden. Da die Fläche der Molmassenverteilungskurve auf eins normiert ist und sich die Produktmasse aus der Masse der Seitenketten und der Hauptketten zusammensetzt, muss der Massenanteil an nicht umgesetzten Seitenketten, der über eine schrittweise Anpassung der Molmassenverteilungskurve der reinen Seitenketten (auch auf eins normiert) errechnet wird, noch auf das jeweilige Reaktionsprodukt umgerechnet werden (Gleichung 4-11).

$$ma\%_{n.u.k} = \frac{ma\%_{n.u.}}{\frac{m_{SK}}{(m_{SK} + m_{HK})}} \quad (4-11)$$

$$N_{Br} = \frac{\frac{(100 - ma\%_{n.u.k}) * m_{SK}}{100} / M_{SK}}{m_{HK} / M_{HK}} \quad (4-12)$$

mit: $ma\%_{n.u.k}$ = Massenanteil an nicht umgesetzten Seitenketten korrigiert auf die Masse des gesamten Reaktionsproduktes

Nach Gleichung 4-12 wurden im Versuch KB 559 durchschnittlich ca. 1,7 Seitenketten pro Hauptkette angelagert. Daraus resultiert ein gering verzweigtes Produkt mit $M_n = 61000$ g/mol. Analog zu sternförmigen Polymeren sind die mit Hilfe der GPC ermittelten Molmassen zu niedrig. Die Kontraktion der Makromoleküle lässt auch hier durch den Verzweigungsindex $g_s = \langle s^2 \rangle_{br} / \langle s^2 \rangle_{lin}$ beschreiben. Werden Kammpolymere mit gleich langen Armen betrachtet, bei denen die Verteilung der Seitenketten entlang einer Hauptkette nach einer Gauß-Funktion statistisch erfolgt, so hängt der Verzweigungsparameter ($g_{s,o}$)_{ue} von der Zahl der Verzweigungspunkte N_{Br}

und vom Verhältnis der Polymerisationsgrade von Seitenketten und Hauptkette ($q = X_{\text{Seitenkette}}/X_{\text{Hauptkette}}$) ab.

$$(g_{s,o})_{ue} = \frac{1 + 2qN_{br} + q^2(2N_{Br} + N_{Br}^2) + q^3(3N_{br}^2 - 2N_{Br})}{[1 + qN_{br}]^3} \quad (4-13)$$

Nach Gleichung 4-13 würde sich für Versuch KB 559 ein Verzweigungsindex von 0,77 ergeben. Dieser kann als Anhaltspunkt dienen, um abzuschätzen in welchem Maß der Trägheitsradius des Makromoleküles im Vergleich zu einem linearen Makromolekül gleicher Molmasse sinkt. Allerdings gilt Gleichung 4-12 nur für den beschriebenen Idealfall [129].

Bei einem Verhältnis von Seitenketten zu Hauptketten von nur 5:1 und einem geringen Umsatz an Seitenketten muss auch die Vereinfachung, dass mindestens jede Hauptkette einmal reagiert hat, kritisch betrachtet werden. Für den Fall, dass sich die Molmassenverteilungskurven von Seitenketten und Hauptketten überschneiden und nicht alle Hauptketten eine Kupplungsreaktion eingehen, würde sich durch das Anpassungsverfahren ein prozentual geringerer Umsatz an Seitenketten berechnen. Zusätzlich kann auf Grund der Mehrfachfunktionalisierungen der Seitenketten auch eine Reaktion von zwei unterschiedlichen Hauptketten mit einer Seitenkette erfolgen.

In weiteren Versuchen sollte nun geprüft werden, ob es möglich ist, Kammpolymere mit einer größeren Anzahl an Seitenketten auf diesem Weg zu erhalten. Hierzu wurden die in Abschnitt 4.2.2 mit Hilfe der N-Oxyl kontrollierten radikalischen Polymerisation synthetisierten Polymerhauptketten mit einem Glycidylmethacrylatanteil von 52 mol% mit Hydroxy-funktionalisierten Polystyrolseitenketten (KB 539) umgesetzt. Das Verhältnis von Hauptketten zu Seitenketten wurde so gewählt, dass jede Epoxidgruppe in der Hauptkette mit einer Seitenkette reagieren kann. Um Vernetzungsreaktionen zu unterdrücken, wurde mit einer geringen $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ Konzentration gearbeitet. Nach einer Reaktionszeit von 120 h bei einer Temperatur von 70 °C konnte nur ein sehr niedriger Anteil ($X < 5\text{ma}\%$) an Kammpolymeren erhalten werden.

4.4.2.2 Synthese von Kammpolymeren mit Poly(S-co-HEMA) Hauptketten

Auch bei dem Einsatz von Hydroxy-funktionalisierten Polymerhauptketten kann die Kupplungsreaktion durch NaH sowie $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ katalysiert werden. In Tabelle 4-26 sind zunächst die mit NaH katalysierten Kupplungsversuche dargestellt.

Tabelle 4-26: Kupplungsversuche zu Kammpolymeren mit P(S-co-HEMA) Hauptketten (HK) und Epoxid-funktionalisierten Polystyrolseitenketten (SK) katalysiert mit NaH

Versuch	HK	Verhältnis HK:SK		SK	T [°C]	t [h]	Produkt
KB 487	KB 448	1	6	KB	RT	120	-
KB 491		1	6	483/2	80	4	-
KB 472	KB 469	1	10	KB 464	RT	120	-

Nach Tabelle 4-26 konnte durch die Katalyse mit NaH kein Kammpolymer synthetisiert werden. In allen Versuchen wurde soviel NaH zugesetzt, dass theoretisch jede Hydroxygruppe in der Polymerhauptkette in das entsprechende Alkoholat überführt werden konnte. Auch die Variation der Versuchsbedingungen wie Reaktionstemperatur, Reaktionsdauer, Seitenkettenlänge, Hauptkettenlänge führte nicht zum gewünschten Produkt. Da alle Versuche unter sonst identischen Bedingungen wie in Abschnitt 4.4.1.1 (Kupplung von funktionalisierten Polystyrolen mit NaH) durchgeführt wurden, kann nicht geklärt werden, warum keine Reaktion stattfindet.

Durch die Verwendung von $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ gelang die Synthese von Kammpolymeren. Dabei wurde $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in der Regel im zweifachen Überschuss bezogen auf die Anzahl von Seitenketten zugesetzt. Um zunächst eine Reaktion zu erreichen, wurden relativ wenig Seitenketten im Verhältnis zur Hauptkette verwendet (Abbildung 4-27).

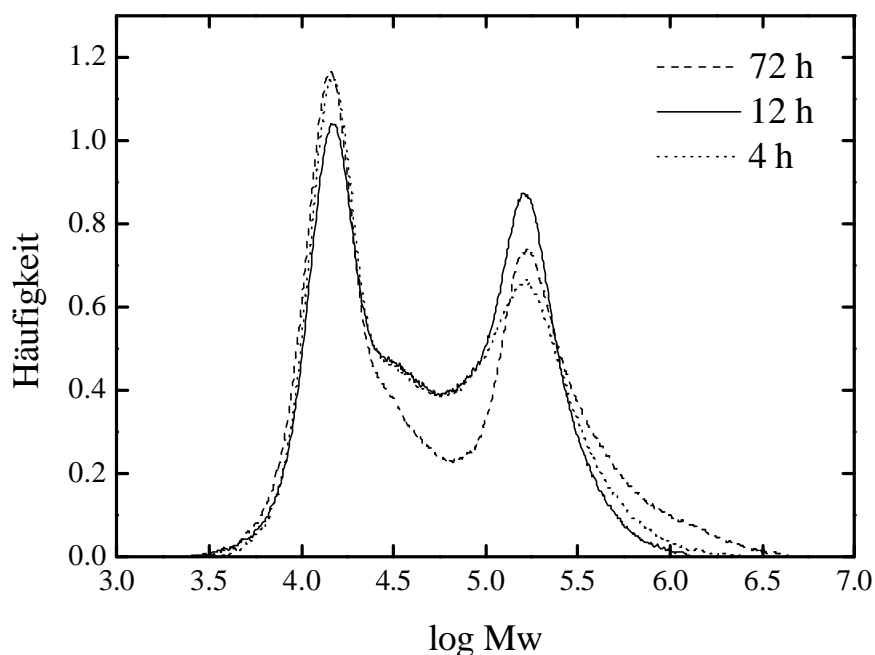


Abb.: 4-27 Molmassenverteilungskurven der Kupplungsversuche KB 490, 497 403; Hauptkette KB 469, Seitenketten KB 464; Verhältnis im Ansatz 1:4; $[HK] = 0,35 \text{ mmol/L}$, $[BF_3 \cdot Et_2O] = 2,7 \text{ mmol/L}$, Temperatur $80 \text{ }^\circ\text{C}$

Tabelle 4-27 gibt einen Überblick über die durchgeführten Experimente.

Tabelle 4-27: Kupplungsversuche zu Kammpolymeren mit $P(S\text{-}co\text{-HEMA})$ Hauptketten (HK) und Epoxid-funktionalisierten Polystyrolseitenketten (SK) katalysiert mit $BF_3 \cdot Et_2O$, KB 469 $M_n = 35800 \text{ g/mol}$; KB 464 $M_n = 13000 \text{ g/mol}$

Versuch	HK	HK:SK	SK	T [$^\circ\text{C}$]	t [h]	SK ¹⁾ [ma%]	N_{br} ²⁾	M_n [g/mol]	$(g_{s,o})_{ue}$
KB 490	KB	1 4	KB	80	4	36	1,5	86500	0,80
KB 497	469	1 4	464	80	12	39	1,6	83500	0,79
KB 503		1 4		80	72	41	1,7	106000	0,78

¹⁾Anteil an umgesetzten Seitenketten [ma%], korrigiert (Gleichung 4-11)

²⁾durchschnittliche Anzahl der Seitenketten (Gleichung 4-12)

Nach Tabelle 4-27 tragen alle Hauptketten unabhängig von der Reaktionszeit nahezu die gleiche durchschnittliche Anzahl von Seitenketten. Unter der Betrachtung, dass alle Versuche mit Ausnahme der Reaktionszeit unter identischen Bedingungen durchgeführt wurden, kann davon ausgegangen werden, dass bereits nach 4 h kein weiteres Kammpolymer gebildet wird. Ein vollständiger Umsatz der Seitenketten kann ohnehin nicht erreicht werden, weil bei der Synthese des Makroinitiators ein Teil der Polymerketten durch Terminierungsreaktionen nicht N-Oxyl terminiert ist und somit auch nicht funktionalisiert werden kann. Mit den in Tabelle 4-28 dargestellten Versuchen sollte einerseits untersucht werden, ob mehr Seitenketten eingeführt werden können und ob es andererseits möglich ist, durch weitere $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ Zugabe den Umsatz von Seitenketten zu steigern.

Tabelle 4-28: Kupplungsversuche zu Kammpolymeren mit $P(S\text{-co-HEMA})$ Hauptketten (HK) und Epoxid-funktionalisierten Polystyrolseitenketten (SK) katalysiert mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$; KB 448 $M_n = 13700 \text{ g/mol}$; KB 538 $M_n = 14500 \text{ g/mol}$

Versuch	HK	HK:SK	SK	T [°C]	t [h]	SK ¹⁾ [ma%]	N_{br} ²⁾	M_n [g/mol]	$(g_{\text{s,o}})_{\text{ue}}$
KB 558	448	1	5	70	120	57	2,7	203000	0,71
KB 560/1	558	1	30			20	6,9	85600	0,42
KB 560/2	558	+ $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$		70	120	-	2,7	231000	-

¹⁾ Anteil an umgesetzten Seitenketten [ma%], korrigiert (Gleichung 4-11)

²⁾ durchschnittliche Anzahl der Seitenketten (Gleichung 4-12)

Im Experiment KB 558 wurden zunächst Hauptkette ($M_n = 13700 \text{ g/mol}$) und Seitenketten ($M_n = 14500 \text{ g/mol}$) im Verhältnis 1:5 zur Reaktion gebracht. Das Produkt aus diesem Versuch wurde nachfolgend einerseits unter Zugabe von $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ und zusätzlichen Seitenketten in großem Überschuss (KB 560/1) und andererseits nur mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (KB 560/2) umgesetzt. Aus den Ergebnissen (Tabelle 4-27) kann geschlussfolgert werden, dass durch nochmalige Zugabe von $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ kein weiterer Umsatz an Seitenketten nach einer Reaktionszeit von 120 h bei 70 °C festgestellt werden kann. Allerdings lässt sich durch den wiederholten Zusatz von

Seitenketten die Armzahl im Kammpolymer auf durchschnittlich 6,9 erhöhen. Die Analyse der Umsatzdaten zeigt, dass im Versuch KB 558 (57 ma%) im Vergleich zu Versuch KB 560/1 (20 ma%) ein höherer Anteil an Seitenketten verbraucht wurde. Da in beiden Versuchen die gleichen Seitenketten (KB 538) eingesetzt wurden und die Umsetzung unter identischen Reaktionsbedingungen erfolgte, kann vermutet werden, dass bei einer Seitenkettenanzahl von ca. 7 die funktionellen Gruppen der Hauptkette sterisch gegenüber noch nicht umgesetzten Seitenketten abgeschirmt werden. Die relativ großen Molmassen der Produkte (Tabelle 4-28) deuten darauf hin, dass auch Reaktionen zwischen Kammpolymeren stattfinden.

4.4.2.3 Synthese von Kammpolymeren mit P(BuA-co-HEMA) Hauptketten

Nachdem gezeigt werden konnte, dass es möglich ist Epoxy-funktionalisierte Seitenketten mit Hydroxy-funktionalisierten Polystyrolhauptketten mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ als Katalysator umzusetzen, kann nun untersucht werden, ob auch P(BuA-co-HEMA) Hauptketten zur Kammpolymersynthese eingesetzt werden können. Es wurden P(BuA-co-HEMA) Hauptketten ($M_n = 37800 \text{ g/mol}$) mit unterschiedlich langen Polystyrolseitenketten ($M_n = 9700\text{-}18000 \text{ g/mol}$) umgesetzt. Die durchgeführten Versuche sind in Tabelle 4-28 dargestellt. Ein Vergleich der Versuche KB 565/1 (SK: $M_n = 18000 \text{ g/mol}$) und KB 565/2 (SK: $M_n = 11000 \text{ g/mol}$) zeigt, dass die Länge der Seitenketten in dem untersuchten Bereich keinen wesentlichen Einfluss auf die Kupplungsausbeute hat. Wird wie in den Versuchen KB 580/1 und 580/2 das Verhältnis von Seitenketten zur Polymerhauptkette von 10 auf 50 erhöht, so lassen sich Kammpolymere mit einer durchschnittlichen Armzahl von 37 erhalten (Abbildung 4-28). In diesem Fall wäre an jeder zweiten Hydroxygruppe in der Polymerhauptkette eine Umsetzung erfolgt. Wenn der in Tabelle 4-29 angegebene Verzweigungsfaktor von 0,14 berücksichtigt wird, so kann die in der GPC gemessene relativ geringe Molmasse erklärt werden.

Tabelle 4-29: Kupplungsversuche zu Kammpolymeren mit P(BuA-co-HEMA) Hauptketten (HK) und Epoxid-funktionalisierten Polystyrolseitenketten (SK) katalysiert mit $BF_3 \cdot Et_2O$, KB 452 $M_n = 37800$ g/mol; KB 563/1 $M_n = 18000$ g/mol; KB 563/2 $M_n = 11000$ g/mol; KB 581 $M_n = 9700$ g/mol

Versuch	HK	HK:SK	SK	T	t [h]	SK ¹⁾	N _{br} ²⁾	M _n	(g _{s,o}) _{ue}	
				[°C]		[ma%]		[g/mol]		
KB 565/1	452	1	20	563/1	70	120	38	8	98000	0,39
KB 565/2		1	15	563/2	70	120	44	6	81000	0,50
KB 580/1		1	10	581	RT	120	53	5	68700	0,56
KB 580/2		1	50		RT	120	62	37	63000	0,14

¹⁾Anteil an umgesetzten Seitenketten [ma%], korrigiert (Gleichung 4-11)

²⁾durchschnittliche Anzahl der Seitenketten (Gleichung 4-12)

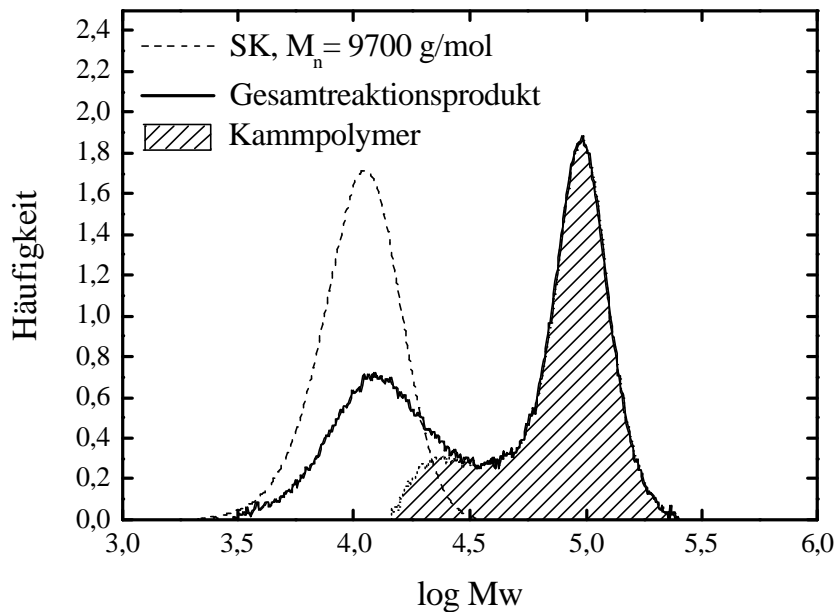


Abb.: 4-28 Molmassenverteilungskurven der Kupplungsversuche KB 580/1; 580/2 Hauptkette KB 452 ($M_n = 37800$ g/mol), Seitenketten KB 481 ($M_n = 9700$ g/mol); Raumtemperatur; Reaktionszeit 120 h

Wird dieses Ergebnis den Untersuchungen an P(S-co-HEMA) Hauptketten gegenübergestellt, so kann dort die Ursache für den schlechteren Umsatz sowohl an

einem ungünstigen Verhältnis von Seitenkettenlänge zu Hauptkettenlänge ($q = 1,05$) als auch an den deutlich starrereren Polymerhauptketten liegen.

Fazit:

Nur auf einem der untersuchten Reaktionswege gelang es, Kammpolymere mit mehreren Seitenketten zu synthetisieren. Auch bei diesen Kupplungsreaktionen kann auf Grund der Funktionalisierungsmethode kein vollständiger Umsatz der Seitenketten erreicht werden. Bei Untersuchungen an P(S-*co*-HEMA) Hauptketten ließ sich eine maximale Armzahl von ca. 7 realisieren. Bei Wahl von flexibleren P(BuA-*co*-HEMA) Hauptketten mit einer deutlich höheren Molmasse und einem Verhältnis von Seitenkettenlänge zu Hauptkettenlänge von 1:4 konnte ein Kammpolymer mit durchschnittlich 37 Seitenarmen erhalten werden.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Syntheseweg zur Bildung von Kamm- und sternförmigen Polymeren aus Styrol und Butylacrylat durch Kupplungsreaktionen zwischen funktionalisierten Polymerketten untersucht. Die zur Kupplung notwendigen aktiven Zentren wurden über funktionalisierte Methacrylate in die Polymerketten eingeführt.

Zur Synthese von Kammpolymeren durch die „grafting onto“ Technik wurden funktionalisierte Polymerhauptketten durch radikalische Copolymerisation von Glycidylmethacrylat (GMA) und 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) mit Styrol (S) und Butylacrylat (BuA) hergestellt. In TEMPO-kontrollierten radikalischen Copolymerisationen von Styrol mit GMA ließen sich Polymerhauptketten mit niedrigen Polydispersitäten ($< 1,35$) bis zu einem Anteil von ca. 30 mol% GMA sowie durch die Verwendung von DCP bis zu 50 mol% GMA kontrolliert polymerisieren.

Die in TEMPO-kontrollierten Methacrylatpolymerisationen auftretende Disproportionierungsreaktion konnte erfolgreich genutzt werden, um TEMPO-terminierte Polymerketten mit funktionalisierten Methacrylaten umzusetzen. Dabei steht die Anzahl der angelagerten Monomereinheiten in direktem Verhältnis zur freien TEMPO-Konzentration während der Disproportionierungsreaktion. Auf diesem Weg konnten zunächst endfunktionalisierte Polystyrole mit Epoxid- Alkohol- und Säurechloridgruppen mit Molmassen zwischen 3200-20000 g/mol synthetisiert werden. Die Charakterisierung der Produkte mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$, FTIR, Elementaranalyse und GPC ergab, dass durch Variation der freien TEMPO-Konzentration im Bereich zwischen 0,5–5 mmol/L pro Polymerkettenende durchschnittlich zwischen drei bis neunzehn Monomereinheiten eingebaut werden.

Dieser Weg ermöglicht den Zugang zu endfunktionalisierten PS-*b*-P(S-*co*-BuA) Copolymeren mit einem Anteil von 50-70 mol% Butylacrylat im Copolymerblock, indem diese zunächst in TEMPO kontrollierten radikalischen

Suspensionpolymerisationen aufgebaut und im Anschluss in Analogie zu den Polystyrolen über die Disproportionierungsreaktion funktionalisiert werden. Es lässt sich feststellen, dass mit höherem Butylacrylatanteil und der damit verbundenen geringeren TEMPO-Terminierung die durchschnittliche Anzahl an funktionalisierten Endgruppen abnimmt.

Zur Ermittlung der optimalen Reaktionsparameter für die Kupplungsreaktionen zwischen Polymerketten, wurden zunächst Epoxid-funktionalisierte Polystyrole mit Hydroxy-funktionalisierten Polystyrolen ($M_n = 8000-12000$ g/mol) unter basischen sowie sauren Bedingungen umgesetzt. Es wurde gefunden, dass durch die Aktivierung mit Natriumhydrid und mit Bortrifluorid-Etherat Kupplungsprodukte unter milden Bedingungen erhalten werden, wobei mit Natriumhydrid ein nahezu vollständiger Umsatz der Edukte erreicht werden konnte. Aufgrund von mehreren funktionellen Gruppen pro Kettenende kommt es zur Bildung von sternförmigen Polymerstrukturen. Durch PREDICI-Simulationen der Produktmolmassenverteilungskurven von verschiedenen Kupplungsverläufen ließ sich nachweisen, dass auch Reaktionen von Kupplungsprodukten untereinander stattfinden.

Die Übertragung der Reaktionsbedingungen auf die Kupplung zwischen funktionalisierten PS-*b*-P(S-*co*-BuA) Blockcopolymeren mit Molmassen von ca. 70000 g/mol zeigte, dass es unter den ermittelten Reaktionsbedingungen nicht möglich ist, mit Natriumhydrid Kupplungsreaktionen zu katalysieren. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur führt zu vernetzten Polymeren. Im Gegensatz dazu lassen sich mit Bortrifluorid-Etherat in Abhängigkeit von der Blockcopolymerzusammensetzung und des Funktionalisierungsgrades bis zu 34 ma% Kupplungsprodukt erhalten. Auf Grund der Vorgeschichte der funktionalisierten PS-*b*-P(S-*co*-BuA) Blockcopolymeren ist davon auszugehen, dass ein vollständiger Umsatz nicht zu realisieren ist. Durch die Trennung des Reaktionsproduktes mit präparativer Gelpermeationschromatographie oder durch fraktionierte Fällung ist es möglich, das Kupplungsprodukt in reiner Form zu isolieren. Auch hier entstehen durch die Anwesenheit von mehreren funktionellen Gruppen pro Kettenende sternförmige Strukturen mit Polydispersitäten von ca. 1,3 mit

einer Anzahl von mehr als 10 Armen pro Molekül. Eine genaue Charakterisierung der tatsächlichen Molmassen mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie, kalibriert mit linearen Polystyrolstandards, ist durch die starke Kontraktion von sternförmigen Polymeren im Vergleich zu linearen Polymeren gleicher Molmasse nicht möglich. Trotz der hohen Molmassen der Kupplungsprodukte ist keine Entmischung der beiden Phasen beobachtbar.

Werden P(S-*co*-GMA) Hauptketten mit Hydroxy-funktionalisierten Polystyrolen zu P(S-*co*-GMA)-*g*-PS umgesetzt, kann unter den vorher erarbeiteten Bedingungen für Kupplungsreaktionen nur ein sehr geringer Anteil an Kammpolymer erhalten werden. Durch die Verwendung von P(S-*co*-HEMA) sowie P(BuA-*co*-HEMA) Hauptketten in Kupplungsreaktionen mit Epoxid-funktionalisierten Polystyrolen in Anwesenheit von Bortrifluorid-Etherat sind Kammpolymere mit bis zu 7 bzw. 37 Seitenketten pro Hauptkette zugänglich. Im Produktpolymer sind noch Anteile an nicht umgesetztem Polystyrol enthalten.

6 Literaturverzeichnis

- [1] P.M. Katzmaier, K.A. Moffat, M.K. Georges, R.P.N. Veregin, G.K. Hammer, *Macromolecules*, **28**, 1841 (1995)
- [2] K.A. Davis, K. Matyjaszewski, *Advances in Polymer Science*, **159**, 8-11 (2002)
- [3] M.K. Georges, R.P.N. Veregin, P.M. Kazmaier, G.K. Hamer, *Macromolecules*, **26**, 2987(1993)
- [4] A.W. Hui, A.E. Hamielec, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 749 (1972)
- [5] C. Marestin, C. Noel, A.Guyot, J. Claverie, *Macromolecules*, **31**, 4041(1998)
- [6] G. Schmidt-Naake, M. Drache, C. Taube, *Angew. Makromol. Chem.*, **62**, 265 (1999)
- [7] T. Prodpran, V.L. Dimonie, E.D. Sudol, M.S. El-Asser, *PMSE*, **80**, 534 (1999)
- [8] K.A. Davis, K. Matyjaszewski, *Advances in Polymer Science*, **159**, 19, 36, 43 (2002)
- [9] H. Fischer, *J Polym Sci, Part A, Polym Chem*, **37**, 1885(1999)
- [10] T. Fukuda, A. Goto, K. Ohno, *Macromol. Rapid. Commun.*, **21**, 151 (2000)
- [11] H. Fischer, M. Souaille, *Macromolecules*, **33**, 7378 (2000)
- [12] F.R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1289 (1968)
- [13] D. Liu, A.B. Padais, H.K. Hall, *Macromolecules*, **28**, 622 (1995)
- [14] G. Schmidt-Naake, M. Drache, C. H. Han, A. Koch, *6th International Workshop on Polymer Reaction Engineering, Dechema Monographs*, **134** 599 (1998)
- [15] R. P. N. Veregin, M. K. Georges, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromolecules*, **26** 5316 (1993)
- [16] G. Moad, E. Rizzardo, D. H. Solomon, *Tetrahedron Letters*, **22** 1165 (1981)
- [17] D. Greszta, K. Matyjaszewski, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **35**, 1857 (1997)
- [18] M.K. Georges, R.P.N. Veregin, P.M. Kazmaier, G.K. Hamer, M. Saban, *Macromolecules*, **27**, 7228 (1994)
- [19] H. Fischer, S. Marque, C. Le Mercier, P. Tordo, *Macromolecules*, **33**, 4403 (2000)
- [20] R. P. N. Veregin, P. G. Odell, L. M. Michalak, M. K. Geprges, *Macromolecules*, **29**, 2746 (1996)
- [21] R. P. N. Veregin, M. K. Georges, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromolecules*, **28**, 4391 (1995)
- [22] S.A.F. Bon, G. Chambard, A.L. German, *Macromolecules*, **32**, 8269 (1999)
- [23] D. Greszta, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **98**, 73 (1995)
- [24] N.A. Listigovers, M.K. Georges, P.G. Odell, B. Keoshkerian, *Macromolecules*, **29**, 8992 (1996)
- [25] K. Ohno, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Macromolecules*, **30**, 2503 (1997)
- [26] Burguiere, Dourges, Charleux, Vairon *Macromolecules*, **32**, 3883 (1999)
- [27] A. Goto, T. Fukuda, *Macromolecules*, **32**, 618 (1999)
- [28] C. H. Han, M. Drache, G. Schmidt-Naake, *Angew. Makromol. Chem.*, **264**, 73 (1999)
- [29] S. Grimaldi, J.P. Finet, F. Le Moigne, A. Zeghdaoui, P. Tordo, D. Benoit, M. Fountanille, Y. Gnanou, *Macromolecules*, **33**, 1141 (2000)

- [30] D. Benoit, S. Grimaldi, J.P. Finet, P. Tordo, M. Fontanille, Y. Gnanou, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **38**, 729 (1997)
- [31] D. Benoit, S. Grimaldi, S. Robin, J.P. Finet, P. Tordo, Y. Gnanou, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 5929 (2000)
- [32] S. Grimaldi, J.P. Finet, A. Zeghdaoui, P. Tordo, D. Benoit, Y. Gnanou, M. Fontanille, P. Nicol, J.F. Pierson, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **38**, 651 (1997)
- [33] D. Benoit, V. Chaplinski, R. Braslau, C.J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3904 (1999)
- [34] S. Marque, C. Le Mercier, P. Tordo, H. Fischer, *Macromolecules*, **33**, 4403 (2000)
- [35] D. Benoit, E. Harth, P. Fox, R.M. Waymuth, C.J. Hawker, *Macromolecules*, **33**, 363 (2000)
- [36] C.J. Hawker, G.G. Barclay, A. Orellana, J. Dao, W. Devonport, *Macromolecules*, **29**, 5245 (1996)
- [37] T.J. Conolly, M. Baldovf, N. Mohtat, J.C. Scanio, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 4919 (1996)
- [38] S. Kobatake, H. J. Harwood, R. P. Quirk, D. B. Priddy, *J Polym Sci, Part A, Polym Chem*, **36**, 2555 (1998)
- [39] W. Devenport, L. Michalak, E. Malmström, M. Mate, B.Kurdi, C.J. Hawker, G.G. Barclay, R. Sinta, *Macromolecules*, **30**, 1929 (1997)
- [40] I. Li, B.A. Howell, K. Matyjaszewski, T. Shigemoto, P.B. Smith, D.B. Priddy, *Macromolecules*, **28**, 6692 (1995)
- [41] S. O. Hammouch, J. M. Catala, *Macromol. Rapid Commun.*, **17**, 683 (1996)
- [42] J.P.A. Heuts, R.G. Gilbert, I. Maxwell, *Macromolecules*, **30**, 726 (1997)
- [43] D. Bergbreiter, B. Walchuk, *Macromolecules*, **31**, 6380 (1998)
- [44] J. Dao, D. Benoit, C. J. Hawker, *J Polym Sci, Part A, Polym Chem*, **36**, 2161 (1998)
- [45] T.J. Connolly, J.C. Scaiano, *Tetrahedron Letters*, **38**, 1133 (1997)
- [46] E. Malmström, R.D. Miller, C.J. Hawker, *Tetrahedron*, **53**, 15225 (1997)
- [47] H.-G. Elias, Eigenschaften von Polymeren, Band 2, Hüthig & Wepf Verlag Basel, 6. Auflage (1999)
- [48] B. Keoshkerian, P.J. MacLeod, M.K. Georges, *Macromolecules*, **34**, 3594 (2001)
- [49] F. Cunningham, K. Tortosa, J.A. Smith, *Macromol. Rapid, Commun.*, **22**, 957 (2001)
- [50] M. Rodlert, E. Harth, I. Rees, C.J. Hawker, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **38**, 4749 (2000)
- [51] M. Baumann, G. Schmidt-Naake, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 2727 (2001)
- [52] S. Butz, H. Baethge, G. Schmidt-Naake, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **270**, 42 (1999)
- [53] S. Butz, H. Baethge, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 2143 (2000)
- [54] H. Baethge, S. Butz, C.H. Han, G. Schmidt-Naake, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **267**, 52 (1999)
- [55] Y. Gnanou, S. Robin, O. Guerret, J.L. Couturier, *Polym. Prep.*, **41**, 1352 (2000)
- [56] S. Robin, O. Guerret, J.L. Couturier, Y. Gnanou, *Macromolecules*, **35**, 2481 (2002)

- [57] S. Robin, O. Guerret, J.L. Couturier, R. Pirri, Y. Gnanou, *Macromolecules*, **35**, 3844 (2002)
- [58] D. Benoit, E. Hart, P. Fox, R.M. Waymouth, C.J. Hawker, *Macromolecules*, **33**, 363 (2000)
- [59] D. Benoit, V. Chaplinski, R. Braslau, C.J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3904 (1999)
- [60] Y.K. Chong, F. Ercole, G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang, *Macromolecules*, **32**, 6896 (1999)
- [61] P.L. Desmazes, J.F. Lutz, F. Chauvin, R. Severac, B. Boutevin, *Macromolecules*, **34**, 8866 (2001)
- [62] C. Granel, P. Dubois, R. Jerome, P. Teyssie, *Macromolecules*, **29**, 8576 (1996)
- [63] Y. Kotani, M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules*, **29**, 6979 (1996)
- [64] H. Uegaki, Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules*, **31**, 6756 (1998)
- [65] D. A. Shipp, J.L. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **31**, 8005 (1998)
- [66] X.S. Wang, N. Luo, S.K. Ying, *Polymer*, **40**, 4157 (1999)
- [67] J. Xia, X. Zhang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **32**, 3531 (1999)
- [68] A. Muehlebach, S.G. Gaynor, K. Matyjaszewski *Macromolecules*, **31**, 6046 (1998)
- [69] K. Matyjaszewski, D.A. Shipp, J. Qiu, S.G. Gaynor, *Macromolecules*, **33**, 2296 (2000)
- [70] K.A. Davis, K. Matyjaszewski, *Advances in Polymer Science*, **159**, 9 (2002)
- [71] D. Benoit, s. Grimaldi, S. Robin, J.P. Finet, P. Tordo, Y. Gnanou, *J. AM. Chem. Soc.*, **122**, 5929 (2000)
- [72] K. Matyjaszewski, D.A. Shipp, J.L. Wang, T. Grimaud, T.E. Patten *Macromolecules*, **31**, 6836 (1998)
- [73] C. Taube, *Promotionsarbeit*, TU-Clausthal (2001)
- [74] Y. Zhu, B.A. Howell, P.D. Priddy, *Polym. Prep.*, **73**, 97 (1997)
- [75] K.A. Davis, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **33**, 4039 (2000)
- [76] K.A. Davis, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **34**, 2101 (2001)
- [77] K. Matyjaszewski, Y. Nakagawa, C.B. Jasieczek, *Macromolecules*, **31**, 1535 (2001)
- [78] K.A. Davis, K. Matyjaszewski, *Advances in Polymer Science*, **159**, 10 (2002)
- [79] K. Tajima, G. Ogawa, T. Aida, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **38**, 4821 (2000)
- [80] C. Burguiere, S. Pascual, C. Bui, J.P. Vairon, B. Charleux, *Macromolecules*, **34**, 4439 (2001)
- [81] J. Qiu, B. Charleux, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 2083 (2001)
- [82] C. Farcet, M. Lansalot, R. Pirri, J.P. Vairon, B. Charleux, *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 921 (2000)
- [83] S.G. Roose, A. H. E. Müller, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **32**, 8331 (1999)
- [84] A.V. Dobrynin, I.Y. Erukhimovich, *Macromolecules*, **26**, 276 (1993)
- [85] K.A. Davis, K. Matyjaszewski, *Advances in Polymer Science*, **159**, 107 (2002)
- [86] A. Desai, N. Atkinson, F. Rivera, W. Devonport, I. Rees, S.E. Branz, C.J. Hawker, *Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **38**, 1033 (2000)

- [87] K.A. Davis, B. Charleux, K. Matyjaszewski, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **38**, 2274 (2000)
- [88] M.J. Monteiro, J. de Barbeyrac, *Macromolecules*, **34**, 4416 (2001)
- [89] M.J. Monteiro, M. Sjöberg, J. van der Vlist, C.M. Göttgens, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **38**, 4206 (2000)
- [90] S.C. Farmer, T.E. Patten, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **40**, 555 (2002)
- [91] C. Farcet, M. Lansalot, R. Pirri, J. P. Vairon, B. Charleux, *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 921 (2000)
- [92] U. Tunca, B. Karliga, S. Ertekin, A.L. Ugur, O. Sirkecioglu, G. Hizal, *Polymer*, **42**, 8489, (2001)
- [93] H.G. Börner, K. Beers, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **34**, 4375 (2001)
- [94] G. Cheng, A. Böker, M. Zhang, G. Krausch, A.H.E. Müller, *Macromolecules*, **34**, 6883 (2001)
- [95] B. Msar, M. Janata, P. Vlec, P. Policka, L. Toman, *Macromol. Symp.*, **183**, 139 (2002)
- [96] Z. Li, Q. Du, Y. Yang, M. Lin, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 2314 (2001)
- [97] S. Robin, O. Guerret, J.L. Couturier, R. Pirri, Y. Gnanou, *Macromolecules*, **35**, 3844 (2002)
- [98] F. Schön, M. Hartenstein, A.H.E. Müller, *Macromolecules*, **34**, 5394 (2001)
- [99] J. Chiefari, J. Jeffery, R.T.A. Mayadunne, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules*, **32**, 7700 (1999)
- [100] D. Wang, Z. Wu, *Macromolecules*, **31**, 6727 (1998)
- [101] G. Moad, D.H. Solomon, *The Chemistry of Free Radical Polymerization*, 1. Auflage, Elsevier Science Ltd, Oxford **1995**
- [102] E. Harth, C.J. Hawker, *Macromolecules*, **34**, 3856 (2001)
- [103] C.J. Hawker, *Angew. Chem.*, **107**, 1623 (1995)
- [104] M. Gyor, T. Kitayama, N. Fujimoto, T. Nishiura, K. Hatada, *Polym. Bull.*, **32**, 155 (1994)
- [105] Y.X. Peng, H.S. Dai, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, **34**, 1285 (1997)
- [106] J.M. DeSimone, A.M. Hellstern, E.J. Siochi, D.S. Smith, T.C. Ward, P.M. Gallagher, V.J. Krukonis, J.E. McGrath, *Makromol. Chem., Macromol Symp.*, **32**, 21 (1990)
- [107] V. Coessens, Y. Nakagawa, K. Matyjaszewski, *Polym. Bull.*, **40**, 135 (1998)
- [108] C.P. R. Nair, P. Chaumont, D.J. Charnot, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, **33**, 2773 (1995)
- [109] T.P. Davis, D.M. Haddleton, N.S. Richards, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Phys.*, **34**, 243 (1994)
- [110] S. Butz, *Promotionsarbeit*, TU-Clausthal (1999) 86
- [111] M. Fernandez-Garcia, M. Fernandez-Sanz, E. Lopez Madruga, C. Fernandez-Monreal, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 199 (1999)
- [112] C. Taube, *Promotionsarbeit*, TU-Clausthal (2001) 134
- [113] S. Beuermann, PLP- k_p -Übersicht, (2000)
- [114] G. Kaszas, T. Földes-Bereznich, F. Tüdös; *Eur. Polym. J.* **20**, 395 (1984)
- [115] T. Fukuda, Y.D. Ma, H. Inagaki, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **8**, 495 (1987)
- [116] J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymerhandbook*, 3. Auflage, John Wiley & Sons (1989)

- [119] Liu, Yue-Jin; Tropp, Burton E.; Engel, Robert, *Can.J.Chem.*, **1993**, 71, 206
- [120] Mohammadpoor-Baltork; Tangestaninejad; Aliyan, *Synthetic Communications.*, **2000**, 30, 2365
- [121] Sokovishina; Perekalin; *J.Org.Chem.USSR (Engl. Transl.)*,**1974**, 10, 729
- [122] M. Baumann, G. Schmidt-Naake, *Macromol. Chem. Phy.*, **201**, 2751 (2000)
- [123] E.L. Madruga, J. S. Roman, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **12**, 319 (1991)
- [124] H.Baethge, *Promotionsarbeit*, TU-Clausthal (1999)
- [125] E. G. Janzen, A.L. Wilcox, V. Manoharan, *J.Org.Chem.*; **1993**, 58, 3598
- [126] Junk, Steven John; Moore, Jane Ann; Gandour, *J.Org.Chem.*; **1983**, 48, 1116
- [127] F.W. Swamer, C.R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1352 (1950)
- [128] J. Roovers, *Ad. in Polym. Sci.*, **143**, 168 (1999)
- [129] H.G. Elias, *Makromoleküle*, Band 1, WILEY-VCH (1999)
- [130] Privatmitteilung Dr. Drache

7 Anhang

7.1 Synthese von funktionalisierten Copolymeren mit GMA und HEMA

Gesamtmonomerkonzentration: 4 mol/ L
 Polymerisationstemperatur: 60 °C
 Lösungsmittel: Dioxan

Versuch	Monomere	[AIBN] [mmol/ L]	Ansatz [mol%]	Polymer [mol%]	T _g [°C]	M _n [g/mol]	PD
KB 443	S/GMA	10	90/10	83/17	92	37500	1,6
KB 462	S/GMA	30	80/20	69/31	77	13800	1,8
KB 469	S/HEMA	10	90/10	82/18	89	35800	1,6
KB 448	S/HEMA	30	80/20	66/34	77	13700	1,9
KB 451	BuA/GMA	30	80/20	67/33	-18	32000	2,0
KB 452	BuA/HEMA	30	90/10	77/23	-24	37800	1,6

7.2 BPO/TEMPO kontrollierte radikalische Polymerisation von S/GMA

S/GMA 90/10 125°C BPO: 10 mmol/L TEMPO: 13 mmol/L	Versuch	Zeit [min]	Umsatz [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
	1	15	-----	-----	-----	
	2	60	0,1	3000	3600	1,19
	3	120	16,4	14100	17500	1,24
	4	180	31,7	25200	30500	1,21
	5	240	43,4	34100	42000	1,23
	6	300	51,6	41100	51400	1,25

S/GMA 90/10 125°C BPO: 10 mmol/L TEMPO: 13 mmol/L	Versuch	Zeit [min]	Umsatz [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
	1	15	-----	-----		
	2	60	0,5	3700	4300	1,17
	3	120	13,4	11800	14800	1,25
	4	180	28,1	24800	30000	1,21
	5	240	40,1	35700	44300	1,24
	6	300	47,3	43300	54600	1,26

S/GMA 70/30 125°C BPO: 10 mmol/L TEMPO: 13 mmol/L	Versuch	Zeit [min]	Umsatz [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
	1	80	1,9	4000	4800	1,19
	2	140	11,1	9300	11500	1,24
	3	200	22,3	18600	23100	1,24
	4	260	33,3	25100	32400	1,29
	5	320	40,3	28800	38900	1,35

S/GMA 60/40 125°C BPO: 10 mmol/L TEMPO: 13 mmol/L	Versuch	Zeit [min]	Umsatz [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
	1	300	0,12	23800	50700	2,13
	2	465	0,12	23700	52400	2,21

S/GMA 60/40 125°C BPO: 10 mmol/L TEMPO: 13 mmol/L DCP: 5 mmol/L	Versuch	Zeit [min]	Umsatz [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
	1	60	9,7	9800	13300	1,36
	2	90	31,8	24000	32900	1,37
	3	120	45,9	32400	45000	1,39
	4	150	56,1	41000	55800	1,36
	5	180	64,3	43000	60700	1,41

S/GMA 50/50 125°C BPO: 10 mmol/L TEMPO: 13 mmol/L DCP: 5 mmol/L	Versuch	Zeit [min]	Umsatz [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
	1	60	--	4700	5600	1,2
	2	120	--	16400	23300	1,42
	3	180	--	31300	46600	1,49
	4	210	52,4	34400	52300	1,52
	5	240	54,9	36700	56500	1,54
	6	300	59,5	37700	59200	1,57

S/GMA 40/60 125°C BPO: 10 mmol/L TEMPO: 13 mmol/L DCP: 5 mmol/L	Versuch	Zeit [min]	Umsatz [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
	1	60	0,7	4400	5100	1,16
	2	150	3,8	6400	11100	1,73
	3	195	7,4	6900	9800	1,33
	4	225	11,0	8500	11800	1,39
	5	255	14,6	10100	15200	1,5
	6	285	21,4	12300	22000	1,79

S/GMA 30/70 125°C BPO: 10 mmol/L TEMPO: 13 mmol/L DCP: 5 mmol/L	Versuch	Zeit [min]	Umsatz [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
	1	60	1,3	4600	5600	1,21
	2	120	5,8	7500	11100	1,48
	3	180	10,1	10900	19400	1,78
	4	240	15,6	14000	29800	2,13
	5	300	19,3	14800	33400	2,26

Ansatz	Probe	GMA-Anteil im Feed	GMA-Anteil im Polymer
90/10	2	10 mol%	21,5 mol%
80/20	2	20 mol%	30,4 mol%
60/40	1	40 mol%	45,6 mol%
50/50	1	50 mol%	52,5 mol%
40/60	2	60 mol%	58,3 mol%
30/70	2	70 mol%	69,3 mol%

7.3 Alkoxyamin-initiierte Styrolpolymerisation

KB 132 120°C 27 mmol/L [I] KB 116 B-AA-T	Versuch	Zeit [min]	Umsatz [%]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PD
	132/1	120	12,1	5500	7800	1,41
	132/2	180	16,5	6300	8800	1,40
	132/3	240	22,5	7800	10400	1,34
	132/4	300	27,1	9100	12200	1,32
	132/5	338	29,1	-	12500	1,30

KB 136 120°C 27 mmol/L [I] KB 115 A-AA-T	Versuch	Zeit [min]	Umsatz [%]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PD
	136/1	66	10,2	6800	9500	1,39
	136/2	120	19,1	9400	13100	1,38
	136/3	184	27,2	12900	17100	1,33
	136/4	254	32,9	16600	21100	1,26
	136/5	308	40,5	18700	23300	1,24

KB 139 120°C 27 mmol/L [I] KB 126 C-OH-T	Versuch	Zeit [min]	Umsatz [%]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PD
	139/1	80	0,8	3400	3800	1,12
	139/2	165	7,5	4200	5000	1,19
	139/3	300	15,5	6700	8000	1,19
	139/4	360	19,9	7500	9100	1,21

7.4 Bestimmung der Disproportionierungskonstante k_{dis}

BuMA	AA-TEMPO [mol/L]	130°C		Initiator 116		Reaktor
		Pn (aus Umsatz)	Pn (aus $^1\text{H-NMR}$)	M_n [g/mol]	$1/[T]$ [L/mol]	
KB 149	0,0002	62,5	-	7800	5000	
KB 150	0,002	8,5	12,6	1900	500	
KB 151	0,0008	19,0	20,1	2900	1250	
KB 152	0,005	4,3	-	-	200	
KB 181	0,00033	44,0	48,1	6900	3030	
KB 182	0,00025	53,1	58,8	8500	4000	
KB 183	0,001	18,0	-	-	1000	

BuMA	OH-TEMPO 120°C	Initiator KB180		Ampulle
	[mol/L]	Pn (aus ¹ H-NMR)	1/[T] [L/mol]	
KB 290	0,00033	17,9	3000	
KB 291	0,0005	14,1	2000	
KB 292	0,0008	14,1	1250	
KB 293	0,002	11,7	500	

BuMA	OH-TEMPO 140°C	Initiator KB180		Ampulle
	[mol/L]	Pn (aus ¹ H-NMR)	1/[T] [L/mol]	
KB 296	0,00025	34,1	4000	
KB 297	0,00033	29,8	3000	
KB 299	0,0008	27,2	1250	
KB 300	0,002	18,8	500	

BuMA	OH-TEMPO 150°C	Initiator KB180		Ampulle
	[mol/L]	Pn (aus ¹ H-NMR)	1/[T] [L/mol]	
KB 305	0,0005	46,2	2000	
KB 306	0,0008	37,6	1250	
KB 307	0,005	20,4	200	

MMA	OH-TEMPO	Initiator KB 180		130°C	Ampulle
	[mol/L]	Pn (aus Umsatz)	Pn (aus ¹ H-NMR)	M _n [g/mol]	1/[T] [L/mol]
KB 192	0,00025	34,1	41,7	3600	4000
KB 193	0,00033	27,3	34,7	3000	3030
KB 194	0,0005	48,8	21,6	1900	2000
KB 195	0,0008	10,2	15,6	-	1250
KB 196	0,002	9,9	11,8	-	500
KB 197	0,005	4,6	-	-	200

MMA	AA-TEMPO	130°C	Initiator KB 185		Ampulle
	[mol/L]	Pn (aus Umsatz)	Pn (aus ¹ H-NMR)	M _n [g/mol]	1/[T] [L/mol]
KB 206	0,00025	26,5	31,2	-	4000
KB 207	0,00033	16,9	22,5	-	3030
KB 208	0,0005	13,6	19,2	-	2000
KB 209	0,0008	8,9	22,1	-	1250
KB 210	0,002	6,5	20,5	-	500
KB 211	0,005	-	17,4	-	200

MMA	TEMPO	130°C	Initiator KB 185		Ampulle
	[mol/L]	Pn (aus Umsatz)	Pn (aus ¹ H-NMR)	M _n [g/mol]	1/[T] [L/mol]
KB 249	0,00025	-	-	8500	4000
KB 250	0,00033	28,5	41,8	5700	3030
KB 251	0,0005	25,7	21,6	3600	2000
KB 252	0,0008	18,2	16,5	-	1250
KB 253	0,002	12,5	13,2	-	500
KB 254	0,005	9,8	-	-	200

MMA	TEMPO	Initiator KB 326	Ampulle
KB 514-120 °C	1/[T] [L/mol]	Pn (aus EL)	Pn (aus GPC)
1	188	3,2	-
2	527	5,3	-
3	830	4,6	-
4	1147	5,6	-
KB 506-130 °C	1/[T] [L/mol]	Pn (aus EL)	Pn (aus GPC)
1	202	5,8	5,0
2	549	6,5	6,7
3	9630	9,9	9,3
4	1258	10,4	9,0
5	2680	16,0	14,0
KB 522-140 °C	1/[T] [L/mol]	Pn (aus EL)	Pn (aus GPC)
1	186	5,4	0,7
2	429	8,7	2,0
3	907	-	-
4	1258	16,2	9,8
5	2889	26,7	14,2
KB 530	1/[T] [L/mol]	Pn (aus EL)	Pn (aus GPC)
1	159	7,7	3,4
2	443	19,1	10,6
3	830	23,8	15,2
4	1083	27,1	16,6

7.5 Synthese von endfunktionlierten Polystyrolen

Reaktionstemperatur: 130°C
 [MI, PS-OH-T]: 5 mmol/ L
 Reaktionszeit: 13 h
 N-Oxyl: OH-TEMPO

Methacrylat	Versuch KB	[T] [mol/L]	MI	Produkt	¹ H-NMR	EL
			M _n [g/mol]	M _n [g/mol]	ME ¹⁾	ME
GMA	320/1	0,005	3200	5400	4	4
	320/2	0,002	3200	5700	5	6
	320/3	0,001	3200	6000	8	9
	320/4	0,0005	3200	6400	11	13
	339	0,005	9600	12100	11	13
	368	0,005	24700	20100	-	2
	449	0,002	89900	73800	-	95
	483/1	0,005	3200	3300	-	3
	483/2	0,005	3200	3100	-	4
	464	0,002	13000	13500	-	7
	563/1	0,0008	18000	17500		7
	563/2	0,0008	11000	11100		8
	581	0,004	9700	9700		9
HM	325	0,005	3200	6000	5	4
	340	0,005	9600	12100	4	8
	369	0,005	11200	8900	-	5
HEMA	371	0,005	11200	8800	-	5
	450	0,002	89900	81700	-	71
	484/1	0,005	3200	3800	-	3
	484/2	0,005	3200	3400	-	3
	565	0,002	13000	13200	-	7
MASCI	334/1	0,005	3200	7300	14	-
	334/2	0,002	3200	7700	13	-
	334/3	0,001	3200	8700	26	-
	334/4	0,0005	3200	10600	67	-
	347	0,005	9600	8800	14	15
EDMA	335/1	0,005	3200	6100	5	6
	335/2	0,002	3200	6400	6	6
	335/3	0,001	3200	7200	10	11
	335/4	0,0005	3200	8800	18	19

Angelagerte Einheiten

7.6 Synthese von endfunktionalisierten PS-*b*-P(S-*co*-BuA)

*Suspensionspolymerisation zur Synthese von PS-*b*-P(S-*co*-BuA)*

Reaktionstemperatur: 125 C
 [Makroinitiator]: 10 mmol/L WEBI 30
 [DCP]: 5 mmol/L

Versuch KB	t [min]	Monomer	Verhältnis [mol%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]
WEBI 30	-	S	-	33500	39100
345	150	S/BuA	70/30	71000	107000
352	120	S/BuA	30/70	63500	105100
384	120	S/BuA	20/80	79100	145100
393	92	S/BuA	50/50	75000	116600
394	105	S/BuA	30/70	70000	107500
401	92	S/BuA	30/70	72000	115500
423	85	S/BuA	30/70	63700	120200
CT 220	158	S/BuA	50/50	64300	93600

Kettenverlängerungsversuch von CT 168 mit Styrol

KB 327 135°C CT168: 4 mmol/L Substanz	Versuch	Zeit [min]	Umsatz [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
	1	20	7,5	99000	169200	1,7
	2	40	10,9	105500	182100	1,7
	3	60	9,5	108800	188000	1,7
	4	80	16,8	112100	193400	1,7
	5	100	22,6	110200	196800	1,8

*Funktionalisierung von PS-*b*-P(S-*co*-BuA)*

Reaktionstemperatur: 130°C
 [Makroinitiator]: 5 mmol/ L
 Reaktionszeit: 13 h

Versuch KB	Polymer KB	M _n [g/mol]	Methacrylat	[N-Oxyl] [mol/L]	M _n [g/mol]
374	345	71000	GM	0,005	53700
375		71000	HM	0,005	73800
391	CT 220	64300	GM	0,0005	62500
383	CT 220	64300	HM	0,005	65000
397	393	75000	GM	0,0005	69400
392	CT 220	64300	HEMA	0,0005	59400
424	393	75000	GM	0,002	69300
398	393	75000	HEMA	0,0005	58600
425	393	75000	HEMA	0,002	67800
379	352	63500	GM	0,005	77700
380	352	63500	HEMA	0,005	74800

Versuch KB	Polymer KB	M _n [g/mol]	Methacrylat	[N-Oxyl] [mol/L]	M _n [g/mol]
399	394	70000	GM	0,0005	69500
400	394	70000	HEMA	0,0005	vernetzt
549	423	63700	GM	0,0005	76100
550	423	63700	HEMA	0,0005	73300
404	423	63700	GM	0,002	70500
403	423	63700	HEMA	0,002	74000
551	423	63700	GM	0,002	77000
552	423	63700	HEMA	0,002	74000
385	384	65000	GM	0,005	80500
386	384	65000	HM	0,005	84400

7.7 Kupplung von endfunktionalisierten PS

Versuch KB	E ²⁾ KB	A ³⁾ KB	E:A	[E] mmol/L	Kat.	[Kat] [mmol/L]	T [°C]	t [h]	L ¹⁾	M _n [g/mol]	PD
364	339	340	1:1	5	BiCl ₃	6	R	2,5	D		
365	339	340	1:1	1	BiCl ₃	6	R	5	Cl	11700	1,2
370	339	340	1:1	5	BiCl ₃	6	130	4	D	12300	1,2
376	368	371	1:1	10	BiCl ₃	10	150	72	D	13900	1,5
351/1	339	340	1:1	2,5	Et ₃ N	2,5	RT	17	Cl	12600	1,2
351/2	339	340	1:1	2,5	Et ₃ N	2,5	RT	17	Cl	12300	1,2
362	339	340	1:3	0,8	KOH	2,4	80	1	D	12400	1,2
377	368	371	1:1	10	KOH	35	80	72	THF	18000	1,5
342	339	340	1:1	2	BF ₃	6	R	24	Cl	17000	4,8
343	339	340	1:1	2	BF ₃	6	R	24	Cl	14600	4,1
344	339	340	1:1	10	BF ₃	6	R	24	Cl	19000	4
341	339	340	1:1	5	NaH	50	RT	6	THF	17800	1,7
373	368	371	1:1	5	NaH	50	RT	72	THF	13500	2,8
350/1	339	340	1:1	2,5	NaH	25	RT	17	THF	19900	5,5
366	339	340	1:3	0,5	NaH	0,75	R	24	D	47900	2,3
466	459	460	1:1	0,7	NaH	14	R	120	THF	83600	2,3
546	459	460	1:1	7	BF ₃	9	60	120	Cl	67900	3,4

¹⁾Lösungsmittel

D = Dioxan

Cl = Dichlormethan

²⁾Epoxid

³⁾Alkohol

R = Rückfluss

RT = Raumtemperatur

Berechnete Molmassen und Massenanteile

Versuch KB	ma% Edukt	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
342	71	128800	257200	2
343	60	118300	153900	1,3
344	64	122000	190000	1,6
341	78	47600	57400	1,2
350/1	59	70900	93800	1,3
366	46	148400	219000	1,5
466	84	448600	671300	1,5
546	55	596000	874000	1,5

7.8 Kupplung von endfunktionalisierten PS-*b*-P(S-*co*-BuA)

Versuch KB	E ²⁾ KB	A ³⁾ KB	E:A	[E] mmol/L	Kat.	[Kat] [mmol/L]	T [°C]	t [h]	L ¹⁾	M _n [g/mol]	PD
378	374	375	1:1	2,5	NaH	50	RT	48	THF	74400	2,1
395	374	375	1:1	2,5	NaH	50	RT	82	THF	57600	2,0
402	397	398	1:1	2,5	NaH	50	R	12	THF	vernetzt	-
406	397	398	1:1	2,5	NaH	50	RT	88	THF	40400	4,7
407	397	398	1:1	2,5	NaH	50	40	10	THF	62400	2,8
414/1	404	403	1:1	2,5	NaH	50	R	1	D	vernetzt	-
414/2	404	403	1:1	2,5	NaH	50	R	2	D	vernetzt	-
414/3	404	403	1:1	2,5	NaH	50	R	3	D	vernetzt	-
433	404	403	1:1	0,25	NaH	5	50	96	THF	64400	2,7
434	424	425	1:1	0,25	NaH	5	50	96	THF	70300	3,5
418	-	403	-	0,25	NaH	5	R	5,5	D	vernetzt	-
420	-	403	-	0,25	NaH	-	R	5,5	D	70800	1,6
421	404	-	-	0,25	NaH	5	R	3,5	D	vernetzt	-
442	384	-	-	0,25	NaH	5	R	5,5	D	vernetzt	-
457	397	398	1:1	0,25	BF ₃	5	RT	120	Cl	74700	4,4
556	549	550	1:1	0,25	BF ₃	5	RT	120	Cl	76700	3,6
556/1	549	550	1:1	0,25	BF ₃	5	70	120	Cl	74100	3,7
557	551	552	1:1	0,25	BF ₃	5	RT	120	Cl	79200	3,0

¹⁾Lösungsmittel

D = Dioxan

Cl = Dichlormethan

²⁾Epoxid³⁾Alkohol

R = Rückfluss

RT = Raumtemperatur

Berechnete Molmassen und Massenanteile

Versuch KB	ma% Edukt	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
457	55	596000	874000	1,5
556	70	831100	1046700	1,3
556/1	69	908100	1110200	1,2
557	75	783700	982100	1,3

7.9 Kupplung zu Kammpolymeren

Versuch KB	HK ²⁾ KB	SK ³⁾ KB	HK:SK	[HK] mmol/L	Kat.	[Kat] [mmol/L]	T [°C]	t [h]	L ¹⁾	M _n [g/mol]	PD
485	443	484/2	1:5	3	NaH	80	RT	120	THF	10600	2,1
492	443	484/2	1:5	3	NaH	80	80	4	THF	9500	2,1
468	462	465	1:10	1	NaH	100	RT	120	THF	17300	2,2
480	462	465	1:10	1	NaH	100	50	48	THF		
486	443	484/2	1:5	1,5	BF ₃	102	RT	120	Cl	vernetzt	-
496	443	484/2	1:5	1,5	BF ₃	54	80	4	Cl	vernetzt	-
499	443	484/2	1:5	1,5	BF ₃	10	80	4	Cl	vernetzt	-
489	462	465	1:5	0,34	BF ₃	28	80	2	Cl	vernetzt	-
559	462	539	1:5	1,5	BF ₃	7,5	70	120	Cl	21200	3,0
487	448	483/2	1:6	2	NaH	100	RT	120	THF	4700	1,4
491	448	483/2	1:6	2	NaH	100	80	4	THF	9900	2,6
472	469	464	1:10	1	NaH	170	RT	120	THF	14300	1,9
490	469	464	1:4	0,35	BF ₃	2,7	80	4	Cl	27100	4,1
497	469	464	1:4	0,35	BF ₃	2,7	80	12	Cl	27900	3,6
503	469	464	1:4	0,35	BF ₃	2,7	80	72	Cl	25900	6,4
558	448	538	1:5	0,35	BF ₃	2,7	70	120	Cl	26800	2,3
560/1	448	538	1:30	-	BF ₃	10	70	120	Cl	20700	3,6
560/2	558	-	-	-	BF ₃	2,7	70	120	Cl	29100	2,2
565/1	452	563/1	1:20	0,2	BF ₃	4	70	120	Cl	26000	3,1
565/2	452	563/2	1:15	0,15	BF ₃	4	70	120	Cl	22100	3,3
580/1	452	581	1:10	0,5	BF ₃	4	RT	120	Cl	27000	2,8
580/2	452	581	1:50	0,15	BF ₃	8	RT	120	Cl	24500	2,6

¹⁾Lösungsmittel

D = Dioxan

Cl = Dichlormethan

²⁾Hauptketten³⁾Seitenketten

R = Rückfluss

RT = Raumtemperatur

Berechnete Molmassen und Massenanteile

Versuch KB	ma% Edukt	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
KB 490	39	86500	181650	2,1
KB 497	37	83500	150300	1,8
KB 503	36	106000	233200	2,2
KB 558	36	203000	203000	1,0
KB 559	42	71000	113600	1,6
KB 565/1	56	98000	166600	1,7
KB 565/2	48	81000	121500	1,5
KB 560/1	77	85600	179800	2,1
KB 560/2	1	231000	254100	1,1
KB580/1	33	68700	96200	1,4
KB580/2	36	63000	88200	1,4

7.10 Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
A-AA-T	1-(4-Acetamino-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy)-2-benzoyloxy-1-phenylethan
4-AA-TEMPO	4-Acetamino-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin- <i>N</i> -oxyl
Ac ₂ O	Acetanhydrid
AIBN	2,2'-Azo-bis-isobutyronitril
AcOH	Essigsäure
AFM	Atomic Force Microscopy
AN	Acrylnitril
A-OH-T	2-Benzoyloxy-1-(4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy)-1-phenylethan
A-T	2-Benzoyloxy-1-phenyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy)ethan
ATRP	Atom Transfer Radikal Polymerisation
B-AA-T	1-(4-Acetamino-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy)-1-phenylethan
BF ₃ *Et ₂ O	Bortrifluorid-Etherat
BiCl ₃	Bismuttrichlorid
B-OH-T	1-(4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy)-1-phenylethan
BPO	Dibenzoylperoxid

bpy	2,2'-Bipyridin
B-T	1-Phenyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy)ethan
BuA	n-Butylacrylat
^t BuA	<i>tert</i> -Butylacrylat
BuMA	n-Butylmethacrylat
CH ₂ Cl ₂	Dichlormethan
DCP	Dicumylperoxid
C-OH-T	1-(1-Cyano-1-methylethoxy)-4-hydroxy-2,2,6,6,- tetramethylpiperidin
dNbpy	4,4'-Di-(5-nonyl)-2,2'-bipyridin
DHB	2,5-Dihydroxybenzoesäure
DBNO	Di- <i>tert</i> -butylnitroxid
DTBPO	Di- <i>tert</i> -butylperoxid
E_A	Aktivierungsenergie
EDMA	Ethylenglycoldimethacrylat
EE	Essigsäureethylester
EL	Elementaranalyse
ESR	Elektronen-Spin Resonanz
Et ₃ N	Triethylamin
f	Radikalausbeutefaktor
(g _{s,o})	Verzweigungsparameter
GMA	Glycidylmethacrylat
GPC	Gelpermeationschromatographie
HM	Methacrylsäure-3-hydroxypropylester
HEMA	Methacrylsäure-2-hydroxyethylester
HMTETA	N,N,N',N'', N''',N''''-Hexamethyltriethyltetraamin
¹ H-NMR	Protonen-Resonanz-Spektroskopie
HPLC	High Pressure Liquid Chromatographie
4-Hydroxy-TEMPO	4-Hydroxy-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin- <i>N</i> -oxyl
I	Initiator
<i>K</i>	Gleichgewichtskonstante
k_{act}	Geschwindigkeitskonstante für die Aktivierung

k_c	Geschwindigkeitskonstante der Kombination
k_d	Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation
k_i'	Geschwindigkeitskonstante für den Initiatorzerfall
k_{dis}	Geschwindigkeitskonstante für Disproportionierung
k_p	Wachstumsgeschwindigkeitskonstante
k_t	Abbruchgeschwindigkeitskonstante
KOH	Kaliumhydroxid
M	Monomer
m	Masse
ma%	Massenprozent
MALDI-Tof	Matrix-Assistent-Laser-Desorption-Ionisation Time of Flight
MASCl	Methacrylsäurechlorid
ME	Monomereinheiten
MI	Makroinitiator
MMA	Methylmethacrylat
M_n	zahlenmittlere Molmasse
mol%	Molprozent
M_w	gewichtsmittlere Molmasse
MW	Molmasse
N \cdot	N-Oxyl
n	Stoffmenge
N_{Br}	Armzahl pro Hauptkette
NaH	Natriumhydrid
NVP	N-Vinylpyrrolidon
P	Poly-
P \cdot	Polymerkette mit gesättigtem Kettenende
P \cdot	Polymerradikal
P $^=$	Polymerkette mit endständiger Doppelbindung
[P]	Polymerkonzentration
PD	Polydispersität
PE	Petrolether

Ph	Phenyl
P _n	Polymerisationsgrad
P-X	Alkoxyamin
P _n ·	Polymerkettenradikal
P _n -X	temporär terminierte Polymerspezies
R	Alkyl
r	Copolymerisationsparameter
RAFT	Reversibler Addition-Fragmentierung-Kettentransfer
r _i	Geschwindigkeit der thermischen Selbstinitiierung
r _p	Bruttoreaktionsgeschwindigkeit
RT	Raumtemperatur
r _w	Geschwindigkeit des Wachstums
RX	Alkylhalogenid
S	Styrol
SG 1	2,2,5,5-Tetramethyl-4-diethylphosphono-3-azahexan-3-oxyl
t	Reaktionszeit
T	Temperatur
Tab	Tabelle
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin- <i>N</i> -oxyl
T _g	Glassübergangstemperatur
THF	Tetrahydrofuran
TIPNO	2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-nitroxid (TIPNO)
t _{ind.}	Induktionszeit
4-VPy	4-Vinylpyridin
X	Umsatz